

aus 2 Mol. Natriumhydrat, 1 Mol. reiner Kalkerde (aus Marmor hergestellt) und 1 Mol. Natriumhyposulfit bei der Analyse des Guano, der Nitate, Pikrinsäure, des Nitroprussidnatrium und ähnlicher Verbindungen das geeignetste ist. BUFFLE verwendet ein schmiedeeisernes Verbrennungsrohr von 1,8 cm Durchmesser und 58 cm Länge. Die Stickstoff-Substanz wird mit 1,5 g einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und Holzkohle zusammengerieben. Dann werden 13 g des erwähnten Natronkalkgemisches und 21 g gepulvertes Natriumhyposulfit mit einander gemischt. Von diesem Gemisch bringt man 5 g in das hinterste Ende des Verbrennungsrohres, dann die Mischung mit der Stickstoffsubstanzen, hierauf den Rest des Natronkalk-Hyposulfitgemenges und endlich 18 g des gewöhnlichen Natronkalks. Bei der Verbrennung soll 10 cm vom vorderen Ende an die Erhitzung begonnen und langsam nach hinten fortgesetzt werden, bis die Gasentwicklung aufhört. Dann ist noch 10 Minuten dunkle Rothglut zu unterhalten. In ca. 45 Minuten ist die Operation beendet. Als Resultate werden folgende Zahlen angegeben: 13,86 (berechnet 13,86) Kaliumnitrat; 8,03 (ber. 8,23) Silbernitrat; circa 16,32 (ber. 16,47) Natriumnitrat, im Mittel von 5 Analysen; 17,91 (ber. 18,34) als Mittel von 6 Analysen Pikrinsäure. Die Verbrennung von Anilin ergab keine befriedigende Resultate. (Chem. News 42, S. 313. Chem. Centralblatt 1881, S. 86.) Man vergleiche auch unter *Ovum und Panis*.

Einen einfachen Apparat zum Ansammeln des Stickstoffs bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen beschreibt W. STÄDEL in Zeitschr. d. analyt. Chem. von FRESENIUS XIX, S. 452 u. f. und chem. Centralbl. 1881, S. 265. Ph. Centralh. 1881, S. 109. Chem. Ztg. 1881, S. 26.

Um die Gegenwart des Stickstoffs in einer Verbindung nachzuweisen, empfiehlt SPICA, die Substanz mit Aetzkali zu schmelzen und in der gelösten Schmelze die Reaction auf Cyan mittelst Berlinerblaubildung auszuführen. Ein Apparat zur Messung des Stickstoffs ohne Anwendung einer Quecksilberwanne hat PAUL JESERICH, Chem. Ztg. 1881, S. 397, beschrieben und mit Abbildung begleitet.

Bezüglich der Fehlerquellen in der VARRENTAPP'schen Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen macht MAKRIIS Mittheilungen Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 184, Heft 3, S. 371; Jahresber. über d. Fortschr. der Pharm. etc., Jahrg. 12, 1877, S. 251. Vergl. auch unter *Panis*.

Wenn man nach dem VARRENTAPP'schen Verfahren den Stickstoff in organischen Substanzen bestimmt, so ist es, wie MOHR in seinem Lehrb. d. Titrimethode auch angiebt, das Einleiten des Ammons in Salzsäure zu empfehlen, es durch Eindampfen als Salmiak zu sammeln und das Chlor mit Silbernitrat und Kaliumchromat (als Indicator) zu bestimmen. Ist nun, wie es häufig vorkommt, dieser Salmiak dunkelgefärbt, so versetzt man diesen mit einem Ueberschuss chlorfreier Natronlauge, dampft ein, glüht und löst die Schmelze, um sie zu filtriren. Auf diese Weise erlangt man, wie auch A. STROMEYER experimentirte, eine farblose Flüssigkeit, in welcher das Chlor durch Titriren leicht zu bestimmen ist. Man vergl. auch diese Stickstoffbestimmungsmethode unter *Ovum und Panis*.

Olea aetherea.

Die meisten flüchtigen Oele enthalten bekanntlich einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welchen man Camphén oder Terpén (Terben) genannt hat, welcher Körper sich weder durch einen besonderen Geruch oder Geschmack unterscheidet, noch die Eigenthümlichkeit eines ätherischen Oeles bedingt. Bei der directen Destillation eines ätherischen Oeles, z. B. des Citronenöles, geht dieser Kohlen-

wasserstoff (Citrén) zuerst über und kann daher leicht von dem die Eigenthümlichkeit des Citronenöles bedingenden und bei höherer Temperatur destillirenden Bestandtheile gesondert werden. Der Sauerstoff enthaltende Oelbestandtheil ist gewöhnlich der Theil, welcher den specifischen Charakter eines Oeles bedingt.

Die Fabrikanten ätherischer Oele haben sich daher seit einigen Jahren die Aufgabe gestellt, mehrere den Zwecken der Parfümerie und der Herstellung von Genussmitteln dienende ätherische Oele von dem werthlosen Terpenbestandtheile zu befreien und sie gleichsam in concentrirter Form in den Handel zu bringen. Carvol ist z. B. das vom Carvén (Terpén) befreite Kümmelöl. Diese concentrirten Oele sind nicht nur reiner und angenehmer im Geruch und Geschmack, klar und leichter löslich in verdünntem Weingeist, sie vertreten zugleich ein Mehrfaches des gewöhnlichen ätherischen Oeles. Man kann dieselben daher als

Olea aetherea concentrata unterscheiden. In den Preislisten findet man diese Oele als extrastarke, nicht trübende, patentirte, concentrirte, höchst-concentrirte Oele oder Essenzen notirt. (Pharm. Centralh. 1881, S. 223.)

Die Fabrikation dieser concentrirten Oele, welche meist als Patent-Oele angeboten werden, betreibt besonders die Firma HEINRICH HAENSEL zu Pirna a. d. Elbe. Man erkennt diese Oele theils an dem reineren Geruch, der Farblosigkeit und dem grösseren spec. Gewicht. Es liefert die genannte Firma z. B. Patent-Citronenöl zu 0,897, Patent-Pomeranzenöl zu 0,897, Patent-Wacholderöl zu 0,926 spec. Gew. Die Concentration entspricht durchschnittlich dem Doppelten der gewöhnlichen ätherischen Oele. Ausnahmen machen folgende Oele, deren Intensität durch Zahlen angegeben sind. Patent-Kümmelöl 2 $\frac{1}{2}$ -fach, Angelicaöl 30-fach, Bergamottöl 2 $\frac{1}{2}$ -fach, Kalmusöl 10-fach, Citronenöl 30-fach, Corianderöl 6-fach, Lavendelöl 2 $\frac{1}{2}$ -fach, Pomeranzenöl 30-fach, Thymianöl 5-fach, Wacholderöl 20-fach, d. h. wenn eine Vorschrift 30 Th. Citronenöl angiebt, so genügt zur Erzeugung desselben Effectes im Geruch und Geschmack nur 1 Th. des Patent-Citronenöles. In der pharmaceutischen Receptur sind diese Patent-Oele nur dann verwendbar, wenn der Arzt sie vorschreibt. Zu Pfefferminzkuchen, Pfefferminzwasser für Handverkaufszwecke ist es rathsam sich des Patent-Pfefferminzöles zu bedienen, denn Geschmack und Geruch dieser Mischungen sind reiner und angenehmer. HEINRICH HAENSEL sagt von seinen Patent-Oelen, dass sie sich auszeichnen 1) durch grössere Löslichkeit in Wasser, verdünntem Weingeist, 2) durch erhöhte Intensität, 3) durch ein wesentlich feineres Bouquet, 4) durch die Eigenschaft, sofort klare und klar bleibende spirituöse Genussmittel zu liefern, 5) durch die Verwendung behufs Erzeugung feinerer Parfüme.

Diese Oele erfordern dieselbe Sorgfalt und Vorsicht bezüglich der Aufbewahrung, also Schutz vor Luft und Tageslicht, und behufs längerer Aufbewahrung eine Vermischung mit 0,5 Proc. absolutem Weingeist.

Aufbewahrung. Von TORNBORG (Jassy) wurde das Umlegen des Korkstopfens mit Gelatineblatt empfohlen, um die Verdunstung der flüchtigen Oele in mit Korkstopfen geschlossenen Flaschen zu verhindern, weil diese Stopfen erfahrungsgemäss eine Verdunstung nicht verhindern sollen. Diesen Vorschlag konnte HAGER mit einem Gegenbeweis belegen (pharm. Centralh. 1876, S. 252), indem zwei mit Kork geschlossene Flaschen, die eine mit ca. 200g Oleum Caryophyllorum, die andere mit circa 150g Oleum Rosmarini im Hofe der Löwenapotheke zu Salzwedel unter einem alten Mauerwerk gefunden wurden, welche über 200 Jahre hier gelagert hatten. Die Flaschen waren voll, die Oele gut, nur die Korke etwas sehr mürbe. Gute Korke dicht aufgesetzt schützen die flüchtigen Oele vor Verdunstung. Glasstopfen, sie mögen gut eingeschliffen sein, vermögen dies nicht. Da mit der Verdunstung auch zugleich ein Wechsel zwischen der

Luft im Standgefäße und der äusseren Luft stattfindet, so ist auch eine Verharzung der Oele bei Glasstopfenschluss nicht ausgeschlossen. Aus diesem Grunde sollten flüchtige Oele nicht in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt werden. Um das Nichtschöne des Korkverschlusses zu verdecken, kann man ja eine Glaskapsel aufsetzen. Was über die Aufbewahrung S. 560 des Handbuchs, Bd. II, angegeben ist, sollte als richtig und durch die Erfahrung begründet beachtet werden.

Verfälschungen der ätherischen Oele. Die auf Seite 561 und folg. angegebenen Verfälschungen und die zum Nachweise derselben angegebenen Methoden haben in den letzten Jahren keine Ausbesserungen erfahren und nur bezüglich des Umstandes, dass ein Weingeistzusatz bis zu 0,5 Gew. Proc. als ein conservirender zuzulassen sei, tritt die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Weingeist in den Vordergrund. Dann ist ein neues Verfälschungsmaterial hinzugekommen und dieses ist der als Terpen (Camphen) unterschiedene Kohlenwasserstoff, welcher bei Darstellung der concentrirten oder sogenannten Patent-Oele gesammelt und schwerlich nur als Beleuchtungsmaterial oder zur Darstellung von Lacken und Firnissen verwendet werden dürfte.

Prüfung auf dem Wege der fractionirten Destillation. Die Verfälschungen mit Weingeist (Aethylalkohol), Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff werden quantitativ bestimmt, wenn man die bezogene oder eine gewogene Menge des Oeles in einen Glaskolben giebt, so dass dieser circa zu $\frac{4}{5}$ seines Rauminhaltes angefüllt ist, und nach dem Aufsetzen eines winkelig gebogenen Glasrohres, dem ein Cylinderglas als Vorlage angefügt wird, im Wasserbade erhitzt. Wenn die Distanz von dem Niveau des Oeles bis zum Winkel des Glasrohres, in welchem dieses sich abwärts neigt z. B. 12 cm beträgt und der Kolbenhals bis hinauf zu jenem Winkel in einer Höhe von 7 cm ausserhalb der directen Einwirkung der Wärme des Wasserbades ist, so destilliren nur jene Verfälschungen ab, nichts aber von dem ätherischen Oele, dessen Dunst innerhalb jener Höhe von 7 cm eine Verdichtung erleidet und in das Oel zurückfliesst. Das Destillat wird gewogen und auf sein Herkommen untersucht. Zunächst giebt man 1 cc zu 2–3 cc Liquor Kali acetici (1,179 sp. Gew.) und agitirt sanft. Erfolgt klare Mischung, so liegt nur Weingeist vor, erfolgt eine solche nicht und die destillirte Flüssigkeit sinkt unter und sammelt sich am Boden des Probircylinders, so liegt wahrscheinlich Chloroform vor, bleibt sie aber auf der Kaliumacetatlösung schwimmend, so können Schwefelkohlenstoff oder Benzol vorliegen. Circa 2–3 cc des Destillats giebt man zunächst in einen Reagircylinder und dazu ein erbsengrosses Stückchen Natriummetall. Erfolgt ein starkes Schäumen, eine Gasentwicklung, so liegt jedenfalls Weingeist vor, vielleicht neben Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, gegen welche sich Natrium indifferent verhält, aber die Lösung des Natriums würde bei Gegenwart von Benzol farblos, bei Gegenwart von Chloroform gelblich und trübe und bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff gelbroth sein. Im Falle Natrium keine Reaction bewirkt, Weingeist also nicht zugegen ist, so giebt man ein gleiches Volumen (2–3 cc) wasserfreien Weingeist hinzu und lässt unter sanftem Agitiren die Auflösung des Natriums und die Gasentwicklung vorsich gehen, wobei Benzol eine fast farblose, trübe, Chloroform eine gelbliche milchigtrübe und Schwefelkohlenstoff eine trübe gesättigt gelbrothe Flüssigkeit darstellt. Nun verdünnt man die Flüssigkeit mit einem gleichen bis doppelten Volumen Wasser, schüttelt um und überlässt die Mischung der Ruhe. Bei Benzol sammelt sich eine farblose trübe Schicht am Niveau der wässrigen Schicht, während bei Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich eine solche gelbliche Schicht am Grunde der Flüssigkeit ansammelt. Im letzteren Falle giebt bei Schwefelkohlenstoff das wässrige Filtrat mit Bleiacetatlösung eine schön rothe Fällung (Bleisulfocarbonat), bei Chloroform-

gegenwart aber eine weisse (Bleichlorid + Bleioxydhydrat). Sind beide gegenwärtig, so ist der Niederschlag hell röthlich gelb. Will man das Chlor mit Silberlösung nachweisen, so ist die wässrige Flüssigkeit mit Salpetersäure zu versetzen und zu kochen oder mit Natriumnitrat zu versetzen, einzukochen, mit Salpetersäure zu benetzen und dann in Wasser aufzulösen. Im anderen Falle scheidet das Chlorsilber grauschwarz aus. Ist nur Chloroform gegenwärtig, so giebt die wässrige Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Salpetersäure mit Silbernitrat den käsigen Silberchloridniederschlag.

Hat man den Verfälschungstoff erkannt, so wird auch das spec. Gewicht sowohl des Oeles als auch des Destillats daraus weiteren Aufschluss geben. Ein Weingeistgehalt bis zu 0,5 Gew. sollte stets zugelassen werden, da ein solcher Gehalt gering ist und das Oel wesentlich conservirt, wie dies von HAGER durch Experiment erkannt wurde.

Benzol lässt sich übrigens auch daran erkennen, dass es sich in rauchender Salpetersäure löst und dann nach dem Verdünnen mit Wasser gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Nitrobenzol ölähnlich ausscheidet. Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen Jod mit violetter Farbe, Weingeist löst dieses aber mit brauer Farbe. Weingeist erkennt man, wenn man ihn mit Kaliumdichromatlösung und Schwefelsäure versetzt fast bis zum Aufkochen erhitzt. Die Flüssigkeit wird grün und riecht nach Aldehyd und Chloräthyl. Einfacher ist die S. 789 angegebene Reaction mit Kaliumacetatlösung oder Jod.

Die Prüfung der ätherischen Oele auf Weingeistgehalt mittelst Fuchsin oder Rosanilins ist nicht zu empfehlen, weil viele Oele auf dieses Pigment löslich wirken, und sie sogar Aldehyde, Ketone und Alkoholarten von Hause aus enthalten, welche ebenfalls Fuchsin lösen.

Verfälschungen mit Terpenen oder terpenartigen Flüssigkeiten, wie sie bei Darstellung der concentrirten oder Patentöle gewonnen werden, sind schwer zu erkennen und allenfalls durch das geringere spec. Gew. nachzuweisen, denn die Terpene sind meist specifisch leichter und haben Gewichte zwischen 0,840—0,870. Um ein ätherisches Oel auf eine Beimischung jener Terpene zu untersuchen, müssen folgende Experimente sowohl mit dem echten als wie mit dem fraglichen Oele vorgenommen werden: 1) Bestimmung des spec. Gew. Das verfälschte wird meist bedeutend specifisch leichter sein — 2) die Reaction mit Jod. Die mit Kohlenwasserstoffölen verfälschten sauerstoffhaltigen Oele werden meist heftiger auf Jod wirken oder sie werden sich mit Jod stark erhitzen, selbst Dämpfe ausschicken, während das echte sauerstoffhaltige Oel mit Jod keine oder eine geringe Reaction ausübt. — 3) Löslichkeit in 90-proc. Weingeist. Das verfälschte Oel wird weniger darin löslich sein als das echte oder damit eine stärker trübe Mischung liefern als das echte Oel. — 4) Verhalten gegen eine Flamme. Man taucht einen Glasstab in das Oel, lässt vom Stabe abtropfen und fährt mit dem benetzten Stabende durch eine Flamme. Das verfälschte Oel entzündet sich oft schneller als das echte. — 5) Fleckprobe. Der Fleck auf Papier durch das verfälschte Oel verschwindet eher als der Fleck mit dem echten Oel. — 6) Silberprobe. 10 Tropfen des Oeles, 5 Tropfen Silbernitratlösung und 15 Tropfen Aetzammon werden durch Agitiren gemischt und im Wasserbade erwärmt. Während bei manchem echten Oele ein Silberspiegel entsteht, geschieht dies bei dem mit Terpenen verfälschten Oele nicht, sondern es erfolgt nur eine schwarze Abscheidung. — 7) HAGER's Weingeistprobe (S. 792). — 8) HOPPE's Nitroprussidkupferprobe, in welcher die Kohlenwasserstoff-reichen oder daraus bestehenden Oele nur einen grünen Bodensatz ergeben und die Oelschicht nicht oder kaum gefärbt erscheint, während die Kohlenwasserstoff-armen oder davon

freien Oele einen braunen, grauen oder schwarzen Bodensatz und eine stark gelb bis braun gefärbte Oelschicht ergeben.

Nitroprussidkupfer wird durch Fällung des Cuprisulfats mit Natriumnitroferriidcyanid dargestellt. Ueber die Darstellung des letzteren Salzes vergleiche Handb. II, S. 505.

Um den Weingeist zu erkennen, soll man das fragliche Oel in Wasser oder fettes Oel tropfen. In beiden Fällen tritt um den Oeltropfen eine trübe oder milchigweisse Wolke auf. Nun kommen aber auch Fälle vor, wo der Weingeist in einem ätherischen Oele während langer Lagerung eine Aetherisation erfahren hat, und jene weissliche wolkige Trübung ausbleibt. Es können also Fälle vorkommen, wo diese letztere trotz vorliegender Verfälschung mit Weingeist nicht eintritt. Derselbe Umstand ist auch nicht ohne Einfluss bei der HAGER'schen Tanninprobe auf Weingeist. Ist eine Aetherisation des Weingeistes eingetreten, so ist übrigens auch die Fälschung mit Weingeist nur eine geringfügige gewesen oder der Weingeist behufs der Conservirung zugesetzt worden.

Die Wägung oder Bestimmung des Weingeistgehaltes geschieht am besten auf dem Wege der Destillation aus dem Wasserbade aus einem Kolbengläse mit Dampfleitungsrohr (vergl. S. 789), denn die Sonderung des Oeles aus der Mischung mit Wasser oder einer Salzlösung beansprucht nicht nur viel Zeit, das Oel bleibt auch in Tropfen an der Gefässwand innerhalb der wässrigen Schicht hängen und die Schichtung ist keine vollständige. Unbrauchbar ist die Erkennung und Bestimmung des Weingeistes in ätherischen Oelen durch Mischen mit Olivenöl (welche RIGHINI angab), denn die absoluten Weingeist enthaltenden Oele geben mit Baumöl in 99 unter 100 Fällen klare Mischungen und eine Weingeistabscheidung tritt nicht ein. Bei der von R. BOETTGER vorgeschlagenen Mischung mit Glycerin von 1,25 spec. Gewicht treten häufig die Fälle ein, wo Glycerin selbst Oel löst, besonders dann, wenn Weingeist gegenwärtig ist, dass also das sich etwa abscheidende ätherische Oel in Wirklichkeit nur einen Theil desselben bildet und daher einen mehr denn doppelt so grossen Weingeistgehalt annehmen lässt, als er in Wirklichkeit vorhanden ist. Auch hier bleiben Oeltropfen an der Gefässwandung innerhalb der Glycerinschicht hängen.

Der Gehalt an fettem Oele giebt sich in den meisten Fällen in der HAGER'schen Weingeistprobe zu erkennen. Hier erfolgt bei Mischung mit 2 Vol. absolutem Weingeist gewöhnlich eine klare Mischung, aber schon auf Zusatz geringerer Mengen verdünnten Weingeistes starke milchige Trübung. Wo die ätherischen Oele mehr als 5 Vol. verd. Weingeist erfordern, tritt bei Ricinusöl schon bei 4 Vol. Trübung ein. Andere fette Oele würden schon nach Zusatz von 0,5 Vol. verd. Weingeist eine milchige Trübung ergeben. Am besten ist die Fleckprobe. Auf Fliesspapier wird ein kleiner Tropfen aufgesetzt und dann der Wärme des Wasserbades ausgesetzt. Der Fleck aus reinem ätherischen Oel verschwindet vollständig und ist auch nicht im durchfallenden Lichte wahrnehmbar. Bei Gegenwart von Fettsubstanz scheint oft der Fleck im auffallenden Lichte betrachtet verschwunden, nie aber im durchfallenden Lichte.

Seifentinctur-Nachweis und Bestimmung. Die Verfälschung der ätherischen Oele mit weingeistiger Seifenlösung führt CHEVALLIER und BAUDRIMONT im Dictionaire des Alterations et Falsifications etc. an. In Deutschland ist eine solche Verfälschung bisher nicht constatirt worden und sie scheint uns daher sehr fraglich. Ein in dieser Weise verfälschtes Oel giebt mit gleichem Vol. fetten Oeles oder Schwefelkohlenstoffs oder Petrolbenzins geschüttelt statt einer klaren eine trübe milchige Mischung. Behufs Wägung wird 1 Th. des ätherischen Oeles mit 2 Th. Paraffin und 2 Th. Wasser in einem tarirten Glaskolben mit Rückflussrohr bis zum Schmelzen des Paraffins erwärmt, eine Viertel-

stunde sanft agitirt oder sanft geschüttelt, die noch warme Flasche dicht verkorkt und bei schwerem Oele aufrecht stehend, bei leichtem Oele auf den Kopf gestellt an einen Ort von circa 35° C. zum Absetzen, dann an einen kalten Ort gestellt, die wässrige Flüssigkeit abgegossen, im Wasserbade zur Abscheidung des Weingeistes der Destillation unterworfen und der Destillationsrückstand eingedampft und eingetrocknet. Dass die paraffinige Masse mit Wasser umgeschmolzen und dieses Wasser der seifenhaltigen Flüssigkeit vor der Destillation zuzusetzen ist, darf nicht vergessen werden.

Verfälschung mit minderwerthigen Oelen. Eine solche ergibt sich aus dem Verhalten eines ätherischen Oeles in der Jodprobe, HOPPE's Nitroprussidkupferprobe, HAGER's Schwefelsäure-Weingeistprobe, HAGER's Weingeistprobe (vergl. Handb. II, S. 565 u. f.). Auch das spec. Gewicht giebt mitunter Andeutungen der Verfälschungsart. Im Handbuche hat statt HOPPE in Folge Druckfehlers HEPPE ein Platz erhalten.

Weingeistmischprobe der ätherischen Oele nach HAGER. Die Prüfung der ätherischen Oele auf Identität und Verfälschung nach dem Maasse der Löslichkeit in Weingeist von verschiedenen Aethylalcoholgehalt hat DRAGENDOREF eingehend bearbeitet (Jahresb. über d. Fortschr. der Pharmacognosie etc. 1876, 11. Jahrg. 1877, S. 435 u. f.), ohne jedoch das Verfahren der Prüfung zu ordnen und demselben Methode zu unterbreiten, welches HAGER, wie folgt, versucht.

Ein Vol. ätherisches Oel wird bei $16-18^{\circ}$ C. mit 2 Vol. absolutem Weingeist von 0,799 spec. Gew. gemischt und, wenn eine klare Mischung erfolgt ist, verdünnter Weingeist von 0,889 spec. Gewicht (oder mit einem Gehalt von 70,9 Vol. Proc. wasserfreien Weingeistes) in kleinen Portionen oder tropfenweise unter Agitation hinzugemischt, bis die Mischung nach Verlauf einer Minute soweit trübe geworden ist, dass sie agitirt mässig trübe, also nicht vollständig milchig trübe erscheint. In vielen Fällen genügt weiterer Zusatz eines Tropfens verdünnten Weingeistes, die durchscheinende Mischung milchig weiss zu machen. Ist die Trübung bei $16-18^{\circ}$ C. von flockigen Ausscheidungen begleitet, so liegt bei Anisöl, Rosenöl und anderen ähnlichen Oelen auch eine Verfälschung mit Cetaceum oder Paraffin, Ozokerit, Naphthalin etc. vor.

Wäre die Mischung trübe, aber noch durchscheinend, so wird von dem verdünnten Weingeist noch hinzugetrofft, bis die Mischung höchstens nur sehr schwach oder kaum durchscheinend ist. Der verdünnte Weingeist wird bei 15° C. durch Mischung von 112ccm 90-proc. Weingeist mit 30ccm Wasser hergestellt. Der off. verdünnte Weingeist darf hier nicht in Anwendung kommen.

Diese Weingeistprobe lässt eine Verfälschung in den meisten Fällen erkennen, wenn auch nicht immer die Art der Verfälschung. Diese letztere muss durch andere Proben bestimmt werden z. B. durch Destillation aus dem Wasserbade, durch die Jodreaction, Tanninreaction. Der unten folgenden Tabelle liegen Proben mit 2 und 3 Sorten Oel zur Basis, dennoch wird sie hier und da einer Rectification bedürftig sein, was zu beachten die Herren Apotheker von dem Verfasser ersucht werden, um vollgültige Resultate zu gewinnen.

Es stellt sich in der Weingeistprobe heraus, dass die meisten Terpene und Oleum Copaivae balsami mit einem doppelten Vol. absol. Weingeist gemischt sehr geringen Zusatz von verd. Weingeist bis zu einer starken oder das Durchsicheren aufhebenden Trübung erfordern, dass ferner Terpeninöl, Coniferenöle, Wacholderbeeröl, Eucalyptusöl schon mit 1—2 Vol. absolutem Weingeist stark trübe bis milchig weisse Mischungen liefern. Da alle diese Oele (Wacholderbeeröl ausgenommen) zum Verfälschen der ätherischen Oele dienen, so stören sie die Auflöslichkeit der andern Oele, wenn diese damit

gefälscht sind. Auch wird in den meisten Fällen mit der vorliegenden Probe eine Beimischung fetten Oeles (zum Theil nur Ricinussöl ausgenommen) erkannt.

Benzol, Weingeist, Chloroform vermehren die Löslichkeit in verdünntem Weingeist, Terpene Schwefelkohlenstoff, Copaivaöl mindern dieselbe. Wenn z. B. Bergamottöl einen Zusatz von 5 Vol. verd. Weingeistes zu der Lösung in 2 Vol. absolutem Weingeist zulässt, so liegt jedenfalls eine Verfälschung mit Benzol oder Weingeist vor. Wenn Senfölen einen Zusatz von nur 5—6 Vol. verdünntem Weingeist zulässt, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Schwefelkohlenstoff vor. Wenn Oleum Juniperi baccarum mit 2 Vol. absolutem Weingeist eine wenig trübe oder eine klare Mischung giebt, so liegt wahrscheinlich eine Verfälschung mit Oleum Juniperi ligni oder Benzol oder sonst einen Terpene vor. Wenn Oleum Sabinæ mit 2 Vol. absolut. Weingeist eine etwas trübe Mischung giebt, so kann eine Verfälschung mit Terpenthinöl vorliegen, wenn diese Mischung aber klar ist und bis zur fast undurchsichtigen Trübung 2—3 Vol. verd. Weingeist erfordert, so liegt eine Verfälschung, wahrscheinlich mit Benzol, Weingeist etc., vor.

Wo in der Tabelle x Vol. angegeben sind, ist das betreffende Oel gewöhnlich auch in jenem verdünnten Weingeist löslich. Wenn die Mischung mit 2 Vol. absolutem Weingeist trübe oder milchig ist, so ist dies einfach durch trübe oder milchigtrübe angegeben und auch wohl das Maass des absol. Weingeistes notirt. Eine

Mischung aus 1 Vol. äth. Oel und 2 Vol. absolut. Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung	Volume verdünnt. Weingeist von 0,889 spec. Gew.
Benzolum (in 9 Vol. verd. Weingeist löslich)	—	10,0 — x
Carboneum sulfuratum (1,272)	—	0,8 — 0,9
Chloroformium (1,495)	—	10 — x
Nitrobenzin (Essence de Mirbane, 1,185)	—	10 — x
Oleum Absinthii (0,965)	—	3,5 — 5,0
— Absinthii. Americ. (0,960)	—	8,0 — 10,0
— Amygdalar. amar. (1,055)	—	10,0 — x
— Anethi (0,880)	—	3,5 — 5,0
— Angelicae rad. (0,898)	—	0,5 — 0,7
— Angelicae sem. (milchig trübe)	—	— —
— animale foetid. dest. (auf Zusatz von 0,6 Vol. verd. Weingeist scheiden Oeltropfen ab)	—	0,4 — 0,6
— Anisi stellati (0,979)	—	1,2 — 1,4
— Anisi stellati recens (0,976)	—	0,8 — 1,0
— Anisi vulgaris (0,990, sehr altes)	—	10,0 — x
— Anisi vulg. Russici (0,981)	—	1,3 — 1,5
— Arnicae	—	— —
— Aurantii cort. amari (0,876)	—	0,35 — 0,5
— Aurantii (HAENSEL's Patentöl)	—	9,0 — 10,0
— Aurantii dulcis (0,850)	—	0,3 — 0,5
— Aurantii florum (0,870)	—	2,5 — 3,3
— Bergamottae (0,875)	—	1,0 — 1,3
— Cajaputi viride (0,904)	—	8,0 — 10,0
— Cajaputi (0,920)	—	3,0 — 4,0
— Cajaputi (altes Oel)	—	5,0 — 8,0
— Calami (0,940 u. 0,920)	—	0,9 — 1,1
— Cardamomi (0,980)	—	1,5 — 2,0

Mischung aus 1 Vol. äth. Oel und 2 Vol. absol. Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung	Volume verdünnt. Weingeist von 0,889 spec. Gew.
Oleum Carvi (0,945)	—	3,0 — 5,0
— Carvi (altes Oel, 0,955) (nicht löslich in 2–3 Vol. verd. Weingeist)	—	8,0 — 10,0
— Carvi rectificat. (0,903)	—	1,8 — 2,0
— Caryophyllorum (1,060) (löslich in 2 Vol. verd. Weingeist)	—	10,0 — x
— Caryophylli stipit. (1,050 in 2 Vol. verd. Weingeist löslich)	—	—
— Cascariillae (0,890)	—	1,0 — 1,2
— Chaberti (0,912)	—	1,0 — 1,2
— Chamomill. Roman. (beim Zumischen von verd. Weingeist nur mäßige wolkige Trübung)	—	2,5 — 5,0
— Cinae (0,920)	—	10,0 — x
— Cinnamomi (1,030)	—	—
— Cinnamomi Ceylanic. (1,030 ist in verd. Weingeist löslich)	—	10,0 — x
— Cinnamomi Cassiae (1,030)	—	2,0 — 2,5
— Citri corticis (0,870)	—	0,2 — 0,4
— Citri (HAENSEL'S Patentöl)	—	4,0 — 4,2
— Citri (Terpen, erstes Destillat von 0,516 spec. Gew.)	—	0,3 — 0,4
— Citronellae (Lemongrasöl 0,888)	—	6,0 — 10,0
— Copaivae (0,920)	—	0,3 — 0,35
— Coriandri (0,880)	—	5,0 — 10,0
— Cubebae (0,945, trübe Misch.)	—	—
— Cubebae (0,920)	—	0,05 — 0,1
— Cumini (0,930)	—	3,0 — 3,5
— Draecunculi (0,970)	—	1,8 — 2,0
— Eucalypti (0,900; milchig trübe)	—	—
— Foeniculi (0,990)	—	0,8 — 1,1
— Foeniculi (sehr altes Oel)	—	1,3 — 1,5
— Gaultheriae (Wintergreenöl 1,158)	—	7,0 — 10,0
— Hyssopi (1,002)	—	0,4 — 0,6
— Hyssopi (0,908)	—	1,8 — 2,0
— Juniperi bacc. (0,850 mit 0,5–2 Vol. absol. Weing. milchigtrübe)	—	—
— Juniperi empyreumat. (1,005)	—	0,05 — 0,15
— Juniperi ligni (0,860)	—	0,5 — 0,75
— Kikekunemalo	—	0,4 — 0,6
— Lavandulae (0,890)	—	2,0 — 2,5
— Lavandulae (alt. Sorte 00; 0,888)	—	10,0 — x
— Lavandulae (zweite Sorte 0,883)	—	8,0 — 10,0
— Limettae (0,890)	—	0,15 — 0,3
— Linaloes (Elaphrii 0,865)	—	10,0 — x
— Macidis (0,895)	—	0,6 — 0,9
— Majoranae (0,901)	—	0,6 — 2,5
— Melissa Germanic. (0,878)	—	1,5 — 3,3
— Menthae crispae (0,940)	—	3,0 — 1,1
— Menthae piperitae (0,915)	—	0,8 — 1,9
— Menthae piperitae (sehr altes Oel 0,925)	—	1,2 — 6,5
— Nigellae	—	5,0 — 0,4
	—	0,2 —

Mischung aus 1 Vol. äth. Oel und 2 Vol. absol. Weingeist von 0,799 spec. Gew.	erfordert bis zur Trübung	Volume verdünnt. Weingeist von 0,889 spec. Gew.
Oleum Origani Cretici (0,885) (mit 1 Vol. abs. Weing. milchigtrübe)	—	—
— Palmae roseae	—	1,2 — 1,5
— Patchuli (0,980)	—	0,4 — 0,5
— Pelargonii rosei	—	1,6 — 2,0
— Petrae Italic. (0,784)	—	0,05 — 0,15
— Petroselini (0,950)	—	1,0 — 1,3
— Pini (mit 1—2 Vol. absol. Weing. milchigtrübe, 0,910)	—	—
— Pini silvestris foliorum (?)	—	2,6 — 2,8
— Rorismarini Gallicum (0,894)	—	2,5 — 2,8
— Rorismarini Italicum (0,904)	—	4,0 — 5,0
— Rosae (0,860)	—	0,4 — 1,2
— Rutae (0,890)	—	4,0 — 5,0
— Sabinae (0,898)	—	0,5 — 0,7
— Salviae (0,920)	—	1,5 — 1,8
— Santali ligni (ostind. 0,980)	—	4,0 — 5,0
— Sassafras (1,060)	—	1,7 — 1,8
— Sassafras (sehr alt 1,080)	—	3,5 — 4,0
— Saturejæ	—	2,5 — 3,0
— Saturejæ (sehr alt)	—	6,0 — 6,5
— Serpylli (0,905)	—	0,5 — 0,75
— Sinapis aeth. (in 4 Vol. verd. Weingeist löslich 1,012)	—	10,0 — x
— Spicae (0,908)	—	10,0 — x
— Succini rectificat. (0,858)	—	0,3 — 0,5
— Tanaceti (0,920)	—	2,0 — 2,5
— Terebinth. crud., rectif. (0,890) (milchig trübe)	—	—
— Thymi (0,895)	—	1,0 — 1,4
— Unonae odoratiss. (1,009, Ylang-Ylang)	—	0,7 — 0,9
— Valerianae (0,970)	—	3,5 — 4,5
— Verbenae (0,895 u. 0,863) (milchig trübe)	—	—
— Vetiveriae (Anatheri muricati, 0,923)	—	0,9 — 1,1
— Vincae pervincae	—	7,0 — 10,0.

Mischprobe, NIEPCE'S DE SAINT-VICTOR. Dieser Chemiker theilt die ätherischen Oele in zwei Klassen. 1) in Oele, welche Aethyläther (und Essigäther) trüben und 2) welche Benzol und Petroläther trüben.

Die Oele, welche Aether trüben, trüben nicht Benzol, und die Oele, welche Benzol trüben, trüben nicht den Aether. So schön diese Aufstellung klingt, so ist sie doch ohne Werth, denn nur sehr wenige Oele existiren, welche zuweilen nicht immer, dieser Eintheilung sich anpassen lassen. In CHEVALLIER und BAUDRIMONT'S Dictionaire des Altérations etc. sind die Oele nach jener Eintheilung geordnet aufgeführt, wenn man aber die Probe praktisch ausführt, so entsprechen die Resultate nicht den gemachten Angaben. Nur einige, welche Säuren enthalten, geben mit gleichviel Benzol eine trübe Mischung, z. B. Ol. Caryophyll., Ol. Cinnamomi, Ol. Cubeborum, Ol. Amygdalarum amararum. Ueber diese Methode kann wohl hinweggegangen werden.

Terpenthinöl als Verfälschungsmittel soll sich zu erkennen geben, wenn

man gleiche Vol. des Oeles und Mohnöl mischt, indem die Mischung bei Gegenwart von Terpenthinöl klar, bei reinem ätherischen Oele aber trübe ausfällt. Nur bei Thymianöl und Rosmarieöl soll dieses Verhalten nicht eintreten. Diese Probe ist ohne jede Sicherheit, weil die meisten echten Oele mit Mohnöl klare Mischungen geben. Eher verdient CALLET's Erfahrung Beachtung, nach welcher genossenes Terpenthinöl dem Harne Veilchengeruch mittheilt. Man soll 6—8 Tropfen des Oeles (mit Weingeist diluirt) verschlucken und den nach 12—16 Stunden gelassenen Harn auf seinen Geruch prüfen. HAGER empfahl vor mehreren Jahren zum Nachweise des Terpenthinöles das ätherische Oel mit einem gleichen Volumen 80-proc. Weingeist (0,865 spec. Gew.) zu mischen, woraus eine trübe Flüssigkeit resultirt. Bei den Oelen, welche auf Jod nicht oder nur schwach reagiren, kann Terpenthinöl durch sein Verhalten gegen Jod erkannt werden. Endlich ist hier auch die HOPPE'sche Probe von Werth. Mit dieser Probe lassen sauerstoffhaltige Oele von Kohlenwasserstoffölen unterscheiden. Letztere mit Nitroprussidkupfer gekocht geben einen grünen oder blaugrünen Niederschlag ohne sich zu färben, erstere aber unter denselben Umständen einen schwarzen, braunen oder grauen Niederschlag und färben sich dabei dunkelgelb oder grünbraun. Diese Reaction wird auch mehr oder weniger verhindert, wenn die sauerstoffhaltigen Oele mit kohlenwasserstoffhaltigen (z. B. Terpenthinöl) verfälscht sind. (Handb. II, S. 566.)

Die Prüfung und Untersuchung der ätherischen Oele auf polarimetrischem Wege bietet wegen der Unbeständigkeit des Elementarbestandes dieser Oele und wegen der verschiedenen Zusammensetzung derselben aus links- und rechtsdrehenden Körpern nur in einigen wenigen Fällen Sicherheit.

Ausführliches liefert der Jahresbericht über d. Fortschritte der Pharmakognosie etc. 1879, 14. Jahrg. 1880, S. 150 u. f. Diese vortreffliche Arbeit hat CHARLES SYMES zum Verf. Auf S. 157 sind auch Resultate aus ähnlichen Untersuchungen SKALWEIT's angegeben.

Verdorbenes Oel. Ist ein ätherisches Oel stark gefärbt, wenig dünnflüssig, beim Zerreiben eines Tropfens auf der Hand viscos und klebrig und hinterlassen einige Tropfen im Theelöffel abgedampft eine viscose, terpenthinartige oder harzähnliche Masse, so ist das Oel während der Lagerung schlecht conservirt, Licht und Sauerstoff der Luft haben mächtig darauf eingewirkt. Ein solches verdorbenes, dem Charakter einer guten Waare nicht entsprechendes ätherisches Oel ist schlecht und verwerflich. Geschmack und Geruch sind dadurch benachtheiligt.

Ein trübes Oel enthält meist Wasser. Zum Nachweise mischt man das Oel mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff, welche die Feuchtigkeit in sichtbaren Tröpfchen abscheiden, oder man setzt ein sehr kleines Quantum trocknes Calciumchlorid hinzu, welches die Feuchtigkeit aufnimmt, zerfließt und sich als Tropfen am Grunde ansammelt.

Extraits parfumés sind ätherische Oele und Riechstoffe, durch absoluten Weingeist aus Pflanzentheilen ausgezogen. Statt des Weingeistes wird auch Methylchlorid angewendet (VINCENT).

Literatur. Die Fabrikation der ätherischen Oel- und Riechstoffe. Bearbeitet von DR. STANISLAUS MIERZINCKI (Berlin 1872, Verlag von JULIUS SPRINGER).

Prüfung mit bromirtem Chloroform, einer Lösung von 1 Th. Brom in 20 Th. Chloroform nach DRAGENDORFF. Das Nähere findet man in Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmakognosie, Pharmacie etc. 11. Jahrg. 1876, S. 435 u. f. (1877). Aus dem Berichte über die verschiedenen Untersuchungs-

methoden der ätherischen Oele ist die Reaction des bromirten Chloroforms besonders beachtenswerth.

Es werden 10—15 Tropfen des Reagens mit 1 Tropfen des ätherischen Oeles gemischt. Es bleiben oder werden

farblos: Ol. Terebinth. rect., crud., — Carvi, — Citri, — Coriandri, — Cardamomi Malabaricum, — Bergamottae (mit Ol. Terebinth.),

anfangs farblos: Ol. Caryophyll. (dann hellgrünlich, — Caryoph. Zanzibar ist grüngelb, gelbbraun, braun), — Rorismarini (dann hellgrünlich, mit mehr Brom hellviolett, endlich rosa), — Menthae crispae (später hellgrünlich blau), — Majoranae (später grünbraun), — Foeniculi (nach 24 Stunden johannisbeerroth), — Anisi (dann blasseröthlich, intensiver gefärbt), — Anisi stellati (dann rosa, nach 24 St. violett), — Macidis (nach 24 St. braunviolett), — Anethi (nach 24 St. braun), — Juniperi (bald grünblau), — Cubeb. (schnell blau, blauviolett),

gelb: Ol. Bergamottae, — Aurantiorum dulce, — Aurant. amar., — Cuminum (dann bräunlich), — Cajaputi (nach 24 St. grün), — Amomi (dann grünlich, grasgrün, blau), — Cascariillae (dann grün, dunkelgrün),

gelblich: Ol. Petitgrains, — Geranii Turcicum (dann grünbraun), — Geranii Gallicum (dann olivengrün), — Lavandulae (dann grünlich, auch grasgrün und blaugrün), — Cinnamomi (dann blasseröthlich), — Myristicae aeth. (dann röthlich, weinroth),

grünblau: Ol. Piperis, — Galangae (dann violett),

blau: Ol. Copaivae, — Galangae (dann dunkelgrünblau),

schwarzgrün: Ol. Zingiberis Bengalicum, — Calami (dann dunkelblau),

orangebraun: Camphora, Ol. Valerianae,

orange: Ol. Cinae (dann guttigelb), — Gaultheriae, — Pini Cedri (dunkelorange), — Persicorum (dunkelorange), — Menth. pip. altes verharztes,

blasseröthlich: Ol. Thymi (später missfarben, dann violett), — Petroselinum (schmutzigröthlich, dann dunkel missfarben),

violett: Ol. Lauri aeth. (dann königsblau),

violett: Ol. Menth. pip. (dann kirschroth, missfarben violett. Stark verharztes Oel orange, dann gelb),

violettbraun: Ol. Santali (dann dunkelblau),

kirschroth: Ol. Myrrhae (dann blutroth).

Weitere Reactionen auf ätherische Oele finden sich auch aufgezählt in dem erwähnten Jahresbericht 13. Jahrgang 1878, S. 439 u. f. (1879).

Die Prüfung der ätherischen Oele auf Weingeistgehalt mittelst Kaliumdichromats und Schwefelsäure ist, wie KARL FRIED (Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1878, S. 563) nachgewiesen hat, unbrauchbar, weil viele Oele Stoffe enthalten, welche auf Chromsäure reducirend wirken.

Olea empyreumatica.

Von ANDERSON und AUG. RICHARD sind ausführliche Untersuchungen der Pyridinbasen unternommen worden (Chem. Centralbl. 1880, S. 84). Pyridin siedet bei 115°, Picolin bei 135°, Lutidin bei 156,5°. Die spec. Gew. sind bei 0° 0,9802 (Pyridin), 0,966 (Picolin), 0,9577 (Lutidin). Die im DIPPEL'schen Oele vorwaltenden Basen sind Pyridin und Lutidin. Der Siedepunkt des Lutidins soll nach Angabe Anderer zwischen 150—170° liegen.

WEIDEL und CIAMICIAN fanden, dass Pyridinbasen aus den Fetten bei höherer Temperatur nur dann entstehen können, wenn zugleich Ammon gegenwärtig ist.

Durch Destillation von 1 Th. Cinchonin mit 3 Th. Kali gewinnt man basische Oele, aus welchen Chinolin und Chinolein abgeschieden werden. Nach W. OECHSNER und L. KONINCK entstehen zugleich mehrere Pyridinbasen, welche mit den Basen im Steinkohlentheer und DIPPEL'schen Oele isomer sind. Es wurden daraus ein neues Lutidin, Collidin und Parvolin abgeschieden. Dieses Lutidin, C_7H_9N , ist farblos, lichtbrechend, leicht beweglich, von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmack, hygroskopisch, fast unlöslich in Wasser, von 0,9593 spec. Gew. bei 0° , siedet bei 165° (Lutidin aus Knochenöl bei $155,5^\circ$ und von 0,947 spec. Gew. bei 0°). Das Chlorhydrat, C_7H_9NHCl , bildet weisse zerfliessliche Krystallblätter. Das Chloraurat ist ein gelbes krystallinisches Pulver. — Das neue Collidin, $C_8H_{11}N$, siedet bei 195° . Spec. Gew. 0,9656 bei 0° (Collidin aus Knochenöl siedet bei 180° . Spec. Gew. 0,944 bei 0°). Parvolin siedet bei 220° (das aus Knochenöl bei 188°). Compt. rend. 91 S. 296. Chem. Centralbl. 1880, S. 679.

Chinolinum, Chinolin, C_8H_7N , ist eine farblose, nach bitteren Mandeln riechende, brennend und bitter schmeckende Flüssigkeit von 1,079—1,080 spec. Gew. Siedepunkt $238^\circ C$. Es ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in Weingeist. Chinolin ist eine tertiäre Aminbase. Das Salicylat und Tartrat haben technische und medicinische Anwendung gefunden und zwar als kräftige Antiseptica und Antipyretica, in letzterer Beziehung mit Chinin rivalisirend.

Die spec. Gew. der Harzöle wurden zu 0,879—0,880—0,884, die der Paraffinöle zu 0,909—0,910—0,914 gefunden.

Oleum animale foetidum (Handb. II, S. 568) hat W. KIRCHMANN (Garding) einer Untersuchung unterworfen und gefunden, dass dasjenige des Handels von den Stickstoffbasen völlig frei, es somit seiner wirksamen Bestandtheile beraubt ist, und daher als obsolet in der Pharmacopoea Germanica gestrichen werden sollte. Der Grund dieses werthlosen Zustandes soll die heutige Darstellungsweise sein, es nämlich als Nebenproduct bei der Knochenmehlfabrikation zu gewinnen, durch Schwefelsäure die Basen daraus zu entziehen und für die Düngung zu verwerthen (pharm. Ztg. 1879, Nr. 6). Dieser Angabe widerspricht Dr. LORENTZ (Rendsburg). Es bestehe heute der Unterschied in der Darstellung oder Gewinnung des **Oleum animale foetidum** darin, dass man die Dämpfe aus der Knochendestillation unter Zufließenlassen von Wasser verdichte, um das Ammoniumcarbonat zu sammeln, und dass auf diesem Wege auch die Pyridinbasen in die Ammoniumcarbonatflüssigkeit grössten Theils übergehen, ein Behandeln mit Säure also nicht stattfindet (pharm. Ztg. 1879, Nr. 8).

In dem nicht basischen Theile des Knochenöls findet sich Pyrrol und dessen Homologen, das Homopyrrol und Dimethylpyrrol. Ein drittes fanden CIAMICIAN und DENNSTEDT auf, welche es Trimethylpyrrol benannten. Es ist eine farblose, ölartige, in Wasser wenig lösliche, am Lichte und an der Luft schwarzbraun werdende Flüssigkeit. (Bericht d. Deutschen chem. Ges. XIV, S. 1338).

Oleum Betulae empyreumaticum (Handb. I, S. 601) soll in Nord-Amerika eine häufige Anwendung finden besonders als

Tinctura Rusci, eine filtrirte Lösung von 1 Th. **Oleum Rusci empyreumaticum** in 4 Th. Weingeist. Die gebräuchlichere Vorschrift zu einer Tinctur ist im Handb. I, S. 602 angegeben.

Unguentum Rusci ist eine in der Wärme bewirkte Mischung von 1 Th. **Oleum Rusci empyreumaticum** mit 3 Th. Paraffin.

Olea pinguis.

Die Trennung der Fette aus Samen, ölhaltigen Früchten, Theilen der Thierkörper wurde mittelst Schwefelkohlenstoffs oder Benzols fabrikmässig ausgeführt, doch hat man diese Methode bezüglich der Extraction der Oele aus Samen wieder verlassen, weil man dadurch theils nicht die erwünschten Resultate erlangte, theils das Feuegefährliche stets fürchten musste und die Samenrückstände als Viehfutter nicht zu verwerthen waren. Die Baumwollensamenölfabrikation wird in Frankreich, England und Amerika stark betrieben. Die Italienische Regierung hat auf dieses Oel einen sehr hohen Importzoll gelegt, um die Fälschung des Olivenöls damit zu verhindern. In Frankreich und Nord-Amerika hat die Darstellung des Oleomargarins (Kunstbutter) einen grossen Umfang angenommen. Was mit dem hierbei als Nebenproduct gewonnenen Oel gemacht wird, ist schwer zu errathen. Es kann zur Fälschung des Olivenöls, aber auch zu Maschinenschmiermitteln Anwendung finden.

Da man laut Patent RADISSON'S versteht, die Oleinsäure zu Palmitinsäure zu verarbeiten, welches von FOURNIER in Marseille fabrikmässig ausgeführt wird, so wird dadurch der Fabrikation der Maschinenschmiermittel ein ergiebiges Material zugeführt.

Das Gefrieren der Oele ist mit einer Volumenvermehrung begleitet und wurde von einigen Seiten die Nachricht, dass die Oelgefässe in Winter zersprungen sind, sowohl solche, welche dicht, als auch solche, welche nur locker verkorkt waren.

Extraction fetter Oele, der Fettsäure, Harze etc. mittelst Aethers, Petroläthers, Benzols, Weingeistes. Für diese Operation eignet sich der THORN'Sche Apparat (D. R.-P. 14744), welcher von verschiedener Grösse zu billigem Preise von dem Handelschemiker THORN (Hamburg, alter Wandrahm No. 54) bezogen werden kann.

Der Apparat besteht aus Glas und zwar aus drei Theilen, dem Destillir-Cylinder *d*, dem Trichter *t* und dem offenen Dampfverbindungsröhr *ar*, welches von einem Cylinder *k* zur Aufnahme von Kühlwasser umgeben ist. Das Dampfverdichtungsrohr hat zwei kugelförmige Erweiterungen, um die Verdichtung der Dämpfe zu erleichtern.

Bei der Ausführung einer Extraction ermittelt man zunächst das Gewicht des völlig trocknen Destillir-Cylinders *d* und giesst dann etwa 20 ccm des Extractivmittels, wie Weingeist, Aether, Petrol-Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff hinein. In den Trichter wird ein tarirtes Filter mit der

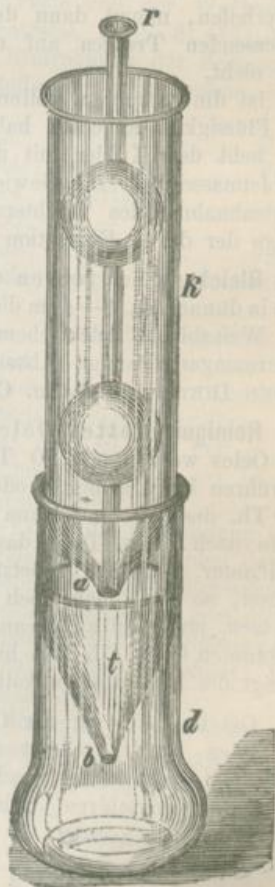


Fig. 97. THORN'Scher Extractions-Apparat für die chemische Analyse. $\frac{1}{2}$ Lin. Gr.

Substanz, welche extrahirt werden soll, eingesetzt. Nachdem der Trichter *t* in das Destillirgefäß eingesetzt ist, wird dieses an ein Stativ geklammert. In den Kühler *k* wird Wasser, wenn nöthig, eine Kältemischung gegeben, und derselbe dann dem Destillir-Cylinder aufgesetzt.

Bei sehr niedrig siedenden Lösungsmitteln verlängert man, um ein Verdunsten zu verhüten, das Dampfverdichtungsrohr bei *r* noch durch eine engere Glasröhre. Wird nun die Flüssigkeit in dem Destillir-Cylinder durch ein Wasser-, Glycerin-, Paraffin- oder Oelbad erwärmt, so condensiren sich ihre Dämpfe in den Kugeln des Rohres *ar* und fließen von dort, sobald man das Wärmebad etwas tiefer rückt, auf die Substanz in den Trichter *t*, dieselbe extrahirend, und filtrirt bei *b* abtropfend in den Destillir-Cylinder *d*. Diesen Vorgang lässt man sich durch Senken und Heben der Wärmequelle mehrmals wiederholen, nimmt dann den Trichter heraus und prüft einen aus demselben abfließenden Tropfen auf einem Uhrglase, ob es gelöste Substanz enthält oder nicht.

Ist die Extraction vollendet, so schließt man, wenn sich die Kugeln wieder mit Flüssigkeit angefüllt haben, die Kugelröhre *ar* mit dem Finger luftdicht und hebt den Kühler mit der Flüssigkeit von dem Destillir-Cylinder mit der Extractmasse ab. Die Gewichtszunahme des Destillir-Cylinders *d*, resp. die Gewichtsabnahme des Trichters *t* plus Inhalt, bei 110° C. getrocknet, zeigt die Menge der durch Extraction gesammelten Substanz an.

Bleichung der fetten Oele. Sie geschieht entweder durch Insolation der Oele in dünner, ca. 3—4 cm dicker Schicht in flachen Zinkkästen oder solchen Kästen aus Weissblech, oder chemisch durch Erwärmen und Schütteln mit Kaliumhyper-manganatlösung, Absetzenlassen etc. (Man vergl. auch die Auslassungen EUGEN DIETRICH's pharm. Centralh. 1868, S. 169.)

Reinigung fetter Oele. Die einfachste Methode ist folgende: 1000 Th. des Oeles werden mit 20 Th. eines 5 proc. Aetzammons durch Schütteln oder Umrühren innig gemischt oder man mischt 20 Th. des 5 proc. Aetzammons mit 200 Th. des Oeles und dann dieses Gemisch mit den übrigen 800 Th. des Oeles. Sollte nach einem Tage das Gemisch nach Ammon riechen oder um einen mit verdünnter Salzsäure genetzten und der Mischung genäherten Stab Dämpfe erzeugen, so setzt man noch 100—200 Th. des Oeles hinzu, lässt 8—14 Tage absetzen, um dann zu decanthiren oder zu filtriren. Man kann auch zerriebenen gebrannten Gyps (15 Th.) hinzumischen und absetzen lassen. Im letzteren Falle gelingt die Decanthation vollständig und leicht.

Die Reinigung der Oele mittelst trockner pulveriger Thonerde, welche empfohlen wurde, scheint nicht die gewünschten Erfolge zu gewähren. Die Methode besteht in der Mischung des Oeles mit 1 und mehreren Proc., Absetzenlassen und Decanthiren. Die vom Oel durchtränkte Thonerde wird als Maschinenschmiermaterial genutzt.

Klärung und Reinigung der fetten Speiseöle. 1000 Th. des Oeles werden in einer Flasche mit einem Pulvergemisch aus 20 Th. Kochsalz und 5 Th. Natriumbicarbonat unter Schütteln durchmischt, dann noch mit 5 Th. Wasser versetzt und durchschüttelt, 8 Tage zum Absetzen beiseite gestellt und endlich decanthirt. Die Flasche muss möglichst total gefüllt und gut verkorkt sein und vor Tageslicht geschützt werden.

Beseitigung der Rancidität fetter Oele. Den fetten Oelen den rancigen Geruch und Geschmack zu benehmen, soll man nach einer Angabe in einem Nord-Amerikanischen Blatte das Oel mit etwas Spiritus Aetheris

nitrosi versetzen und nach gehöriger Durchmischung und 1—2tägigem Stehen den Zusatz durch Erwärmen und Abdampfen beseitigen.

Ein anderes Verfahren besteht darin, das Oel mit $\frac{1}{10}$ seines Vol. absolutem Weingeist zu mischen, einige Tage beiseite zu stellen, dann den Weingeist aus dem Wasserbade abzudestilliren. Das Destillat hat einen Obstgeruch, es bildet sich also aus gegenwärtiger Fettsäure ein Aether, welcher den ranzigen Geruch wahrscheinlich verdeckt.

Die Prüfung der fetten Oele mittelst Erforschung des Erstarrungspunktes liefert keine sicheren Resultate, weil dieser Punkt bei verschiedenen Sorten eines und desselben Oeles ein verschiedener ist. So erstarrt Olivenöl bei $+5^{\circ}$ C. bis herab auf -2° C.

Kohlenwasserstoffe als Bestandtheile der Fette und der Wacharten. A. H. ALLEN und W. THOMSON schieden (chem. Centralbl. 1881, S. 477) durch Verseifung mittelst weingeistiger Aetznatronlösung, Eintrocknen der Seifenmasse und Extraction mittelst Petroläthers Kohlenwasserstoffe oder unverseifbare Stoffe ab und zwar aus

	Proc.		Proc.		Proc.
Schweinefett	0,23	Walrath	40,64	Harzöl	98,72
Baumwollensamenöl	1,64	Japanwachs	1,14	Leberthran	1,32
Carnaubawachs	54,87	Rapsöl	1,00	—	0,46
Olivenöl	0,75	Bienenwachs	52,38	Mineralöl	99,90.

In derselben Weise lassen sich in den fetten Oelen beigemischte Paraffinöle bestimmen.

Bestimmung des Säuregehaltes der fetten Oele. Wenn das Oel oder die Fettsubstanz nicht in warmem 85-vol.-proc. Weingeist löslich ist, so lässt sich die darin befindliche Fettsäure mittelst dieses Weingeistes ausschütteln. Der durch Absetzenlassen gereinigte weingeistige Auszug hinterlässt beim Destilliren aus dem Wasserbade die Fettsäuren als Rückstand. Ist das Oel oder Fett in 85-proc. Weingeist löslich, so muss 80-proc. in Anwendung kommen, nur ist ein etwas größeres Volumen davon (1 Oel, 3—4 Weingeist) nöthig.

Mittelst des M. BURSTYN'schen Oelsäuremessers ist die Bestimmung eine leicht ausführbare. Gleiche Volume 90-proc. Weingeist und Oel werden durchgeschüttelt und nach dem Absetzen der Weingeist gesondert. Das rückständige säurefreie Oel wird nun mit einem gleichen Vol. desselben Weingeistes geschüttelt. Jede Schüttelung muss bei gleicher Temperatur geschehen. Aus der Differenz der spec. Schwere beider Weingeistflüssigkeiten wird der Säuregehalt berechnet. Der die Säure gelöste Weingeist ist der specifisch schwerere.

Da jene Differenz eine sehr geringe ist, sich deshalb leicht Fehler einschleichen, so verdient die Bestimmung durch Verdampfen des Weingeistes im Wasserbade den Vorzug. Ein 88-proc. Weingeist oder von 0,840 spec. Gew. zeigte, 20 Proc. Oelsäure in Lösung haltend, ein spec. Gew. von 0,860, bei 10 Proc. Oelsäuregehalt ein Gew. von 0,847. Geeigneter ist ein Weingeist von 0,860 spec. Gew. oder mit einem Gehalt von 81,5 Vol. Proc. Aethylalkohol, denn dieser Weingeist löst nicht nur ein gleiches Vol. Fettsäure, er löst kaum etwas von dem fetten Oele (Ricinusöl, auch die Paraffinöle und Harzöle ausgenommen). Dieser Weingeist hat mit 20 Gew.-Proc. Oelsäure ein spec. Gew. von 0,8705, mit einem Gehalt von 10 Gew.-Proc. Oelsäure ein spec. Gew. von 0,8652. Mit je einem Gewichts-Procent Oelsäuregehalt vermehrt sich das spec. Gew. des Weingeistes um 0,0005. Bei 6 Proc. Oelsäuregehalt würde somit das spec. Gew. (0,860 + $6 \times 0,0005 =$) 0,863 betragen. Wäre das spec. Gew. des Weingeistes (von 0,860 spec. Gew.) nach dem Ausschütteln eines Oeles bei An-

wendung gleicher Gewichte Oel und Weingeist zu 0,8675 befunden, so enthalten 100 Th. des Weingeistes 15 Proc., denn das spec. Gewicht ist um 0,0075 schwerer denn 0,860. (HAGER). Wenn man dieses Verfahren acceptirt, so kann man den BURSTYN'schen Oelsäuremesser sehr gut entbehren. Man vergl. auch Handb. II, S. 575. Zu erkennen, ob ein Oel überhaupt Fettsäure enthält, genügt es, 5 g des Oeles mit circa 20 g verdünntem Weingeist, welcher mit Lackmustinctur tingirt ist, zu schütteln und absetzen zu lassen.

Bei Gegenwart von Paraffin- und Harzölen nehme man einen 68- bis 69-proc. Weingeist und schüttele damit das Fett oder Oel unter Erwärmen bis auf 40—50° C. aus, versetze den in einem Glaskolben erwärmten Auszug nach und nach mit Natriumbicarbonat bis zum geringen Ueberschuss, destillire den Weingeist ab und schüttele den Rückstand mit Petroläther aus, um ihn von neutralem Fett oder den Paraffin- und Harzölen zu befreien. Dann nimmt man ihn mit Wasser auf, giebt ihn in ein Becherglas, setzt ein passendes Quantum Paraffin hinzu, erwärmt, versetzt mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, stellt beiseite, und nach dem Erstarren der abgeschiedenen Fettmasse wägt man dieselbe. Ihr Gewicht minus die zugesetzte Paraffinmenge ist die Menge der Fettsäuren. Dass der durch Ausschütteln mit dem verdünnten Weingeist gewonnene Auszug auf seinen Säuregehalt mittelst Normalalkali titirt werden kann und man damit schneller zum Ziele gelangt, darf nicht übersehen werden.

E. LAUGIER giebt (Bull. de la Soc. scientif. ind. de Marseille 1878) zwei Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Fettsäuren in den fetten Oelen an. Das eine bietet nicht viel Anziehendes und beruht auf der Thatsache, dass die fetten Oele (Ricinusöl ausgenommen) in Weingeist fast vollständig unlöslich sind, während Weingeist die Fettsäuren und das Glycerin leicht löst. Das zweite Verfahren hat vielleicht einen Vorzug und besteht darin, das Oel mit Natriumcarbonat zu sättigen und dann mit reinem Aether zu extrahiren, indem stearinsaures und palmitinsaures Natrium in Aether unlöslich sind. Das Gemisch aus Natriumcarbonat und einem bestimmten Gewichte Oel wird in einem Schälchen 5—6 Stunden unter öfterem Umrühren beiseite gestellt. Alsdann setzt man ein gleiches oder doppeltes Vol. eines Gemisches aus gleichen Th. gepulvertem Bimstein und Talkstein hinzu. So erhält man durch Mischung eine fast trockne Masse, welche man in einen Extractionsapparat, welcher ungefähr 100 cem fassen kann, bringt und hier mit circa 50 cem Aether extrahirt. Aus dem Filtrate verdampft man den Aether und wägt dann den Rückstand. Um nun ein ganz genaues Resultat zu erzielen, soll man diesen Rückstand mit destill. Wasser waschen (?) und dann vor dem Wägen austrocknen. Wie der Versuch ergiebt, ist diese Procedur eine viel zu umständliche und läuft nicht so glatt ab, als man nach den Angaben vermuthen sollte, besonders ist die Extraction der Masse eine schwierige.

CHARPENTIN bestimmt die Fettsäuren in folgender einfachen Weise (Journ. de Ph. et de Ch. Tom. II, Pag. 501). In einen Glaskolben von circa 250 cem Rauminhalt giebt man 50 cem des Oeles, 100 cem 90-proc. Weingeist und 4 bis 5 Tropfen Curcumatinctur. Nach dem Umschütteln wird mit Normal-Natronlösung (Handb. II S. 1277) titirt, 1 cem dieser Lösung (= 0,04 Natriumoxydhydrat) entspricht 0,282 g Oelsäure, bis die rothe Farbe wieder aus dem Canariengelb in Roth übergegangen ist. Nach jedesmaligem Hinzutropfen der Normal-Natronlösung ist stark umzuschütteln. Bleibt die rothe Färbung trotz Umschüttelns bestehen, so ist die Titrirung beendet. Will man etwa durch Zurücktitriren eine Correctur ausführen, so kann man dieses entweder mittelst einer Normal-Oelsäure (2,82 g Oelsäure gelöst in Weingeist und verdünnt bis auf ein Volumen von 100 cem) oder auch durch Normal-Oxalsäure bewerkstelligen.

Bleiöleat, ölsäures Blei ist in Aether und in Benzol löslich. Um

die Oelsäure abzuscheiden, löst man das Bleioleat in Benzol und versetzt mit der genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt absetzen und sondert die benzolige Lösung der Oelsäure, welche beim Verdampfen des Benzols als Rückstand verbleibt.

Die Prüfung der fetten Oele nach der Cohäsion ihrer Moleküle, nach den Formen der auf Wasser schwimmenden Tropfen, ist eine sehr unsichere. Baumöl z. B. in der Menge eines Tropfens auf eine Wasseroberfläche aufgesetzt bildet eine Figur mit unregelmässigem buchtigem Rande, aber solches, welches irgend eine Depuration erfahren hat, so wie das Provenceröl, bilden glattrandige kreisförmige Scheiben. Würde also ein rohes Baumöl eine unregelmässige Figur auf dem Wasser bilden, so ist man sicher, ein reines Baumöl vor sich zu haben, bildet es aber eine kreisrunde Scheibe, so wird damit die Reinheit des Oeles nicht fraglich.

Die Erkennung der Fettsubstanzen auf dem Wege der Verseifung und aus den Resultaten derselben hat J. KÖNIG und v. DER RECKE versucht (Zeitschr. d. anal. Ch. 19, S. 291 u. f.). Ein Th. des Oeles oder Fettes wird mit 2 Th. Bleioxyd und der nöthigen Menge Wasser im Wasserbade längere Zeit unter bisweiligem Umrühren verseift, die Seife mit Wasser durchknetet und der wässrige Theil filtrirt. Dieser hinterlässt abgedampft das Glycerin nebst etwas Bleioxyd. Der Verdampfungsrückstand ist daher in Weingeist zu lösen, zu filtriren und das Filtrat wieder abzdampfen. (Da Glycerin beim Abdampfen Einbusse erleidet, so ist nur eine Wärme von circa 60° C. anzuwenden. HAGER.) Die vom Glycerin befreite Bleiseife wird getrocknet und daraus das Bleioleat mit Aether extrahirt, der Aetherauszug aus einem tarirten Glaskolben abdestillirt, der Rückstand getrocknet und gewogen, denn durch Bestimmung des Bleioxyds erfährt man die Menge der Fettsäure. Die Bleiseife wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Fettsäure mittelst Aethers abgesondert. Die Aetherlösung hinterlässt aus dem allmählich angeheizten Wasserbade destillirt die Fettsäuren. Die Bleichloridmasse kann noch Glycerin enthalten. Man sättigt sie mit Bleioxyd und extrahirt sie dann mit Weingeist etc. Von den Resultaten der Untersuchung gewähren nur diejenigen aus der Bleiseife einige Sicherheit. Die erwähnten Chemiker fanden in

	Butter	Cacaoöl	Talg	Schwei- nefett	Oliven- öl	Rüb- öl	Lein- öl
Oelsäure	Proc. 20,61	49,06	55,82	32,68	—	—	—
Starre Säure	—	72,38	50,54	46,10	65,95	—	—
Glycerin	—	7,98	0,23	0,13	6,20	3,76	4,40
Summe der Fettsäuren	—	92,99	99,60	101,92	98,63	—	—

Die verschiedenen Verseifungen, wie durch Bleioxyd, Kali, Kalkerde, ergaben verschiedene Mengen Glycerin, die Verseifung mit Kali aber die grösste Menge.

Die fetten Oele werden durch Beimischung von Harzölen und Paraffinölen specifisch leichter, durch Beimischung von Oelsäure und Harz oder Kolophon specifisch schwerer.

	spec. Gew. bei 15—16° C.	Gefrierpunkt
Acidum oleïnicum	0,898	—0,900
Oleum Amygdalarum dulcium et amararum	—0,901	—6° C.
— Arachis (Erdnussöl)	0,918	—0,9187
— Avellanae nuc. (Haselnussöl)	—	—2° bis —3° C.
— Camellinae (Dotteröl)	0,9165	—0,917
— Cannabis (Hanföl)	—	—3° bis —4° C.
— Crotonis Tiglii	0,9154	—0,9162—0,924
	—	—10° bis —18° C.
	0,925	—0,926—0,928
	—	—18° bis —19° C.
	0,926	—0,9276
	—	—27° bis —28° C.
	0,940	—0,955

	spec. Gew. bei 15–16° C.	Gefrierpunkt
Ol. Fagi silv. sem. (Bucheckernöl)	0,920 — 0,921 — 0,922	— 16,5° bis — 17,5° C.
— Formicarum (Ameisenöl)	0,912 — 0,913	
— Gossypii fuscum, Cottonöl (rohes Baumwollensamenöl)	0,927 — 0,928	— 1 bis — 3° C.
— Gossypii depurat.	0,927 — 0,928 — 0,930	— 2° C.
— Gossypii dep. (sehr altes)	0,945	
— Helianthi annui (Sonnenbl.-Oel)	0,922 — 0,924 — 0,926	— 16° C.
— Jecoris Aselli	0,9205 — 0,927 — 0,945	0°
— Juglandis nuc.	0,926 — 0,9268	— 27,5° bis — 28° C.
— Lardi (Specköl)	0,9169	— 1° C.
— Lini	0,932 — 0,9347 — 0,935	— 27° bis — 27,5° C.
— Madae	0,926 — 0,928	
— Olivae	0,915 — 0,916 — 0,917	+ 2° bis + 4° C.
— Ossium (Knochenöl)	0,955 — 0,958 — 0,960	0° C.
— Ovis pedum (Hammelfotenöl)	0,9162	0° C.
— Palmarum	0,9046	
— Papaveris	0,923 — 0,924 — 0,925	— 18° bis — 18,5° C.
— Peponis (Kürbisöl)	0,923	
— paraffinicum (Paraffinöl)	0,909 — 0,910 — 0,914	— 6° bis — 6,5° C.
— Persicorum (Pflirsichöl)	0,9187 — 0,927	— 20° C.
— Pruni domestici sem.	0,912 — 0,913	
— Rapae (Rapsöl), Colzaöl (Repsöl)	0,913 — 0,9135 — 0,914 0,9144 — 0,915 — 0,9168	— 6° bis — 6,5° C. — 2° bis — 3° C.
— Resedae luteolae	0,935 — 0,936	
— Resinae (Harzöl)	0,879 — 0,880 — 0,884	
— Ricini	0,961 — 0,964 — 0,9667	— 17° bis — 18° C.
— Sesami Germ. (Myagri)	0,925	— 18° C.
— Sesami Oriental.	0,9216 — 0,9235 — 0,924	— 5° C.
— Sesami Ostindic.	0,932 — 0,933	
— Sinapis albi	0,9136 — 0,914	— 16° C.
— Sinapis nigri	0,916 — 0,917	— 18° C.
— Tauri pedum	0,914 — 0,916 — 0,9165	0° C.
— Vitidis (Traubenkernöl)	0,918 — 0,920	— 16° C.
Fischthran, Wallfischthran	0,924 — 0,928	
Sebum	0,9137.	

Das spec. Gewicht der Oele wird entweder mit einem 10-g-Glase oder auch durch die Schwimprobe erforscht. Man mischt 2 Vol. 90-proc. Weingeist mit 1 Vol. Wasser und erhält damit einen 60-proc. Weingeist von 0,914 spec. Gew. Man giebt in diese Mischung (bei 15–16° C.) einige Tropfen des Oels und agitirt sanft. Durch Zutropfen von 90-proc. Weingeist oder Wasser erreicht man die Flüssigkeit, in welcher die Oeltropfen schwimmen, ohne das Bestreben nach oben oder unten zu steigen zu zeigen. Man filtrirt und bestimmt das spec. Gew. der weingeistigen Flüssigkeit. Es existiren zur Bestimmung des spec. Gew. der fetten Oele besondere Aräometer, z. B. der PINCHON'sche, DONNY'sche, doch sind diese Instrumente theuer und oft den Anforderungen nicht genügend.

Die Verfälschung mit Harz, Kolophon, Fichtenharz, Terpen-
thin kommt vor, besonders bei Leinöl. Ein Gemisch aus 75 Th. Leinöl und
25 Th. Harz ist so flüssig wie fettes Oel, nur specifisch schwerer als Leinöl.
Einfach und glatt ist HAGER's Methode der Ausschüttelung mit 77-proc. Weingeist
in einer Wärme von 40–50° C. 10g des verdächtigen Oels werden in einem
tarirten Glaskölbchen 4–5 mal mit je 30ccm des 77-proc. Weingeistes kräftig

durchschüttelt, auf 50—60° C. erwärmt und wiederum durchschüttelt. Nach dem jedesmaligen Erkalten bis auf +40 bis 30° C. wird die Weingeistschicht, so trübe wie sie ist, decanthirt. Die Decanthate werden in einem Glasgefäße gesammelt und einen halben Tag beiseite gestellt, während welcher Zeit etwa gelöstes fettes Oel sich am Grunde der Weingeistschicht ansammelt. Der 77-proc. Weingeist wird durch Mischung von 3 Vol. 68-proc. (verdünntem) und 2 Vol. 90-proc. Weingeist hergestellt.

Man kann auch 10 g des verdächtigen Oels in der Wärme 2 mal mit je 30 ccm 90-proc. Weingeist und dann 3 mal mit je 30 ccm 68-proc. Weingeist ausschütteln, die Decanthate zusammengiessen und zum Absetzen etwa gelösten Oeles einen halben Tag beiseite stellen.

Die immer noch etwas trübe Weingeistschicht wird von dem am Grunde angesammelten Oele abgossen und in einer tarirten Schale in der Wärme des Sandbades eingetrocknet. Das Oel, welches sich in den weingeistigen Decanthaten abgeschieden hat, wird dem in Folge noch anhängenden Weingeistes trüben Oele in dem Glaskölbchen zugegossen und nun das Kölbchen im Sandbade erhitzt, bis aller Weingeist und alle Feuchtigkeit aus dem Oele verdampft ist, hierauf das Oel gewogen, auch wohl sein spec. Gew. bestimmt. Das Resultat ist ziemlich genau und dürften vom Harze 5 Proc. seines Gewichtes als Fettsubstanz in Abzug zu bringen sein. 12 g des oben erwähnten 25-proc. Harz enthaltenden Leinöls ergab nach beiden Modificationen der Ausschüttelung analysirt 3,1 und 3,23 g Harz, 8,8 und 8,7 Leinöl. Dasselbe harzhaltige Oel, nach den folgenden angegebenen Methoden untersucht, ergab völlig ungenügende Resultate, z. B. 7 g Oel und 4 g Harz, 9,3 g Oel und 2,2 g Harz.

Etwa gegenwärtiges Harzöl wird von dem 77-proc. Weingeist gelöst, nicht aber etwa gegenwärtige Paraffinöle.

Obige Methode der Ausschüttelung mit 77-proc. Weingeist ist ein verbessertes Verfahren, wie solches im Handb. II, S. 575 angegeben ist.

Ein anderes Verfahren wird von W. RÖDIGER (Chemiker-Ztg 1881, S. 499) angegeben. Findet man das spec. Gew. schwerer und liegt daher der Verdacht einer Fälschung mit Harz vor, so soll man 100 g des Oeles oder Fettes mit soviel Kaliumcarbonat, als dem 3. Theile des etwaigen Harzgehaltes entspricht (7—8 g werden meist genügen), dann mit doppelt soviel Wasser (15—16 g) mischen und 15 Minuten über freier Flamme in einem Kolben kochen. Nach dem Erkalten bis auf 50° C. sollen 100 g Benzin (Benzol?) zugesetzt und nach tüchtigem Durchschütteln und Absetzenlassen die ölige Schicht von der Harzseife getrennt, diese letztere mit Wasser, welches eine überschüssige Menge Kochsalz enthält, aufgenommen und bis zur sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, aufgeköcht und zum Absetzen beiseite gestellt werden. Es sondert sich die Harzschiebt von der Salzlösung scharf ab. Die Harzmasse wird bis zum Verschwinden des Benzingeruches erhitzt etc. Dass dieses Verfahren keine genauen Resultate liefert, wird zugestanden.

Folgende Methode der Harzbestimmung ist einige Male ausgeführt und giebt ziemlich annähernde Resultate.

Man löst 5 g trocknes geschmolzenes Aetznatron in 10 ccm Wasser und mischt 10 g des fraglichen Oels und 20 ccm Weingeist hinzu. Unter Agitiren und Erhitzen bis zum Aufkochen wird die Saponification vollendet. Die Flüssigkeit wird nun bis zur Verdampfung des Weingeistes und eines Theiles des Wassers erhitzt, hierauf mit circa 10 g Kochsalz versetzt, damit gemischt und endlich mit 40—50 ccm Wasser übergossen und durchrührt. Die Seifenmasse wird in einem leinenen Colatorium gesammelt, sanft ausgedrückt und nun in

einer Porcellanschale dünn ausgebreitet und getrocknet. Die zu Pulver zerriebene Seife wird mit Aether extrahirt. Dieser löst die Harzseife und nur kleine Mengen der Fettsäure-Seifen. Nach dem Abdampfen der Aetherlösung wird die zurückbleibende Harzseife mit 10 proc. Schwefelsäure übergossen, aufgeköcht etc. Das gesammelte Harz wird durch Umschmelzen in Wasser gereinigt, endlich getrocknet und gewogen. Bei diesem Verfahren ist die Menge des Aethers bestimmt worden, um die Menge Natriumoleinat zu erfahren, welche Aether neben der Harzseife zugleich gelöst hat. 100 ccm Aether lösen 4 g Natriumoleinat. Sind zugleich Paraffinöle gegenwärtig, so muss die gesammelte Seife in 30-proc. Weingeist gelöst und filtrirt werden. Im Filtrum bleiben die Paraffinöle zurück. Bei Gegenwart von Paraffinölen wird die Lösung der Seife in dem 30-proc. Weingeist nicht klar, sondern trübe oder milchig sein. Ist die Lösung klar und schwimmt an ihrer Oberfläche keine Oelschicht, so ist auch Paraffinöl nicht gegenwärtig. Das Filtrat wird eingedampft und ausgetrocknet und dann mit Aether wie oben angegeben behandelt.

Die Natriumharzseife ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther nicht löslich, nimmt aber von diesen Flüssigkeiten gewisse Mengen auf, damit tropfbare Flüssigkeiten bildend. Natriumoleinat erfordert bei 16° C. 25 Th. Aether zur Lösung. Ein entsprechendes Quantum Fettsäure muss von der gefundenen Menge Harz in Abrechnung gebracht werden. Hatte man z. B. 15 ccm Aether verbraucht, so sind 0,25 g als Fettsubstanz im Harz vertreten und in Abzug zu bringen.

Wenn das spec. Gew. eines fetten Oeles auffallend grösser ist, so ist auch eine Harzzumischung mehr denn wahrscheinlich. Ein Leinöl mit 25 Proc. Harz war dickfliessend wie fettes Oel. Das reine Leinöl hatte ein spec. Gew. von 0,929, dasselbe Oel mit 25 Proc. Harz (Colophon) vermischt ein spec. Gew. von 0,9668. Nach der vorstehenden Methode untersucht, wurden 26,2 Proc. Harz gefunden.

Prüfung der Schmieröle. Die Schmieröle für Maschinentheile, besonders metallene, müssen folgende Eigenschaften haben: Sie müssen 1) die Reibung auf ein geringes Maass reduciren, 2) die Wärme aus der Reibung mindern, was sie eben thun, wenn sie den Widerstand in der Reibung auf ein höchst geringes Maass reduciren, und 3) eine bedeutende Adhäsionskraft besitzen. 4) Sie dürfen mehrere Tage der Luft ausgesetzt nicht an der Eigenschaft sub 1 merklich Einbusse erleiden, weder zähschmierig werden noch verharzen und 5) müssen sie gegen die Metalle ein indifferentes Verhalten zeigen, also bei Verwendung auf Theile von Eisen, Mangan, Nickel keine Säure, bei Verwendung auf Messing, Kupfer, Zinn etc. keine vorwiegende Alkalien enthalten.

Verwendung als Maschinen-Schmieröle finden die Harzöle, thierische und vegetabilische Fette, Paraffinöle, Thrane. Die Harze und Paraffinöle sind durchweg keine Schmieröle, werden aber den animalischen und vegetabilischen Fetten beigemischt, weil sie im Preise billiger sind und conservirend wirken.

Die Eigenschaft sub 1) wird durch besondere Vorrichtungen erprobt, welche dem Pharmaceuten, der dergleichen Untersuchungen selten auszuführen hat, nicht zu Gebote stehen. Ein Ersatz für diese Vorrichtungen sind drei Flaschengefässe *A, B, C*. Die Flasche *A* ist zu $\frac{1}{3}$ mit reinem Baumöl, die Flasche *B* ebenso mit einem Gemisch aus 2 Gew.-Th. Brennpetroleum und 8 Gew.-Th. Baumöl und die Flasche *C* mit Paraffinöl oder Harzöl angefüllt. Jede Flasche ist mit einem eingeschlifenen Glasstopfen oder einem Kork geschlossen. Wird die Flasche geneigt, so dass die Oelmasse den unteren Theil des Stopfens deckt, dieser

etwas gelockert, so dass zwischen Kork und Glas eine Oelschicht tritt, dann der Stopfen um seine Achse gedreht, so leistet er bei *A* keinen Widerstand und macht sich auch nicht hörbar. Bei *B* ist ein geringer Widerstand, auch eine Andeutung eines Tones bemerkbar, bei *C* aber ist ein starker Widerstand vorhanden und ein lautes Schreien hörbar. *A* repräsentirt ein gutes, *B* ein mittelmässiges, *C* ein unbrauchbares Schmieröl. Nach diesen Mustern lässt sich ein Schmieröl, welches in gleicher Weise geprüft wird, als sehr gut, mittelmässig und schlecht bezeichnen. Die Eigenschaft sub 2 entspricht der Eigenschaft sub 1. Die Eigenschaft sub 3 vergleicht man mit der entsprechenden des Baumöls, indem man ein Messing- oder Eisenblechstück in Baumöl untertaucht, genau eine halbe Minute abtropfen lässt und das Mehrgewicht des Bleches bestimmt, dann das gleiche Experiment mit dem fraglichen Schmieröle unternimmt. Die Eigenschaft sub 4 wird geprüft, indem man auf eine Glasscheibe das Schmiermittel aufstreicht und 3—4 Tage der Luft aussetzt. Es soll nicht zähe und fadenziehend werden. Die Eigenschaft sub 5 wird geprüft durch Einsetzen von Zink, blankem Eisen, Messing in das Schmieröl. Höchstens entfernte Spuren Eisen dürfen nach 3-tägiger Digestion (bei 60—80° C.) in das Oel übergehen. Vom Zink und Messing dürfen nur solche Spuren nach 1-tägiger Digestion gelöst werden. Die Metalle werden vor und nach der Digestion gewogen. Ihre Gewichte sollen fast dieselben bleiben. Ist das Schmieröl starr, so werden die Experimente bei Temperaturen vorgenommen, bei welchen sie gerade schmelzen. Im Uebrigen kann man auch in Betreff der Prüfung das Verfahren befolgen, welches C. DEITE (Berlin) in der pharm. Centralh. 1878, S. 109, veröffentlichte.

Die mineralische Substanz in den Schmierfetten ist präparirter Talkstein (Talcum Venetum), mitunter auch Graphit.

Bei Gegenwart fetter Substanzen in den Schmierfetten müssen dieselben durch Filtration in der Wärme gesondert werden, ehe zur Prüfung geschritten wird.

Behufs Bestimmung der Harze, Paraffinöle, Harzöle in den Schmierfetten soll man in folgender Weise verfahren: Die fettige harzige Mischung wird mit der genügenden Menge Aetznatronlauge und Weingeist gemischt, im Wasserbade unter bisweiliger Agitation bis zur vollendeten Saponification erhitzt, der Weingeist verdampft, dann der Rückstand nach Zusatz von Wasser mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Beim Erwärmen im Wasserbade sammelt sich die abgeschiedene Fettsäure nebst Harz am Niveau oder am Grunde der Flüssigkeit. Nach dem Erkalten decanthirt man die wässrige Flüssigkeit und wäscht die Fettmasse mittelst kalten Wassers ab. Hierauf übergiesst man sie mit einem vielfachen Volumen Wasser, erwärmt bis auf 50—60° C. und versetzt allmählich mit kleinen Portionen zerriebenem Natronbicarbonat. Es bildet sich nun wiederum unter Kohlensäureentwicklung aus den Fettsäuren eine Seife, welche in Lösung übergeht, während das Harz unberührt bleibt und sich entweder geschmolzen an die Gefässwandung ansetzt oder als eine zarte trübende Masse in der Seifenlösung herumschwimmt. Wesentlich ist die Verwendung des Natriumbicarbonats und eine Wärme, welche 60° C. nicht überschreitet. Die Resultate sind nur annähernde.

THOMPSON bestimmt die Mineralöle in den Schmierfetten, indem er diese mit weingeistiger Aetznatronlösung kocht und verseift, dann mit Sand mischt und das Gemisch mit Petroläther extrahirt. Der Petroläther löst das Mineralöl. Durch Destillation dieser Lösung bei 90° und allmählich steigend bis auf 110° C. erhält man das Mineralöl im Rückstande.

Einige Harzöle verseifen sich mit Aetznatron und die Seifen derselben sind in Weingeist löslich, in Wasser schwerlöslich. Die Harzöle sind in einem mehrfachen Vol. Weingeist von 0,855 spec. Gew. (einer Mischung aus 2 Vol. 90-proc. Weingeist und 1 Vol. 68-proc. Weingeist) bei 35 bis 40° C. löslich und können damit den andern Fett- und Paraffinsubstanzen entzogen werden.

Mehrere Methoden der Schmieröl-Untersuchungen findet man in den chem. techn. Mittheilungen 1877—78. S. 395 u. f. angegeben, ferner in einer Arbeit von F. FISCHER in DINGLER's polyt. Journ. 236, S. 487.

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe (Paraffinöle, Harzöle, Mineralöle etc.) lässt sich nach A. H. ALLEN und W. THOMSON in folgender Weise ermöglichen. 5g des Schmiermittels werden in einer Schale mit 25ccm einer weingeistigen 8-proc. Aetznatronlösung erhitzt, nach dem Erkalten behufs Lösung der Seife mit 50ccm warmem Wasser versetzt und in einen Scheidetrichter von 200ccm Rauminhalt gegeben, die Schale mit 20—30ccm Wasser nachgewaschen und dann 30 bis 50ccm Aether hinzugemischt. Die Abscheidung der Aetherschicht wird durch Abkühlen oder Zusatz einiger ccm Weingeist beschleunigt. Diese Aetherschicht enthält die unverseifbare Substanz. Sie wird der Destillation aus dem nach und nach angeheizten Wasserbade unterworfen und hinterlässt als Rückstand die erwähnten Kohlenwasserstoffe. Die Extraction der Seifenlösung mittelst Aethers muss einige Male wiederholt werden. Untersucht wurden Gemische aus Olivenöl mit 60 Proc. Schieferöl (gefunden 58,28); Olivenöl mit 20 Proc. Schieferöl (gef. 19,37); Olivenöl mit 60 Proc. Harzöl (gef. 53,05 und 59,42); Olivenöl mit 20 Proc. Harzöl (gef. 19,61); Schweineschmalz mit 40 Proc. Paraffin (gef. 40,48) (Chem. News 43, S. 267. Chem. Centralbl. 1881, S. 477).

Der im Handbuch II, S. 574 angegebenen Prüfungsmethode V, der Verseifungsprobe, ist die Ammoniakprobe VI anzuschliessen. Es werden 3 Vol. des Oeles mit 1 Vol. 10-proc. Aetzammons unter starkem Schütteln gemischt. Es erfolgen Linimentmischungen.

weissliche	weisse	milchweiss	gelbliche	gelbe
mit Nussöl	Mandelöl	Ricinussöl	Provenceröl	Baumöl
Rüböl (roh.)	Rüböl (raff.)		Mohnöl	Leinöl
				Hanföl
				Dotteröl
				Senföl
				Leberthran.

Von diesen Mischungen sind die mit Olivenöl, Leinöl, Nussöl, Hanföl, Rüböl, Senföl, Leberthran nicht tropfbarflüssig, die anderen dickflüssig.

Pyrolin hat man das Fett genannt, welches man aus Seifenwasser abscheidet und mittelst überhitzten Wasserdampfes destillirt.

Banknussöl ist ein in Frankreich vorkommender Handelsartikel, welcher zur Verfälschung des Olivenöles viel verwendet werden soll. Die Banknüsse werden von den Molukken und von Réunion eingeführt und sollen 60 Proc. Oel ausgeben. Das Oel hat ein spec. Gew. von 0,940 und weicht also von demjenigen des Olivenöles bedeutend ab. Ein schweres Olivenöl ist also einer Fälschung mit Banköl verdächtig. Auch gereinigtes Baumwollensamenöl dient zur Verfälschung des Olivenöls.

Oelfirnissbaumöl, Oleum Elaeococci Verniciae. Der Oelfirnissbaum ist in China und Cochinchina einheimisch, wird aber in Algier cultivirt und das Oel aus den Samen ausgepresst. Es ist ein schnell trocknendes Oel, welches durch Erhitzen und auch durch den Einfluss des Lichtes aus dem flüssigen in den starren Zustand übergeht. Das spec. Gew. des flüssigen, kalt gepressten Oeles

ist 0,936. Mit Bleioxyd verseift sich das Oel nur schwierig. Die Bleiseife ist in Aether löslich. Die eine der Fettsäuren scheidet aus der weingeistigen Lösung in Lamellen aus, welche bei 44° C. schmelzen und schnell verharzen (CLOEZ).

Die Prüfung der fetten Oele auf spectrokopischem Wege hat GILMOUR versucht. Vergl. Pharm. Journ. and Trans. Vol. VI, 3 Ser. Nr. 311, S. 981 und Jahresbericht über d. Fortschr. der Pharmacognosie etc. 11. Jahrg. 1876, S. 362 (1877).

Oliva.

Oleum Olivae viride. Mehrere Sorten des Baumöls kommen nicht mehr grünfarbig in den Handel, gewöhnlich gelb mit einem Stich ins Grünliche. Malagaöl ist gelb und ein vorzügliches Oel. Die Bezeichnung viride ist somit eine unpassende und sollte die einfache Benennung Oleum Olivae als die das gewöhnliche Baumöl bezeichnende angenommen werden.

Das Insekt, welches in der Olivenfrucht sein Heim findet und die Oliven-ernte nicht selten bedeutend schädigt, ist *Dacus Oleae* (Oliven-Brandfliege). Dieses Insect vermehrt sich im Jahre 2mal durch Eier.

Turnantöl, Tournante-Oel, Huile tournante, nennt man das zuletzt aus den Früchten durch Gährung und Kochung mit Wasser abgesonderte, trübe, dickflüssige Oel, welches viel Schleim und Extractivstoffe enthält. Mit einer 33,3-proc. Pottaschenlösung stark geschüttelt liefert es eine emulsive Flüssigkeit, welche sich lange Zeit stabil erweist und sich nicht scheidet. Als Identitätsprüfung gilt eine Mischung von 1 Th. des Oels mit 36 Th. einer 14,25-proc. Natronlauge (1,200 spec. Gewicht). Nach 5 Stunden muss die Mischung noch homogen sein und darf sich am Niveau der Flüssigkeit keine Oelschicht angesammelt haben. Diese Eigenschaft giebt man dem Baumöl auch durch Mischung oder Emulgiren mit Eidotter. Auf 1 Liter Baumöl nimmt man 2 Eidotter und 10ccm Wasser. Um die Fettmenge zu bestimmen, wird dieses Oel mit $\frac{1}{3}$ -Vol. verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und dann mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Fett löst.

Durch Mischung von 10—20 Th. Oelsäure mit 100 Th. Rüböl stellt man auch ein Turnantöl her. Die Erkennung solcher Nachbildungen ist schwierig. Das Oel ist mittelst Aethers zu extrahiren, wenn nöthig zu filtriren und nun den Proben auf Olivenöl zu unterwerfen. Da das Turnantöl viel freie Fettsäure enthält, so wird sein spec. Gewicht meist schwerer als das des guten Oeles sein.

Turnantöl ist die sogenannte Oelbeize in der Türkischrothfärberei.

Präliminarprobe. Das Verhalten des Olivenöls gegen conc. Schwefelsäure lässt sich für die Untersuchung dieses Oels ausnutzen. Zunächst giebt man circa 1ccm des Oels in ein Reagirglas und dazu 2ccm Aether. Es erfolgt eine klare Mischung. Ist sie bei grünen Olivenöl trübe, scheiden sich auch wohl starre Partikel darin ab, so kann man annehmen, dass ein künstlich gefärbtes Olivenöl vorliegt. Dann giebt man zu der Mischung circa 1ccm. concentrirte reine Schwefelsäure. Diese sinkt im Olivenöl unter und sammelt sich am Grunde. Anfangs erfolgt an der Berührungsfläche der Säure und Oel-Aetherschicht eine starke Trübung und nach und nach innerhalb 3 Minuten färbt sich die Säure etwas, doch nur gelb bis hellbraun, bei Gegenwart vieler fremden Oele aber mehr oder weniger dunkelbraun. Nun schüttelt man erst behutsam, zuletzt kräftig um und setzt bei Seite. Die Mischung erfolgt unter Aufkochen des Aethers. Bei reinem gelbem Olivenöl findet sich nach einer halben bis ganzen Stunde eine untere klare gelbe bis gelbbraune Schicht und eine etwas trübe, aber kaum ge-

farbte obere Aetherschicht. Bei grünem Oel ist letztere hellgrün. Bei Gegenwart mehrerer fremden Oele (Arachis-Oel, Baumwollsaamenöl, Mohnöl, Rüböl, Nussöl) ist die obere Schicht mehr oder weniger farbig bis dunkelfarbig, bei einigen ist dies auch die untere Säureschicht, welche auch zugleich meist undurchsichtig trübe ist. Hellgrün ist die obere Schicht nicht. Nur Sesamöl, Pfirsichkernöl, Leinöl entgehen in dieser Probe der Erkennung, doch sind dieselben in der Elaidinprobe und in den folgenden Proben leicht zu bestimmen.

Hat man nun mit dieser Präliminarprobe ein Urtheil gewonnen, so schreite man zu folgenden beiden Proben, welche die Präliminarprobe gleichsam vervollständigen.

I. Schwefelsäure-Contact-Probe. Eine sehr einfache Prüfung des Baumöls, besonders der gelbfarbigen Olivenöle auf eine Beimischung von fremden Oelen, besteht darin, dass man circa 2ccm reiner conc. Schwefelsäure in einen 1,5cm weiten Reagircylinder giebt und dann ein gleiches Vol. des Oels behutsam so darauf giesst, dass eine Mischung beider Flüssigkeiten nicht stattfindet und das Oel auf der Säureschicht ruht. Bei echtem Olivenöl färbt sich die Fläche, in welcher sich beide Flüssigkeiten berühren, nur kräftiger gelb, nach 3—5 Minuten braungelb, jedoch ergibt sich, die Flüssigkeiten gegen eine weisse Fläche betrachtet, immer noch eine gewisse Durchsichtigkeit. Erst nach 10 Minuten nimmt jene Berührungsfläche eine etwas dunklere braunere Färbung an. Bei einigen guten Sorten ist die braungelbe Färbung der Berührungsfläche noch nach 15 Minuten erhalten. Bei Gegenwart fremder Oele tritt an der Berührungsfläche schon in 3—5 Minuten dunkle Bräunung, selbst oft eine schwarzbraune Färbung ein. Ist also die Berührungsfläche oder die Mittelschicht nur gelbbraun oder hellbraun, so liegt wahrscheinlich reines Olivenöl vor. Nun mischt man beide Schichten, Oel und Säure, durch Schütteln und stellt beiseite. Nach 15 bis 20 Stunden hat sich bei reinem Oele ein Schichtung vollzogen, bei gelbem Olivenöl ist die untere Säureschicht fast farblos oder nur wenig gelblich oder bräunlich gefärbt und die Oelschicht ist trübe und etwas blassgelblich, durchscheinend. Bei grünem Olivenöl ist die Säureschicht gewöhnlich gelblich oder bräunlich gefärbt und darüber befindet sich die grüne Oelschicht, aber ebenfalls durchscheinend. Bei Gegenwart fremder Oele scheidet sich die Säure meist mehr oder weniger gefärbt ab, die darüber stehende Oelschicht ist mehr oder weniger dunkel bis schwarzbraun gefärbt, stark trübe und nicht durchscheinend.

Manches Sesamöl könnte in dieser Probe täuschen, jedoch würde es sich, wenn es Europäisches Sesamöl ist, durch die rothe Farbe bei Einwirkung von Kupfer und Salpetersäure in der Elaidinprobe einerseits verrathen, andererseits würde es eine nicht starre, sondern flüssige oder durchscheinende oder von flüssigen Schichten durchsetzte Elaidinmasse ausgeben, denn die Sesamölelaidinmasse ist in den ersten 24 Stunden eine dickflüssige und nicht starre, während bei reinem Olivenöl in den ersten 8 Stunden eine undurchsichtige starre gelblich-weiße Elaidinmasse erfolgt.

II. Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe. Diese Probe schliesst sich der Schwefelsäurecontactprobe an und lässt die Beimischung der meisten fremden Oele leicht erkennen. Nur das Ostindische Sesamöl muss in besonderer Weise aufgesucht werden. Das Reagens ist ein Gemisch aus gleichen Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und reiner Salpetersäure von 1,185 spec. Gewicht. In ein Reagirglas giebt man 2 Vol. des Oels und 1 Vol. des Reagens und schüttelt kräftig durcheinander. Bei reinem Olivenöl ist die Mischung milchigtrübe und blassgelb oder bei grünem Baumöl blassgrün. In dieser

Verfälschung verbleibt die Mischung durch mehrere Stunden, und nur die klare Säuremischung scheidet ab und trägt eine trübe blaugelbliche oder blaugrüne Oelschicht. Bei Gegenwart von fremden Oelen ist die Mischung sofort oder im Verlaufe einer halben Stunde mehr oder weniger dunkelfarbig bis dunkelbraun (z. B. bei Gegenwart von Baumwollensamenöl). Bei Gegenwart von Europäischem Sesamöl wird die Mischung im Verlaufe einer halben Stunde roth und nicht dunkel. Bei Gegenwart von Ostindischem Sesamöl wird die Mischung wohl um etwas dunkler, aber nicht in dem Maasse, dass man eine Verfälschung mit Sicherheit behaupten könnte. Hier muss die Schwefelsäurecontactprobe und Elaidinprobe aushelfen, denn die Berührungsfläche zwischen Schwefelsäure und Ostind. Sesamöl wird innerhalb einer halben Stunde dunkelbraun. Wird dann durch Schütteln eine Mischung bewirkt und nun die Flüssigkeit mit 2 Vol. Weingeist durchgeschüttelt, so erfolgt eine sehr dunkelbraune (keine milchig blaugraue) Mischung. In der Elaidinprobe wird, wie schon erwähnt ist, die Oelschicht in den ersten 8 Stunden nicht starr, sondern halbfüssig oder auch flüssig und von starren Massen durchsetzt sein. Da das spec. Gewicht dieses Ostind. Sesamöls 0,932—0,933 (bei 16° C.) ist, so würde auch das spec. Gew. des damit verfälschten Baumöls über 0,916 hinausgehen. Das spec. Gewicht des Französischen Sesamöls ist 0,923, also auch grösser als das des Olivenöls. Das Ostind. Oel färbt sich mit Salpetersäure und auch in der Elaidinprobe nicht roth wie das Französische oder Europäische Sesamöl.

Mit Hilfe der Elaidinprobe, Schwefelsäurecontact-, Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe und der Bestimmung des spec. Gewichts lassen sich die gewöhnlichen Verfälschungen des Olivenöls leicht und sicher nachweisen. Eine Verfälschung mit Harz, Fichtenharz, würde nicht nur das spec. Gewicht des Olivenöls erhöhen, es würde sich auch durch eine starke Bräunung in der Schwefelsäure-Contact-Probe anzeigen. Ein Harz enthaltendes Oel ist meist nicht frei von Wasser und flüchtigem Oele. Giebt man in einem Reagircylinder circa 3ccm des Oels und erhitzt, so beschlägt die innere Wandung des Cylinders über dem Oele mit einer trüben Feuchtigkeitsschicht. Das Harz wird nach dem S. 804 und 805 angegebenen Verfahren nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

Die Prüfung eines Olivenöls erfordert also die Anwendung von 5 verschiedenen Proben. Diese sind: 1) Die Elaidinprobe (Handb. II, S. 572 und 581), — 2) die Schwefelsäure-Contact-Probe, — 3) die Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe, — 4) die Probe mit Silbernitrat (S. 812) und 5) die Bestimmung des spec. Gew. Letztere ist unerlässlich, weil sie Andeutungen auf die Art der Verfälschungssubstanz ergiebt. Bei 17,5° C. muss sich bei reinem Oele ein spec. Gew. von 0,915—0,916 ergeben.

Diese Methoden der Prüfung lassen keine der Verfälschungen übersehen und wo die eine Probe Zweifel zulässt, werden diese durch die andere gehoben. Die Elaidinprobe z. B. ergiebt eine starre nicht durchscheinende Oelmasse meist von gelblichweisser Farbe. Baumwollensamenöl, die Sesamöle, viele der Oele der Cruciferen geben keine starre, oder eine dickflüssige oder eine starre durchscheinende oder eine dickflüssige, von starren Partikeln durchsetzte Elaidinmasse. Ist also die Elaidinmasse nicht weiss, gelblichweiss, starr und undurchsichtig, wohl aber durchscheinend oder dickflüssig und in der Schwefelsäure-Contact- und der Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe färbte sich das Oel dunkelbraun oder dunkelfarbig, so liegt auch ein verfälschtes Olivenöl vor. Da in der Elaidinprobe der Umstand vorwaltet, dass sich bei gemischten Oelen die Oele zu scheiden pflegen, die erstarrenden Oele von den nicht erstarrenden sich abscheiden, so lässt sich die Elaidinprobe unter Umständen für eine annähernd quantitative Bestimmung der zugemischten fremden trocknenden Oele ausnutzen.

Um ein sicheres Urtheil zu gewinnen, greift man auch wohl zu anderen Prüfungsmethoden, selbst wenn dieselben wenig Sicherheit gewähren. Solche sind z. B.

G. MERZ's Probe. Diese besteht darin, dass man 2 gleich weite Probir-cylinder je mit dem Oele zu $\frac{1}{3}$ anfüllt und einen derselben im Sandbade bis auf $200 + 250^{\circ}$ C. (nach MERZ's Angabe genau bis auf 250° schnell, nicht anhaltend) erhitzt. Das echte Olivenöl wird dadurch blasser in der Farbe, und der Geruch des heissen Oeles ist himbeerartig. Der Geruch ist meist nicht von dieser Art, eher fettartig, aber die Farbe des Oeles war bei den aus 10 verschiedenen Stellen bezogenen Olivenölen nach der Erhitzung stets eine auffallend blässere, jedoch ergaben Mischungen des Olivenöls mit Sesamöl, Baumwollensamenöl keine Resultate, welche diese fremden Oele als gegenwärtig angezeigt hätten. Die Mischungen waren z. B. weniger blass an Farbe als das reine Olivenöl, der Geruch des heissen Oels auch unangenehmer, doch immer so unbedeutend, dass sich nicht ein Zeichen der Fälschung daraus entnehmen liess.

Schaumprobe. Wird Olivenöl in einer Menge von circa 80—100 ccm in einer cylindrischen Flasche von 150—200 ccm Rauminhalt eine halbe Minute heftig geschüttelt, so erscheint die Oelschicht von nur kleinen Luftbläschen stark durchsetzt und an seinem Niveau finden sich keine Gruppen grösserer Luftblasen oder etwa eine Schaumschicht.

Die Cohäsionsprobe besteht darin, mittelst eines Glasstabes einen Tropfen auf Wasser zu setzen und nun zu beobachten, welche Form der Oeltropfen in den folgenden Augenblicken annimmt. Der Olivenöltropfen dehnt sich unregelmässig aus, einen buchtig welligen Rand bildend, doch giebt es auch Olivenöle, deren Tropfen zirkelrunde Scheiben bilden. Es ist also diese Probe dann von Werth, wenn die unregelmässige Tropfenform eintritt. Vergl. auch S. 803.

Die spectroskopische Prüfung ist ohne sicheren Halt und würde nur dann von Werth sein, wenn Baumöl weder durch Luft noch durch Sonnenlicht eine Veränderung erlitt. NICKELS wollte das Baumwollensamenöl mittelst dieser Methode nachweisen, doch kann dieses Oel in der Schwefelsäure-Contact- und Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischprobe durch seine dunkelbraune violette bis schwarzviolette Farbe so sicher erkannt werden, dass weitere, minder sichere Methoden für diesen Zweck rein überflüssig sind. (Pharm. Centralh. 1881, S. 284.)

Die Gegenwart von Baumwollensamenöl und anderen Oelen soll sich durch die orangerothe Farbe zu erkennen geben, welche das Oel annimmt, wenn man 15 ccm des Oels mit 2 ccm reiner Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht mischt und in einer Porcellanschale bis zum Schäumen erhitzt, vom Feuer nimmt und umrührt, bis die Reaction nachlässt. Reines Olivenöl erstarrt einige Stunden nach dem Abkühlen zu einer strohgelben Masse, andere Oele erstarren aber nicht oder nehmen eine orangerothe Farbe an. 5 Proc. fremder Oele sollen noch erkannt werden.

Die Probe mit Silbernitrat lässt eine Verfälschung mit den Oelen der Cruciferen, welche sich durch einen Schwefelgehalt von anderen Samenölen zu unterscheiden pflegen, erkennen. In der Chemiker-Ztg. 1879, S. 74 ist dieser Prüfung mehr theoretische Unterlage gegeben. Man soll 1—2 g Aetznatron in 20 bis 30 g Wasser lösen, diese Lösung mit 20 g Olivenöl mischen, bis zum Aufsieden erhitzen und währenddem ein blankes Silberblech hineinhalten. Dieses wird bei Gegenwart von Schwefelverbindungen schwarz. Da die Olivenölfässer häufig mit Laugen gereinigt werden, welche nicht immer von Schwefelverbindungen frei sind, so soll man das Oel zuvor mit kochendem Wasser auswaschen und dieses auf einen etwaigen Schwefelgehalt untersuchen. Bei Gegenwart

desselben ist also die zu untersuchende Oelprobe durch wiederholtes Auswaschen mit kochendheissem Wasser zu reinigen und dann auf Schwefelgehalt zu prüfen.

Zur Prüfung des grünen Baumöls auf eine Färbung mit Kupfer lässt CALLETET 10ccm des Oels mit 0,1 Pyrogallussäure in 5ccm Aether gelöst mischen. Bei Gegenwart von Kupfer erfolgt eine braune Färbung. Das Malaga-Oel soll häufig ein mit Kupferacetat tingirtes fettes Oel sein, welches nicht Olivenöl ist (Journ. de Méd. de Bruxelles 1865, S. 365).

Die häufig als Verfälschungen des Olivenöls benutzten Oele sind:

Arachis- oder Erdnussöl (Handb. II, S. 576). Dieses Oel stimmt mit dem Olivenöl bezüglich des spec. Gewichtes und des Verhaltens in der Elaïdinprobe überein, aber nicht in dem Verhalten in den oben als neu angegebenen Proben mit Schwefelsäure. Das damit gefälschte Olivenöl kann vielleicht auch durch den Bohnengeschmack erkannt werden und durch den Erstarrungspunkt, welcher bei $+8^{\circ}$ C. liegt. Hierbei sammelt sich am Grunde der Oelschicht ein Absatz, der mit einer Sandschicht Aehnlichkeit hat, während reines Olivenöl erst bei $+4^{\circ}$ C. zu erstarren anfängt und die erstarrenden körnigen Massen in der Oelschicht suspendirt bleiben.

Die Erkennung des Baumwollensamenöls im Olivenöl bietet keine Schwierigkeit, denn dieses Oel wird durch conc. Schwefelsäure dunkelpurpurroth gefärbt, verhält sich abweichend in der Elaïdinprobe und hat ein spec. Gewicht, welches oft über 0,930 hinausgeht. Durch conc. Salpetersäure wird es, wenn es nicht farblos ist, grün oder grünlich, welche Farbe in Roth übergeht. Sein Erstarrungspunkt liegt bei -2° C. Schwerer ist, wie auch oben schon hervorgehoben wurde, das Ostindische Sesamöl zu erkennen, wenn dieses nur in geringer Menge dem Olivenöle beigemischt ist. Da es keine starre gelblichweisse, sondern eine dickflüssige oder durchscheinende Elaïdinmasse ausgiebt, so wird es über 10 Proc. im Olivenöle vertreten, so leicht nicht übersehen werden. Die Erkennung der Art der Verfälschung bleibt übrigens in allen Fällen eine sehr schwierige und ist meist nicht zu erreichen. Der Prüfung ist Genüge geschehen, wenn mit Sicherheit eine Verfälschung überhaupt constatirt werden kann. Eine Verfälschung des Olivenöls mit Honig soll in einigen Provinzen Frankreichs häufig vorkommen, auch CHEVALLIER erwähnt sie in seinem Dictionaire. Diese Verfälschung würde in dem Bodensatze aufzusuchen sein. Befindet sich das Oelquantum in einer Flasche, so dürfte ein Erwärmen bis auf 30° C. und kräftiges Durchschütteln eine trübe statt klare Mischung ergeben. Mit Bankulöl verfälschtes Olivenöl verhält sich wie das mit Baumwollensamenöl verfälschte.

Ältere in neuerer Zeit wiederum empfohlene Prüfungs-Methoden sind folgende, welche auch in CHEVALLIER's Dictionaire Erwähnung fanden, aber doch wenig beachtet wurden.

BOUDET's Reactiv (bereits 1832 bekannt geworden) besteht in einer Untersalpetersäure enthaltenden Salpetersäure. Ein Zwanzigstel Untersalpetersäure reicht aus, 1 Th. Olivenöl starr zu machen. Die Solidification des Oels geht um so schneller vor sich, je weniger es fremde Oele enthält. Da aber auch andere Oele mit jener Säure gemischt erstarren, so bietet diese Probe keinen Vortheil und sie wird durch die Elaïdinprobe (Handb. II, S. 572) vollständig und besser ersetzt.

DIESEL lässt das Olivenöl mit roher oder ordinärer Salpetersäure (?) mischen. Reines Oel färbt sich damit grün, dann nach 12 Stunden braun. Das mit 30 Proc. Rüböl (rohem oder raffinirtem?) vermischte Olivenöl färbt sich graugelb, dann braun, mit Mohnöl blassgelb, ohne in Braun überzugehen.

BARBOT's Reactiv ist eine mit Stickstoffdioxyd gesättigte Salpetersäure.

Dieselbe ist grün und stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus. Es ist also wohl nur eine rauchende Salpetersäure. Behufs der Reaction werden 2g des Reagens mit 20g des Oels gemischt. Gelbgrünes Olivenöl giebt eine citronengelbe Mischung, welche in 30 Minuten starr und sehr weiss wird. Das schlechtere Olivenöl (der Tuchmacher) erfordert 40 Minuten zum Starrwerden und ist dann gelblich. Arachis- und Rüb-Oel geben orange gelbe Mischungen, ersteres erfordert 60 Minuten, letzteres 4 Stunden zum Starrwerden. Ersteres ist dann sehr blassgelblich, letzteres citronengelb. Auch diese Probe wird durch die Elaidinprobe ersetzt.

Oleometer giebt es mehrere. Keines derselben hat in Deutschland Eingang gefunden. CHEVALLIER erwähnt das Oleometer LEFEBRE's und das Elaiometer GOBLEY's, das thermische Aräometer PINCHON's. Letzteres misst die Wärme, welche bei der Mischung des Oeles mit conc. Schwefelsäure frei wird. Diese Wärme ist bei reinem Olivenöl geringer als bei verfälschtem. Mischt man 10ccm conc. Schwefelsäure mit 50g Olivenöl, so steigt die Wärme innerhalb 4 Minuten auf 42° C., mit Mohnöl aber bis auf 74,5° C.

ROUSSEAU's Diagonometer ist ein Instrument, dessen Einrichtung auf dem Verhalten des Olivenöls beruht, ein schlechter Leiter der Electricität zu sein, während die als Verfälschungsmittel dienenden Oele gute Electricitätsleiter sind. (Der Name ist aus *διάγειν*, hindurchleiten, und *μέτρον*, Maass gebildet.) In der Zeitschrift d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1880, S. 35, ist ein Diagonometer, von PALMIERI erfunden, erwähnt, was jedenfalls ein Irrthum ist. So praktisch dieses Instrument auch erscheint und obgleich Olivenöl den electricischen Strom nach ROUSSEAU's Angaben 675 mal weniger gut leitet als andere Oele, so ergeben sich beim Gebrauch dieses Instruments eine Menge Hindernisse, deren Erkennung selbst ungemein schwierig ist. Auch das Olivenöl und die Verfälschungsöle unterliegen nicht selten Veränderungen, welche die Prüfungsergebnisse mit diesem Diagonometer hinfällig machen. Das Fichtensamen- und das Haselnussöl sind die beiden bekannten Samenöle, welche wie Olivenöl schlechte Electricitätsleiter sind. Einige der neueren Oele, welche zum Verfälschen dienen, dürften ebenfalls schlechte Electricitätsleiter sein.

Verbesserung des Provenceröls. Um ein Provenceröl von etwas rancidem Geruche wieder zu restauriren, ist es das einfachste, es mit einem Gemisch aus 3g gebrannter Magnesia, 10g Kochsalz und 10ccm Weingeist, auf 1 Liter Oel wiederholt kräftig zu durchschütteln und absetzen zu lassen, endlich nach einer Woche zu decanthiren und den trüben Rest zu filtriren. Das Oelgemisch ist in dicht geschlossener Flasche und am dunklen Orte während des Absetzens zu halten. Wäre der rancide Geruch des decanthirten Oeles nicht verschwunden, so mischt man 20ccm absoluten Weingeist hinzu, erhitzt nach einem Tage das Gemisch bis zur völligen Verdampfung des Weingeistes und filtrirt. Sollte dann der rancide Geruch nicht verschwunden sein, so dürfte jede anderweitige Behandlungsweise resultatlos bleiben. Der Weingeist bildet mit den ranciden Theilen des Oels den Fruchthäthern ähnliche Verbindungen, welche einen angenehmen Geruch haben und beim Erhitzen des Oels sich theils verflüchtigen, theils wegen eines hohen Siedepunktes im Oele zurückbleiben.

Anwendung. Olivenöl hat wie auch andere fette Oele die Eigenschaft, die Darmexcretionen zu erleichtern und zu fördern, KENNEDY will aber noch eine auffallende Wirkung des Olivenöls erkannt haben und zwar die Erweichung selbst Lösung der Gallensteine. Es sollen grosse Gaben (bis zu 150g) in Anwendung kommen neben vollen Gaben Ricinusöl (Deutsche Med. Ztg. 1880, Nr. 38).

(1) *Mixtura oleosa antiecatarrhalis*

WALDENBUG.

℞ Olei Olivae optimi
Syrupi Amygdalarum ana 50,0.
M. D. S. Zweistündlich einen Esslöffel
(bei entzündlichen Katarrhen und auch
bei trägern Stuhlgänge. 1—2 Tropfen mit
1 Theelöffel warmer Milch den Säuglingen
gegeben, beruhigen diese bei andauerndem
Schreien und Koliken in Folge der ge-
nossenen Ammenmilch.)

(2) *Oleum Chloroformii.*

Chloroformöl.

℞ Olei Olivae optimi
Chloroformii ana 10,0.
M. D. S. Zum bewussten Gebrauch.
(Gegen Zahnschmerz in den hohlen Zahn
zu tropfen, zum Einreiben schmerzender
Stellen des Körpers.)

Benedictusöl, J. HEINR. ZAPP's (Cöln), ist ein Gemisch aus Olivenöl und wenigen
Proc. Oleum Rusci und Oleum Juniperi empyreumaticum. (HAGER, Analyt.)

Schweizer Kräuteröl war von je her ein mit Alkanna roth gefärbtes und wohl-
riechend gemachtes Olivenöl und ist nur dieser Name den betreffenden Vorschriften
im Handb. II, S. 583, beizufügen übersehen worden. Es ist also kein Geheimmittel,
wie von einigen Seiten, welche der Praxis fern stehen, geglaubt wurde.

Vegetabilienpomade von E. KREPLIN (Lehrte) ist eine Mischung aus 30 Th.
Stearin und 70 Th. Provenceröl, mit Bergamottöl parfümirt. (1 Büchse 1,50 Mark.)
(HAGER, Analyt.)

Walpurgisöl (aus dem Eichstättler Frauenkloster) soll aus Olivenöl mit etwas
empyreumatischem Wachholderbeeröl gemischt bestehen.

(3) *Pomatum citratum.*Lime juice and Glycerine.
Limonienpomade.

℞ Ceræ flavæ 50,0
Olei Olivae optimi 200,0
Resinae Pini 30,0.
Liquatis imisce
Acidi citrici 2,5
soluta in
Spiritus Vini absoluti
Glycerinae ana 20,0
Olei Bergamottæ
Olei Citri ana 5,0
Olei Aurantii florum 1,0.
Postremum sensim addendo inter fortem
agitationem admisce
Aquæ Rosæ 30,0,
ut fiat massa e flavo albida.

(Eine andere Vorschrift im The Monthly
Review of Med. & Pharm. IV, Nr. 4 giebt
an: Ceræ alb. 15,0; Ol. Amygdal. 240,0;
Glycerin. 30,0; Acidi citrici 2,0; Aq. Rosæ
90,0; Spir. Vini 15,0; Ol. Citri 7,5; Ol.
Amygd. amar. gutt. 4.)

Opium.

Opium kommt in England in Kugel- und Würfelform in den Handel.
Die Kugeln bestehen aus einer weichen schwarzen Masse und sind für die Raucher
bestimmt. Die Würfel bilden eine feste glänzende braunschwarze Masse und
werden als Arzneisubstanz verwendet.

In neuerer Zeit in den Handel kommendes Bulgarisches Opium ent-
hielt nur gegen 8 Proc. Morphin.

Um dem häufig fettreichen Persischen Opium den Fettgehalt zu ent-
ziehen, soll man 10 Th. mit 30 Th. kochendem Wasser behandeln, dazu 3—5 Th.
gelbes Wachs geben und unter sanfter Agitation erhitzen, damit sich das Oel
mit dem schmelzenden Wachs mischt. Nach mehrstündigem Stehen an einem
warmen Orte behufs Scheidung der Fettschicht lässt man erkalten. In Deutsch-
land darf aus solchem Opium weder Tinctur noch Extract bereitet werden.

Extrahirtes Opium wird ein Opiumfalsificat genannt, welches dem guten
Opium im Handel untergeschoben wird. In irgend einer Weise wird Opium mit
Wasser extrahirt, der Auszug mit wenig Aetzammon versetzt, nach einigen Tagen
das ausgeschiedene Morphin abgesondert, die Colatur zur Extractdicke ein-

gedampft und mit dem Rückstande aus der Extraction vermischet. Diese Masse wird mit etwas gutem Opium zusammengeknetet und in Stäbe, Kugeln oder Kuchen geformt. Nun enthält jedes Opium etwas Ammon, denn wenn man das Pulver eines reinen Opiums mit Aetznatronlauge anrührt und einen Stab mit Salzsäure nähert, so treten die Dämpfe auf. In diesen Fällen, in welchen der Morphingehalt unter 10 Proc. hinabgeht, könnte eine Bestimmung des Aetzammons durch Destillation mit Kalilauge der richtige Weg sein, jenes Falsificat zu erkennen. Der Gehalt von 0,5 Proc. Ammon wäre als ein normaler anzunehmen. Ein grösserer Gehalt deutet auf eine Verfälschung.

Neben der Aschenbestimmung dürfte heute auch die Ammonbestimmung eine nothwendige Aufgabe der Prüfung eines Opiums sein. Auffallend ist es, dass in keiner der veröffentlichten Opiumanalysen Ammon als Bestandtheil figurirt.

Zu den Verfälschungsmitteln des Opiums gehören Sesamsamen, Catechu, Pflaumenmus, Getreidemehl, Thonerde. Getreidemehl wird aber leicht durch das Mikroskop erkannt. Der mit verdünntem Weingeist ausgewaschene Rückstand aus der Bereitung der Tinctur ergibt bei echtem Opium theils durchscheinende, theils durchsichtige Massen, aus Trümmern des Pflanzengewebes bestehend, hauptsächlich aus dem Epiderm und Prosenchym der Mohnkapseln.

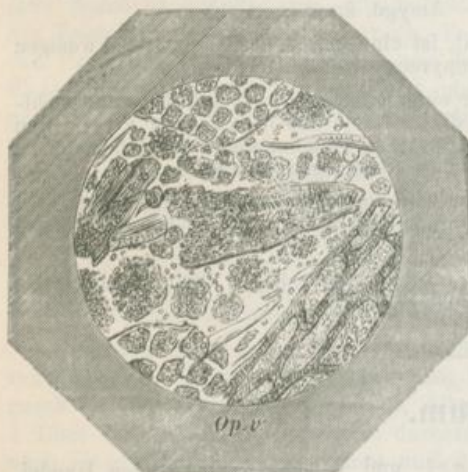


Fig. 98. Opiumpulver unter dem Mikroskop. 150fache Vergr.

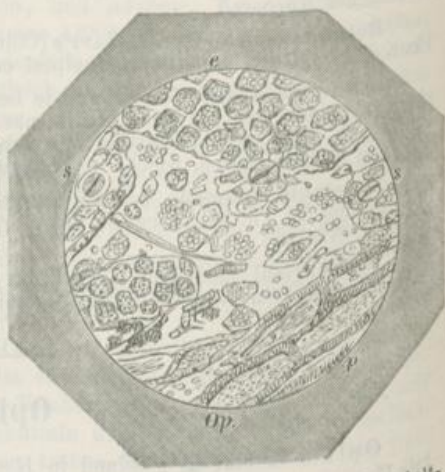


Fig. 99. Ausgewaschener Rückstand aus einem kaltbereiteten Opiumauszuge. e Epiderm. p Prosenchym der Mohnkapsel. 150fache Vergr.

Das Epiderm ist nur mit wenigen Spaltöffnungen versehen oder nur wenige Spaltöffnungen lässt das Mikroskop wahrnehmen. Krystalle und Stärkemehlgebilde sind selten vorhanden, auch nur wenige Haargebilde. Es werden allerdings Stärkemehlkörnchen angetroffen, aber immer nur vereinzelt, in einem mikroskopischen Bilde etwa ein bis zwei Stück. Ebenso sind die Haargebilde vereinzelt und von höchst einfacher Struktur, wie das mikroskopische Bild des gepulverten Opiums angiebt. Die Stärkemehlkörnchen haben vielleicht ihren Ursprung aus dem Bestäuben der Finger mit Mehl beim Formen der Opiumkuchen.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Opiums in Kuchen, wie der Apotheker dieses vom Drogisten bezieht, sollte 20 Proc. nicht übersteigen, im anderen Falle wäre das Opium entsprechend im Preise herabzusetzen oder es wäre die

Annahme zu verweigern. Bei 35 Proc. Wassergehalt ist das Opium weich und schmierig, bei 30 Proc. von der Consistenz eines derben Extracts, kaum schmierig, bei 25 Proc. dagegen nicht schmierig, biegsam und nicht brechend, bei 20 Proc. schwer biegsam und schwer oder kaum brechend, bei 15 Proc. brechend beim Biegen, mit dem Fingernagel einen Eindruck zu machen erfordert Anstrengung und lässt es sich schwierig zu einem groben Pulver zerreiben. Bei 10 Proc. Feuchtigkeit lässt es sich zu einem mittelfeinen Pulver, bei 7,5 Proc. zu einem feinen Pulver zerreiben. Ist im Kuchen-Opium die Mitte weich und schmierig, die äussere Schicht (halb so stark wie die innere weiche) aber hart und brüchig, so gleichen sich die beiden Feuchtigkeitsmengen aus und es wäre ein Gehalt zu 22,5 Proc. Feuchtigkeit anzunehmen. Wäre die äussere Schicht so stark wie die weiche innere, so liegt wohl ein Feuchtigkeitsgehalt von 20 Proc. vor.

Ist der Feuchtigkeitsgehalt zu bestimmen, so schneide man +weise 2 Scheiben aus dem Opiumkuchen. Ist die äussere Schicht sehr hart, so bedient man sich dazu einer feinen Säge. Das Gewicht beider Scheiben wird bestimmt, die Scheiben im Wasserbade ausgetrocknet und wieder gewogen.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Opiumpulvers, welches von Besitzern kleiner Apotheken auch vom Drogisten entnommen wird, darf 8 Proc., zu erforschen in der Wärme des Wasserbades, nicht übersteigen. Ein Pulver mit 10 Proc. Feuchtigkeit ist ein lufttrocknes. Enthält dieses Pulver nur 10 Proc. Morphin, so muss es vor dem Ansetzen der Tinctura Opii ausgetrocknet werden, wenn man eine Tinctur mit 1,0 Proc. Morphingehalt erlangen will. Ein Pulver mit mehr denn 8 Proc. Feuchtigkeit sollte man zurückweisen.

Das in Wasser und Weingeist Nichtlösliche eines guten getrockneten Opiums beträgt 35 bis 40 Proc. und sollte ein Opium mit mehr denn 45 Proc. dieses Unlöslichen als eine schlechte Waare angesehen werden.

Morphingehalt. Das zu pharmaceutischen und arzneilichen Zwecken dienende Opium muss einen begrenzten Gehalt an Morphin aufweisen, wie dies auch im Handb. II, S. 592, hervorgehoben ist, wo ein 10—12 Proc. Morphin enthaltendes Opium als officinelles gefordert wird. Unbegreiflich bleibt es, wie die Verfasser der Pharmacopoea Germanica dieser Ordnung nicht folgten, obgleich die Ph. Austriaca den Morphingehalt zu 10—12 Proc. bereits normirt hatte und man wissen musste, dass auch Opium mit einem Morphingehalt bis zu 18, selbst 20 Proc. vorkommt.

Die Französische Pharmacopoe schreibt ein Opium vor, welches feucht mindestens 10 Proc., getrocknet aber 11—12 Proc. Morphin enthält. Da feuchtes Opium in der Deutschen Pharmacie keine Verwendung zu Präparaten findet, so ist diese Anordnung auch weder der Beachtung noch der Nachahmung werth.

Opium pulveratum. Bei der Darstellung des Opiumpulvers ergibt sich eine Remanenz, welche man sammelt und als Remanenz aufbewahrt. Nachdem ein reichliches Quantum vorliegt, wird es gut durchmischt und sein Morphingehalt bestimmt. Beträge dieser 8 Proc., so wird zur Darstellung des Extractes oder der Tinctur in Stelle von 10 g gutem Opium 12,5 g dieser Remanenz verwendet.

Das Opiumpulver mit Petroläther zu extrahiren und von seinem Wachs, Fett und Kautschukkörpern zu befreien, es auf diese Weise gereinigt zu dispensiren, ist von GEHE vorgeschlagen worden. Dieser Vorschlag dürfte von den Pharmakopöen schwerlich acceptirt werden. Es könnte mit

Opium (pulveratum) rectificatum bezeichnet werden. 10 Th. dieses Pulvers würden in der Wirkung 12 Th. des gewöhnlichen Opiumpulvers gleichkommen. Die Firma SWAN & PROCTER (Newcastle on Tyne) nennen das folgende Präparat Opium rectificatum:

Hager, Pharm. Praxis Suppl.

Opium denarcotinat., vom Narkotin befreites Opium, wird bereitet durch Extraction des Opiumpulvers mit einem Gemisch aus 8 Vol. Chloroform und 1 Vol. Aether, oder Gemischen aus Aether, Benzol, Amylalkohol etc. Das Chloroform muss von Weingeist frei sein (J. SWAN). Der Rückstand wird getrocknet, zerrieben und wie Opiumpulver aufbewahrt. Extractum Opii denarcotinat. vergl. Handb. II, S. 595. Dieses denarkotinierte Opium stimmt mit dem Opium pulveratum rectificatum völlig (S. 817) überein.

† Opium tostum, geröstetes Opium, Opiand der Chinesen. Opiumpulver wird auf eine auf einer Sandschicht erhitzte Blechpfanne aufgeschüttet, schnell umgerührt, und wenn ein dichter Dampf aus der Masse aufsteigt, vom Sandbade fortgenommen. Erkalte wird es zerrieben und wie Opiumpulver aufbewahrt. Die Wirkung ist ungefähr $\frac{1}{3}$ geringer. 3 Th. geröstetes Opium entsprechen circa 2 Th. guten Opiums. FRONMÜLLER beobachtete, dass Betäubung und Schwindel nach dem dadurch bewirkten Schlafe im minderen Grade auftreten.

Aufbewahrung. Dass Opium besonders vor ammoniakalischen Dämpfen, vor dem Contact mit der atmosphärischen Luft, welche immer Ammon enthält, geschützt werden muss, wurde von BROCKMANN und POLSTORFF erkannt, welche die Umwandlung des Morphins in Oxydimorphin ($C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$) beobachteten (Ber. d. d. chem. Ges. XIII, S. 92). Es kann somit nicht auffallen, dass der Morphingehalt mit der Dauer der Lagerung zurückgeht, wie dies auch schon GUIBOURT beobachtete. Im Opium ist dieser Alkaloidrückgang sogar bedeutender als in der Chinarinde und um so bedeutender, je weniger trocken das Opium ist. Da in vielen Apotheken Opiumpulver über Jahr und Tag lagert, so ist eine Aufbewahrung in dicht geschlossenen Gläsern nothwendig. Blechgefässe sind hierzu auch gut, aber Glasgefässe immer besser, denn Blech, Weissblech und Zinkblech lassen Luft und Feuchtigkeit durch, nicht aber die Glaswandung.

Sollte die Regierung die Nothwendigkeit erkennen, den Apotheker zum Vorräthighalten gewisser Quantitäten Opium zu verpflichten, wozu die Gründe auf S. 529, Bd. II HAGER's Commentar zur Ph. Germ. angegeben sind, so wäre auch eine Aufbewahrung in dichtgeschlossenen Glasgefässen am dunklen Orte zur Vorschrift zu machen.

Dass ein Opium mit mehr als 12 Proc. Feuchtigkeit Schimmel ansetzt und damit zugleich Einbusse an Morphin erleidet, hat BERNBECK in Speier (ph. Ztg. 1881, Nr. 65) nachgewiesen. Im Handb. II, S. 590 ist nur die Aufbewahrung am trocknen Orte empfohlen. Richtiger ist es wohl, das eingekaufte Opium, die Opiumkuchen, wenn sie weich sind, zu durchbrechen und an einem lauwarmen Orte soweit trocken zu machen, dass die Masse in der Mitte der Kuchen dem Fingereindrucke nicht mehr leicht nachgiebt, um sie dann in Blechgefässe einzuschichten.

Anwendung des Opiums. Wenngleich es eine altbekannte Regel ist, Kindern bis zu 2 Jahren überhaupt kein Opium, Kindern von 2—5 Jahren dasselbe in sehr geringen Dosen und nur im grössten Nothfalle zu geben, so kommen dennoch bei Kindern immer wieder Opiumvergiftungen vor. In dem „Jahresbericht über die Fortschr. der Pharm. etc. XIII. Jahrg. 1878, S. 627 (1879) finden wir eine Menge solcher tödtlich endenden Vergiftungsfälle notirt, z. B. es ver-

ein Kind, 3 Tage	alt,	erhielt	$2\frac{1}{2}$ Tropf.	Tinct. Opii,	nach	24 Stunden
—	14 Monate	„	3	„	—	6
—	4 Wochen	„	0,0073 g	—	—	12
—	4 Monat	„	0,06 g	Pulv. Doveri	„	7
—	$4\frac{1}{2}$ Jahr	„	0,24 g	—	—	7

ein Kind,	9 Monate alt	erhielt 4 Tropf. Tinct. Opii	nach 9 Stunden
—	5 Tage	" " 2 "	" " 18 "
—	4 Wochen	" " 0,0066 g Opium	" " 7 "
—	5 Tage	" " 4 Tropf. GODFREY's Cordial (0,0015 g Opium)	

Letzteren Fall berichtet Brit. med. Journ. II. Bei Kindern soll die Anwendung des Opium in kleinen Gaben nicht so gefährlich sein, wenn gleichzeitig kalte Umschläge auf den Kopf gemacht werden. Opium Kindern bis zu 2 Jahren eingegeben wirkt immer als Gift, selbst bei minimalen Dosen und trotz der kalten Umschläge auf den Kopf. Auch bei Greisen und Greisinnen, welche das 60. Jahr hinter sich haben, ist stets die kleinere Dosis vorzuziehen, ebenso bei Mädchen im Alter beginnender Pubertät.

KUBASSOW fand die Wirkung des Opium per os stets schneller eintretend als im Klystier.

Oeftere kleinere Gaben Opium (Handb. II, S. 594) wirken excitirend, seltene grössere Gaben mehr sedativ und einschläfernd. Bei Tetanus, Delirium tremens, Hydrophobie sind die grösseren Gaben angezeigt, um Narkose zu bewirken. Um bei Diarrhoe schnelle Wirkung zu erlangen, ist die mittlere Dosis in Verbindung mit Strychnos vorzugsweise wirkend und wenn hier die Wirkung ausbleibt, so findet sie sich neben sauren Gaben des Chinins und Chinidins (stündlich 0,3—0,4 g Chinidinsulfat) bald ein. Die Verbindung mit Tart. stib. ist nicht zu empfehlen, eher diejenige mit Ipecacuanha. Bei krampfhaften Zuständen der Frauen erweisen sich Opium mit Valeriana verbunden, besonders aber Guttae emphracticae (Handb. II, S. 600) meist in wenigen Minuten wirksam. Die Opiumwirkung nach Einführung von Tinctura Opii tritt stets schneller ein, als nach der Einführung des Pulvers oder sonstiger trockner Opiumarzneien.

Opiumantidote. Als Antidot bei Vergiftung mit Opium und Opiumalkaloiden empfiehlt M. A. PALLEN (New-York) subcutane Java-Kaffeextract-Injectionen. 15—20—30 Tropfen des flüssigen Extracts (Fluid-Extracts) werden in der Spritze erwärmt und pro dosi injicirt. Kalte Injection soll Abcesse zur Folge haben (The Druggists Circular and chem. Gaz. Januarh. 1880). Antidotisch wirkt auch Atropinsulfat subcutan injicirt.

Rauch-Opium. Opium zum Rauchen, vergl. ph. Centralh. 1881, S. 83 u. Rundschau 1881, S. 358: Die Chinesen rösten das Opium vor dem Verbrache als Genussmittel. Die physische Destruction des Körpers und des Geistes der Theriakis soll mit derjenigen bei unseren Brantweinsäufern übereinstimmen.

Mekonoiosin ($C_8H_{10}O_2$), ein indifferenten Opiumbestandtheil, wurde im Jahre 1878 von T. und H. SMITH (Pharm. Journ. and Transact. 1878, pharm. Centralh. 1878, S. 387) in der aus der Darstellung des Mekonins verbleibenden Mutterlange angetroffen. Beim Stehen derselben hatte es sich in Krystallen abgeschieden. Vom Mekonin unterscheidet es sich in seiner elementaren Zusammensetzung durch ein Minus von C_2O_2 . Es löst sich leicht in Weingeist und Aether und unterscheidet sich auch physikalisch von dem in Wasser wenig löslichen Mekonin durch eine Löslichkeit in 27 Th. kaltem Wasser und noch leichter in heissem Wasser, von welchem letzteren Mekonin selbst 50 Th. erfordert. Mekonoiosin krystallisirt in blättriger Form, schmilzt bei $88^\circ C.$, färbt sich in verdünnter Schwefelsäure einige Zeit erwärmt dunkelroth, dann purpurroth (während Mekonin unter denselben Umständen eine grüne Farbe annimmt).

Gnoskopin ($C_{34}H_{36}N_2O_{11}$), ein neues Alkaloid, dessen Entdecker wiederum T. und H. SMITH (Pharm. Journ. 1878, Augustheft) sind. Sie fanden es in den Morphinmutterlaugen. Aus Weingeist krystallisirt bildet es lange zarte farblose Nadeln, welche bei $223^\circ C.$ schmelzen und mit russender Flamme verbrennen. Es ist löslich in 1500 Th. kaltem Weingeist, wenig löslich in Benzol, löslich

in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser, wässrigen und weingeistigen Aetzkallilagen, Petroläther. Das Hydrochlorid krystallisirt in farblosen Prismen und giebt mit Platinichlorid einen krystallinischen chamoisfarbenen, mit Kaliummercurijodid einen weissen Niederschlag. In conc. reiner Schwefelsäure färbt es sich lösend blassgelb, welche Farbe auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in Carminroth übergeht, wodurch es sich vom Rhoeadin unterscheidet, welches sich schon mit Schwefelsäure (auch Salzsäure) roth färbt.

Oxynarcotin ($C_{22}H_{23}NO_8$) ist ein 1876 von BECKETT und ALDER WRIGHT aufgefundenes Alkaloid des Opiums, welches sich zum Narcotin wie Benzoesäure zu Benzaldehyd verhält, wesshalb der Name Oxynarcotin gewählt wurde. Es unterscheidet sich vom Narcotin durch seine grössere Löslichkeit in siedendem Wasser und durch die geringe Löslichkeit in siedendem Weingeist. Es ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether. In Alkalilagen scheint es löslich zu sein. Das Hydrochlorid wird wie die Hydrochloride des Narcotins und Naccins in ein schwer lösliches basisches und ein saures Hydrochlorid zerlegt. Die basischen Salze enthalten z. B. 5 und 7 At. Alkaloid und 1 At. Chlorwasserstoff.

Kalkerdehydrat-Morphin ist, wie ANGMAN erforschte, eine Verbindung von 1 Mol. Calciumoxyd und 2 Mol. Morphin. Andere Opiumbestandtheile geben mit Kalkhydrat ebenfalls in Wasser lösliche Verbindungen, welche sich auch in den Prüfungsverfahren HAGER's beobachten lässt, denn nach Beseitigung des Morphin-niederschlages scheiden aus dem Filtrat noch alkaloidische Stoffe aus.

Extractum Opii. Die Darstellung dieses Extractes nach den gültigen Pharmacopöen entspricht nicht den Anforderungen der Therapie, welche ein Präparat von bestimmtem Gehalt an stark wirkenden Stoffen verlangt. Dem Arzte muss alle Zeit Sicherheit in der Dosirung gewährt sein. Ist ein 10 Proc. Morphin enthaltendes Opium officinell, so muss, da die Extractausbeute mindestens 50 Proc., meist 60 Proc. von der Opiummenge beträgt, das Extract durchschnittlich 20 Proc. Morphin enthalten. Um die Löslichkeit des Morphins zu sichern, wäre ein Zusatz von 1,5 Th. Weinsteinsäure zu 100 Th. Opium nothwendig. Beträgt der Morphingehalt im Extract mehr als 20 Proc., so wäre soviel Milchzucker diesem Extracte beizumischen, dass der Morphingehalt genau 20 Proc. beträgt. Der Arzt weiss dann, dass 1 Th. Opiumextract in seiner Wirkung und seinem Gehalt an wirksamen Stoffen 2 Th. Opium mit 10 Proc. Morphin entspricht. Damit nun nicht der Fall eintrete, dass eine Extractmenge von mehr denn 50 Proc. aber mit einem unter 20 Proc. herabgehenden Morphingehalte gesammelt wird, so wäre ein Opium mit 11—12 Proc. Morphingehalt zur Extractbereitung zu verwenden. Andererseits sollte ein Opium mit einem Gehalt von mehr denn 12,5 Proc. Morphin nicht zur Extractbereitung verwendet werden.

Der Opiumrückstand aus der Extractbereitung enthält, wenn eine Weinsteinsäurebeimischung nicht stattfand, immer noch einige Procente Alkaloid, welche bisher verloren gingen. Um diesen Verlust zu beseitigen, empfiehlt sich der Zusatz der Weinsteinsäure, welcher die Wirkung des Extractes in keiner Weise modificirt und selbst eine Extraction auf dem Wege der Verdrängung zulässt.

† Tinctura Opii, Tinctura Opii simplex. Die im Handbuch der ph. Praxis II, S. 596 angegebene Vorschrift ist nicht die der Pharmacopoea Germanica, sondern eine zwischen dieser und den Pharmacopoen der Nachbarländer Deutschlands sich haltende Vorschrift, nach welcher ein 45-proc. Weingeist zur Opium-extraction verwendet wird, während Ph. Germanica dies mit einem 34—34,5-proc. Weingeist erreicht. Die Vorschrift der

Ph. Germanica erfordert übrigens noch eine Correctur theils aus ökonomischen Gründen, theils wegen der pharmaceutischen Ordnung. 10 Th.

Opiumpulver werden mit 95 Th. eines 34—34,5-proc. Weingeistes (eines Gemisches aus verdünntem oder 68—69-proc. Weingeist und Wasser ana 47,5 Th.) übergossen, 8 Tage digerirt und nun nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat beträgt bei Darstellung kleiner Mengen 88—90 Th. Der Filtrerrückstand wird mit 30—40 Th. jenes 34-proc. Weingeistes zuerst unter Mischung mit circa 10 Th., dann durch allmähliches Aufgiessen des übrigen Weingeistes ausgewaschen, bis das Abtropfende nur hellgelb gefärbt erscheint. Dieses Filtrat wird für sich gesammelt auf 6—5 Th. eingedampft, nun mit einem gleichen Gewichte 68—69-proc. Weingeistes verdünnt und dem ersten Filtrate zugemischt, so dass die Mischung genau 100 Gew. Th. beträgt. Nach zweitägigem Stehen an einem Orte von 15—17° C. wird die Filtration wiederholt. Spec. Gewicht der Tinctur 0,977—0,980, nach der Ph. Germ. 0,978—0,982. Auf diese Weise geht vom Opium nichts verloren und das Resultat ist die Tinctur, welche das ganze Quantum aller löslichen Bestandtheile des Opiums einschliesst.

Eine einfache empirische Probe der Tinctur besteht darin, 2g der einfachen Tinctur mit 118g oder ccm Wasser zu verdünnen, davon circa 5cc zu entnehmen, in ein Reagirglas nebst etwas Kochsalz zu geben, 4—5 Tropfen Silbernitratlösung und nach dem Agitiren soviel Aetzammon (15 Tropfen) zuzusetzen, dass eine klare Lösung entsteht. Man erhitzt und erhält die Mischung 1 Minute kochend. Sie muss bräunlich bis braune Färbung annehmen und sich in Folge ausgeschiedenen grauen metallischen Silbers trüben. Zehn Theile einer solchen Tinctur enthalten sicher die Bestandtheile aus 1 Theile eines 10 Proc. Morphin enthaltenden Opiums. Die Art der Trübung und Färbung sicher abzuschätzen ist nicht schwierig, wenn man diese Probe mit einer normalen Tinctur vorgenommen hat, oder nebenher vornimmt (HAGER).

Eine zweite empirische Prüfungsmethode ist folgende:

10g der Tinctur, 5g Aether, 1g Benzol und 1g Aetzammon (10-proc.) werden in einem genau tarirten Kölbchen gemischt, 5 Minuten hindurch kräftig durchgeschüttelt und nun 20—30 Stunden beiseite gestellt. Nach dieser Zeit wird durch ein Bäschchen Glaswolle colirt, das Kölbchen mit einem Gemisch aus 1g Weingeist und 2g Aether nachgespült. Hätten sich an die Gefässwandung Morphinkristalle angesetzt, so wäre das Kölbchen auszutrocknen und zu wägen. Der Niederschlag oder das Morphin sollte nicht weniger und mehr als 0,1—0,12g in Bezug auf 1g Opium, betragen, wobei angenommen ist, dass ein 10—12 Proc. Morphin enthaltendes Opium das officinelle ist. Die Morphinkristalle aus dieser Fällung sind sehr dunkelfarbig.

Nach FLÜCKIGER schüttelt man 40g der Tinctur mit $\frac{1}{3}$ Vol. Aether und 1,5g Aetzammon und stellt einen Tag beiseite etc.

Die MYLIUS'sche colorimetrische Methode dürfte hier ganz am Platze sein. MYLIUS sagt darüber (pharm. Centralh. 1881, S. 107). Zur Untersuchung hat man hier (vergl. unten S. 827 MYLIUS' Prüfungsverfahren) statt des Opiums die zehnfache Menge der Tinctur anzuwenden und im Uebrigen dieselben Verhältnisse beizubehalten. Die Anwesenheit des Weingeistes ist nicht störend. Es ist nicht nothwendig, wie beim Opium zu kochen. Wenn man etwa die notwendige Normalflüssigkeit statt aus Morphin, aus Opiumtinctur darstellen will, welche man untersucht hat, nachdem man die hierzu nöthigen 40g zuvor abgedampft, wieder in Wasser aufgenommen und filtrirt hat, so ist es erforderlich, dieselbe nur wenige Tage alt werden zu lassen, da nach einiger Zeit, vielleicht durch Aldehydbildung, die reducirende Kraft einer so dargestellten weingeistigen Normalflüssigkeit wächst. Die Anwendbarkeit wurde dadurch geprüft, dass man auch Opiumpulver, welches 10 Proc. Morphin enthielt, zur Herstellung der Tincturen

benutze. Die so erhaltenen Tincturen erwiesen sich, wie die Versuche ergaben, colorimetrisch geprüft 1-procentig.

Tinctura Opii desodorata (s. sine odore). 10 Th. Opium werden zerkleinert oder als grobes Pulver mit 75 Th. kochendem Wasser übergossen, unter Umrühren 3 Stunden beiseite gestellt und dann in ein locker gewebtes Colatorium gegeben. Der Rückstand im Colatorium wird mit 40—50 Th. kaltem Wasser gemischt und nach einem halben Tage in dasselbe Colatorium gegeben. Die gemischten Colaturen werden unter anhaltendem Umrühren bis auf 60 Th. eingedampft, nach dem Erkalten mit 50 Th. 90-proc. Weingeist gemischt und nach 4—5-tägigem Absetzenlassen filtrirt. Das Filtrat betrage 100 Th.

Da angeblich eine bündige und sichere Bestimmungsweise des Morphins im Opium fehlt, so mögen die bekanntesten Methoden hier einen Platz finden:

CLEAVER'S Prüfungsverfahren. 6,5g Opium werden, zuvor mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, mit 6,5g Kalkhydrat und 2—3g Glas- oder Bimsteinpulver gemischt und auf dem Verdrängungswege mit Wasser erschöpft. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure genau gesättigt, wiederum filtrirt, bis auf 15g abgedampft, bis zum geringen Ueberschuss mit Aetzammon versetzt und nach 24 Stunden der Niederschlag im Filter gesammelt, mit Wasser, dann mit Aether gewaschen, getrocknet und als Morphin gewogen. Das in der Fällungsflüssigkeit und im Waschwasser in Lösung gebliebene Morphin (wohl circa der 11. Theil seines Gewichts) ist hinzuzurechnen (Pharm. Journ. and Transact. Vol. VII, Nr. 325, S. 241).

COUERBE'S Prüfungsverfahren. 100 Th. Opiumpulver werden mit 800 Th. Wasser und 15 Th. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Tag macerirt, das unter Nachwaschen des Filterinhaltes gesammelte Filtrat mit Kalkmilch im Ueberschuss versetzt, aufgeköcht, filtrirt, im Filtrat die Kalkerde mit Salzsäure gesättigt und dann Aetzammon im geringen Ueberschusse hinzugesetzt. Nach einem Tage wird der Niederschlag als Morphinhydrat gesammelt etc.

DUFLOS'SCHES Prüfungsverfahren (Handbuch der pharm., techn. und chem. Analyse von AD. DUFLOS 1871). 9g des Opiums werden unter Zusatz von etwas Essigsäure mit Wasser angerieben, mit 90ccm Wasser drei Stunden macerirt, filtrirt und der Rückstand mit Wasser vollständig erschöpft. (Der Filterrückstand wird getrocknet und gewogen. Er beträgt bei gutem Opium 4g und nicht über 5g.) Das Filtrat wird zur Syrupdicke abgedampft, nun mit 90ccm 97- bis 98-proc. Weingeist durchmischt, einige Stunden zum Absetzen beiseite gestellt, dann decanthirt, filtrirt und das Filter mit gleichem Weingeist nachgewaschen. Das Filtrat wird durch Abdampfen vom Weingeist befreit, der Verdampfungsrückstand mit 90ccm Wasser aufgenommen und mit Bleiacetatlösung im Ueberschuss versetzt, um die Meconsäure zu fällen. Der Niederschlag wird durch Filtration gesondert und mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff übersättigt, das Schwefelblei mittelst Filters, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen beseitigt und dem erkalteten Filtrat bis zur schwachen alkalischen Reaction Kaliumbicarbonatlösung zugesetzt (um Narkotin zu fällen). Das nach einer Stunde gesammelte Filtrat wird mit Essigsäure schwach sauer gemacht, $\frac{1}{3}$ davon behufs volumetrischer Bestimmung des Morphins (vergl. unten und MAYER'S Verfahren) beiseite gestellt, die übrigen $\frac{2}{3}$ aber werden bis auf 50ccm eingedampft, mit Kaliummonocarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und (an einem mässig warmem Orte?) 24 Stunden beiseite gestellt, dann das Morphin gesammelt, mit etwas Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Mengen der Verunreinigungen des Morphins decken den Ver-

lust desselben während der Untersuchung. Dieses Verfahren DUFLOS' ist ein sehr gutes, nur umständliches. Auch Prof. SCHMITT (Lille in Frankreich) empfiehlt es, Rep. de Pharm. 1880, S. 449.

Zur volumetrischen Bestimmung wird $\frac{1}{3}$ der vorstehend gewonnenen Opiumlösung verwendet. Als Reagens dient das MAYER'sche Normal-Kalium-Mercurijodid, welches auf Morphin titirt ist. Letzteres geschieht in der Weise, dass man 0,1g kryst. Morphin in 50ccm Wasser löst, mit circa 5 Tropfen Salzsäure ansäuert und von dem Reagens zu dieser Lösung zufließen lässt, so lange dadurch eine weisse Trübung entsteht. Auf 0,1g Morphin werden circa 7,5ccm nöthig sein (das Reagens besteht nach DUFLOS aus 22g Mercurijodid und 16g Kaliumjodid in 1000ccm Flüssigkeit, es ist also nicht das im Handb. I, S. 202 angegebene). Man vergl. auch MAYER'sches Prüfungsverfahren.

FLEURY's Prüfungsverfahren. Nach demselben werden 2g Opium mit 8ccm Wasser, welches mit 15 Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt ist, 4 Stunden macerirt. Dann wird die Mischung in einem Mörser fein zerkleinert, nun in ein Filter von dichtem Filtrirpapier gebracht und dieses zuerst mit 2ccm Wasser, dann noch 2mal mit 1ccm Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird in ein Glas-Kölbchen mit einem gleichen Vol. 80—85-vol.-proc. Weingeist vermischt und mit Salmiakgeist bis zum geringen Ueberschuss versetzt, das Glaskölbchen geschlossen und 24 Stunden unter bisweiligem Schütteln bei Seite gesetzt. Dann bringt man die Flüssigkeit mit dem Ausgeschiedenen auf ein Faltenfilter und spült das Kölbchen mit 8—10ccm 40-proc. Weingeist nach. Es sollen die Morphinkristalle fast farblos zurückbleiben, vielleicht mit Spuren Narcotin, welches in dem verdünnten Weingeist löslich ist. Die der Wandung des Kölbchens anhängenden Morphinkristalle trocknet man an ihrer Haftstelle und das Filter im Trichter, welches man dann in das Glaskölbchen giebt nebst 10ccm Wasser und 10ccm einer Normal-Oxalsäure (mit 4,42g im Liter) oder mehr davon, so dass nach der Lösung des Morphins eine saure Reaction vorwaltet. Mit einer Pipette nimmt man 10ccm oder eine passende Menge heraus und titirt mit Normal-Natronlösung zurück. Als Indicator der Reaction lässt FLEURY Brasilienholzinctur anwenden. Da zur Neutralisation von 0,1g wasserfreien Morphins 0,0221g kryst. Oxalsäure ($C_2H_2O_8 + 4HO$) nöthig sind, so sättigen 0,2g Morphin 10ccm der Normal-Oxalsäure, welche im Liter 4,42g der kryst. Säure enthält.

Diese Methode passt nicht für pharmaceutische Zwecke, weil nicht nur die anderen Opiumalkaloide hinzutreten, auch in der Untersuchungsflüssigkeit eine nicht gleichgiltige Menge Morphin gelöst bleibt und der Bestimmung entgeht. Ferner nimmt das Ammon Kohlenensäure auf und in dem getrockneten Filter und in dem Glaskolben können kleine Reste Ammoniumbicarbonat adhären. Endlich können mit der angegebenen Wassermenge 2g des Morphins nicht ausreichend extrahirt werden, etwas Morphin wird daher im Opiumrückstande verbleiben.

Was nun den Hauptfehler dieser und aller ähnlichen Methoden bildet, ist der Mangel der Angabe, dass das seinem Gewichte nach bestimmte Alkaloid auch in seiner Hauptmasse wirklich Morphin ist. Giebt es doch eine Menge Alkaloide von billigem Einkaufspreise, mit welchen der gewiegte Fälscher den Mangel am Morphingehalt decken kann und wird. Diese Fälschung wird durch diese Prüfungsmethoden nicht angegeben und nicht erkannt und muss sich daher das gesammelte Morphin durch seine Lösung in verdünnter Aetznatronlauge als Morphin ausweisen.

FLÜCKIGER's Prüfungsverfahren (pharm. Ztg. 1879, Nr. 57). Dieser her-

vorragende Pharmaceut hat l. c. die Umstände und Verhältnisse der Opiumprüfung nach fast allen Seiten hin vorgelegt und erklärt und nur den Fall nicht ausreichend in Erwägung gezogen, wo eine Verfälschung des Opiums mit fremden Alkaloiden bezüglich eines theilweisen Morphinersatzes in Betracht kommt. Da dieser Fall für die pharmaceutische Prüfung von erheblicher Wichtigkeit ist, so muss auch am Schlusse der vorliegenden Methode die Löslichkeit des Niederschlages in Aetzalkalilauge geprüft werden, denn die von FLÜCKIGER angegebene Identitäts-Reaction giebt wohl die Gegenwart von Morphin an, aber nicht beigemischte fremde Alkaloide.

8g Opiumpulver werden mit 80g Wasser in geschlossener Flasche $\frac{1}{2}$ Tag macerirt und dann auf ein faltiges Filter (12,5cm im Durchmesser) gebracht. Das Filtrat beträgt 65—68ccm. In 42,5ccm Filtrat ist das Morphin aus 4g Opium vorhanden. 42,5ccm des Filtrats giebt man in ein tarirtes 100ccm fassendes Glaskölbchen, giebt ferner dazu 17g Weingeist von 0,815 spec. Gewicht (bei 15° C.), 20g Aether und schliesslich 1,5g 10-proc. Aetzammon. Der Aether löst theils den Narkotinrest und veranlasst auch die Bildung reiner Morphinkristalle. Das geschlossene Glaskölbchen lässt man 12 oder 24 Stunden beiseite stehen. Dann bringt man die stark durchschüttelte Flüssigkeit in ein Falten-Doppel-Filter (10cm im Durchmesser), welches man mit Aetherweingeist (aus 17g Weingeist von 0,815 spec. Gewicht und 20g Aether zusammengesetzt) zuvor durchfeuchtete. Am Schlusse der Filtration, wobei der Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt gehalten wird, spült man das Glaskölbchen nach und nach mit 10g jenes Aetherweingeistes, zuletzt mit 10g Aether nach, das etwa fest an der Glaswandung sitzende Morphin nicht beachtend. Das Doppelfilter wird endlich ausgebreitet, nach dem Abtrocknen das darin angesammelte Morphin in das Kölbchen zu den festsitzenden Morphinkristallen gegeben, bei 100° C. ausgetrocknet und gewogen. Das Morphin ist hier als Hydrat vertreten ($C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$) und zwar mit 5,94 Proc. Wasser.

Das verbleibende Filtrat wird mit 0,5ccm Aetzammonflüssigkeit versetzt und nach dichtem Verschluss des Gefässes einen Tag beiseite gestellt. Wären dann noch Morphinkristalle ausgeschieden, so wären sie zu sammeln und dem zuvor gewonnenen Resultate zuzuzählen.

Werden einige ccm des Filtrats mit Salzsäure sauer gemacht, mit einem doppelten Vol. Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet, so hinterbleibt ein Rückstand, welcher mit etwas Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen Ferrichloridlösung die blutrothe Farbenreaction der Meconsäure darbietet.

Der Wägung des Morphins folgt die Identitätsreaction und soll man etwas des Niederschlages ($\frac{1}{5}$) mit conc. Schwefelsäure zerreiben, einige Stäubchen des officinellen salpetersauren Wismuths (Subnitrat) darauf streuen, wodurch eine braunschwarze Färbung eintritt, welche bei Gegenwart von viel Salpetersäure im Wismuthsubnitrat auch mehr in Roth hinüberzieht. Der übrige Theil des Niederschlages ($\frac{4}{5}$) wird mit 10-proc. Aetznatronlösung geschüttelt und durch Filtration, Auswaschen und Trocknen des in der Lauge Unlöslichen der wahre Morphingehalt bestimmt.

Eine Kritik dieser Methode hat MYLIUS in Freiberg i/S. im Archiv 1879, 2. Hälfte S. 310 und 1880, 1. Hälfte S. 27 veröffentlicht. MYLIUS will zur Probe einen Weingeist von 0,830 spec. Gew. verwendet und der Morphinmenge aus 4g Opium 0,088g zugezählt wissen, womit die in der Versuchsflüssigkeit gelöst bleibende Menge Morphin ebenfalls in Rechnung kommt.

MYLIUS' kritisirende Auslassungen sind zu umfangreich, um sie hier im Auszuge wiederzugeben und müssen daher l. c. nachgesehen werden.

FORDOS' Prüfungsverfahren. Es werden 15 g Opium mittelst 60 ccm Wasser macerirt, überhaupt so erschöpft, wie PAYEN (vergl. S. 828) angiebt. Ein Drittel des Filtrats wird mit soviel Aetzammon versetzt, dass es nur in äusserst geringem Ueberschuss vertreten ist. Diese Aetzammonmenge wird notirt, um den übrigen $\frac{2}{3}$ des Auszuges, 10 g Opium entsprechend, mit der doppelten Menge Aetzammon, aber doch um ein Geringes mehr davon zu versetzen, nachdem man diese $\frac{2}{3}$ mit einem gleichen Vol. 85-proc. Weingeist vermischt hat. Die durchschüttelte Mischung wird 2—3 Stunden in verschlossenem Glase, um den Luftzutritt zu verhindern, beiseite gestellt, dann schüttelt man wieder um und lässt einige Stunden hindurch absetzen. Nun sammelt man die ausgeschiedenen Krystalle in einem Filter, wäscht sie mit 15—20 ccm schwachem Weingeist (45-proc.) ab und trocknet sie, um sie mit 10—15 cc Aether und dann 2—3mal mit 10—15 ccm Chloroform (weingeistfreiem) abzuwaschen. Schliesslich werden sie nochmals mit 15 ccm Aether ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Controle wird die Löslichkeit in Aetzalkalilauge geprüft (vergl. Identitätsprobe).

GUIBOURT'S Prüfungsverfahren, welches 1861 bekannt wurde, lässt das Opium mit Wasser erschöpfen, den Auszug mit Aetzammon im geringen Ueberschuss versetzen, nach 36 Stunden den Niederschlag sammeln, mit 40—50-proc. Weingeist auswaschen und schliesslich das Morphin daraus durch siedenden 86-proc. Weingeist extrahiren. SCHACHT'S Methode schliesst sich (vergl. weiter unten) dieser GUIBOURT'schen in verbesserter Form an. Eine Identitätsreaction des Morphins ist nicht herangezogen.

GUICHARD'S Prüfungsverfahren ist ein polarimetrisches. Es wird ein Opiumauszug angewendet, welcher mittelst Cuprisulfat und Ammoniumsulfat entfärbt ist.

GUILLIERMOND'S Prüfungsverfahren erfordert 15 g Opium (von verschiedenen Proben durch Abschneiden gesammelt). Diese werden in einem Mörser zerrieben und mit 110 g Weingeist von 70 Vol.-Proc. Gehalt (oder 120 ccm dieses Weingeistes) innig gemischt, in eine Flasche gebracht, bis zum Totalgewicht von 125 g mit demselben Weingeiste aufgefüllt, stark geschüttelt und nun filtrirt. 80 ccm Filtrat, entsprechend 10 g des Opiums, giebt man in ein Glas mit weiter Oeffnung und lässt mittelst Pipettenrohres 2 g Aetzammonflüssigkeit (20-proc.) sanft einfließen. Dann soll man das Glasrohr allmählich zurückziehen, dabei die Flüssigkeit nicht bewegend, und das Glas dicht verschliessen. Nach 12 Stunden soll sich das Morphin in körnigen, röthlichen Krystallen abgeschieden haben. Beigemischtes Narkotin bildet weisse glänzende Nadeln, welche sehr leicht sind und sich durch Schlämmen mit Wasser vom körnigen Morphin trennen lassen. Mittelst Wassers wird das beigemischte Ammoniummeconat beseitigt.

Diese Methode, so wie auch die GUIBOURT'sche sind allenfalls für Drogisten genügend, nicht für pharmaceutische Verhältnisse, weil der Morphinniederschlag auch noch viele Alkaloide enthält, welche nicht Morphin sind. Morphinverlust liegt auch vor, denn die Flüssigkeit über dem Niederschlage enthält Morphin gelöst. Durch die Methoden zieht sich Unsicherheit hindurch und verrathen sie, dass ihre Autoren oberflächlich an ihre Versuche herangingen. Deshalb haben sie auch eine Menge Verbesserungen erfahren durch DESMEDT, GUILLIERMOND'S Sohn (1867), ROUSSILLE (1867), SAINT-PLANCAT (1869), PETIT (1879).

LANGLOIS'S Prüfungsverfahren ist eine Parallele zu HAGER'S Methode oder eine Modification derselben und wurde im November 1880 bekannt (Rep. de Ph. 1881, S. 34). 7 g Opium werden mit 3 g Kalkhydrat, dann mit 70 ccm

Wasser gemischt, nach einer halben Stunde in ein Filter gegeben. Dem Filtrat, 53 ccm betragend, entsprechend 5 g Opium, werden 10 ccm Aether zugesetzt. Nach starkem Durchschütteln werden 3 g Ammoniumchloridpulver hinzugeschüttet und unter Agitiren gelöst. Nach 2 Stunden wird der Aether decanthirt, durch eine neue Menge Aether ersetzt, wiederum durchgeschüttelt und aufs Neue decanthirt. Nun wird der Morphinniederschlag in glattem Filter gesammelt, mit einigen ccm Wasser gewaschen etc. und (wenn man will) mit Normal-Schwefelsäure titirt. Die Abscheidung des Morphins erfordert 3 bis 4 Stunden, der Aether löst ebenfalls etwas Morphin. Es muss also mindestens $\frac{1}{10}$ des gewogenen Morphins als Morphinverlust in Rechnung kommen. Während nach HAGER-JACOBSEN das Narkotin aus dem Niederschlage durch Chloroform weggewaschen wird, lässt es LANGLOIS aus der Fällungsflüssigkeit mittelst Aethers ausschütteln.

MAISCH's Prüfungsverfahren. Das Opium wird mittelst Benzins vom Narkotin und den kautschukartigen Bestandtheilen befreit, dann mit Wasser im Verdrängungsapparat extrahirt, bis das Abtropfende farblos erscheint. Der Auszug von 10 g Opium wird auf 25 g eingedampft, dieser Verdampfungsrückstand mit einem gleichen Vol. Weingeist gemischt und filtrirt. Dem Filtrat werden zuerst 10 g, nach 6 Stunden nochmals 10 g einer Mischung aus 6 g 10-proc. Aetzammon mit 14 g Weingeist hinzugesetzt. Nach 24 Stunden wird der Bodensatz gesammelt, getrocknet und gewogen. Dieser Morphinbodensatz soll nur Spuren Narkotin enthalten.

MAYER's Prüfungsverfahren ist ein volumetrisches. 3 g Opiumpulver werden mit 30 g essigsäurem Wasser und reinem Wasser erschöpft. Der Auszug, zur Syrupdicke eingedampft, wird mit 30 ccm absolutem Weingeist aufgenommen, filtrirt, das Filter mit Weingeist nachgewaschen, hierauf eingedampft und der Rückstand mit 30 ccm Wasser aufgenommen. Die Meconsäure wird mit etwas Bleiacetat ausgefällt, das Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei, das nunmehrige Filtrat vom Schwefelwasserstoff durch Erhitzen befreit, behufs Fällung des Narkotins bis zur alkalischen Reaction mit Natriumbicarbonat versetzt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, nöthigenfalls durch Abdampfen concentrirt und nun mit Kaliummercurijodid titirt. 1 ccm des MAYER'schen Reagens entspricht 0,02 g Morphin. Die DUFLOS'sche volumetrische Methode ist dieser MAYER'schen fast gleich.

MERK's Prüfungsverfahren. 10 g Opium in zerkleinerter Form werden zweimal, zuerst mit 160, dann mit 80 g circa 30-proc. Weingeist (Brantwein) unter Kochen extrahirt, das Filtrat mit 5 g gepulvertem Natriumcarbonat versetzt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, in ein Gefäß zum Absetzen gegeben, decanthirt, der Bodensatz nochmals mit Wasser gemischt, und nach dem Absetzen und nach der Decanthation der Bodensatz mit 10 g Weingeist von 0,850 spec. Gewicht eine Stunde macerirt, auf ein Filter gebracht und dieses mit etwas Weingeist nachgewaschen. Der Filterinhalt wird getrocknet, dann in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt und mit Aetzammon im geringen Ueberschuss versetzt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag gesammelt, getrocknet und gewogen.

MILLER's Prüfungsverfahren ist ein colorimetrisches, dem STEIN'schen und MYLIUS'schen ähnliches, nur wird nicht wie in der STEIN'schen Methode Chloroform, sondern Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel des aus der Jodsäure abgeschiedenen Jods angewendet, welchem Modus sich die von MYLIUS (1881) veröffentlichte anschliesst.

MOHR'S Prüfungsverfahren gleicht dem COUERBE'schen, und das HAGER'sche dem MOHR'schen. Der Opiumauszug wird mit Kalkhydrat versetzt, das in Lösung übergegangene Kalkhydrat-Morphin durch Filtration gesondert und durch Ammoniumchlorid zersetzt. Der Vortheil dieses Verfahrens ist unverkennbar, denn nur Morphin kann hier zur Bestimmung kommen, aber keine fremden, dem Opium etwa in betrügerischer Absicht beigemischten Alkaloide.

MYLIUS' Prüfungsverfahren (1881) ist ein colorimetrisches und ziemlich übereinstimmend mit dem MILLER'schen (pharm. Centralh. 1881 Nr. 10). 0,5 g Opiumpulver und 3 g Bleiessig werden in einem Kölbchen mit Wasser bis auf 50 ccm aufgefüllt, durchschüttelt, dann filtrirt, das Filtrat mit 15 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und wiederum filtrirt. Das Filtrat muss total klar sein. Nebenher werden 0,1 g Morphin nebst 3 g verdünnter Schwefelsäure mit Wasser bis auf 100 ccm aufgefüllt. Die colorimetrische Vergleichung wird in 16 cm langen und 1,5 cm weiten Glasröhren mit 0,2 cm Theilungen bewerkstelligt. Die auftretende Jodfärbung wird, entgegen den Angaben STEIN'S nicht beeinflusst durch Essigsäure, wenig Weingeist, Zucker, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, geringe Mengen Salzsäure, wohl aber durch Gummi und Gerbsäure.

Die Ausführung ist folgende: In zwei der mit Korken versehenen Röhren bringt man zunächst je 5 Tropfen der concentrirten Jodsäurelösung (oder 0,08 bis 0,1 g jodsaures Kalium nebst 2 Tropfen conc. Schwefelsäure), hierauf 5 ccm Schwefelkohlenstoff und 10 ccm der reinen Morphinlösung in das eine Rohr und 10 ccm des vorbereiteten Opiumauszuges in das andere. Da die Jodsäure durch den Schwefelkohlenstoff von der Morphinlösung getrennt ist, so findet vorläufig eine Einwirkung nicht statt. Man verkorkt und schüttelt, wenn Jodsäure angewendet war, 2 bis 3 Minuten, bei Anwendung von Kaliumjodat 3 bis 4 Minuten heftig, indem man in jeder Hand eine Röhre hält. Hierauf stellt man beiseite und lässt dem Schwefelkohlenstoff Zeit zum Absetzen. Dies geschieht in fast $\frac{1}{2}$ Minute bei der reinen Morphinlösung, bei der Opiumlösung in höchstens 1 bis 2 Minuten. Nach dem Absetzen des Schwefelkohlenstoffs und dem Verlauf von 10 Minuten vergleicht man die Färbungen mit einander. Erweisen sich in beiden Proben die Färbungen gleich stark, so enthält das Opium 10 Proc. Morphin. Sind sie verschieden stark, so setzt man zu dem Glase mit dem stärker gefärbten Schwefelkohlenstoff, nachdem man sich überzeugt hat, dass es noch genau 15 ccm Flüssigkeit enthält, noch soviel Schwefelkohlenstoff, dass beide Ausschüttelungen gleich gefärbt erscheinen. Wenn man nun abermals den Stand der Flüssigkeit in dem Glase abliest, in welches der Schwefelkohlenstoff nachgetragen wurde, so erfährt man auch das Vol. des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs. Zum Ablesen bedient man sich der Oberfläche der wässrigen Flüssigkeit und nicht derjenigen des Schwefelkohlenstoffs, weil letztere nach der Zersetzung des Morphins im Opiumauszuge meist keine scharf begrenzte Oberfläche annimmt, auch innerhalb seines Bereiches an der Glaswand öfters Wasserblasen hartnäckig haften. Den Procentgehalt des untersuchten Opiums berechnet man dann nach dem Verhältniss $5 : 5 + y = 10 : x$, worin y das Vol. des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs und x den Procentgehalt des Opiums bedeutet.

Hier ist angenommen, dass das Opium mehr als 10 Proc. enthält. Bei einem Gehalt unter 10 Proc. würde statt $10 : x$, $x : 10$ zu setzen sein.

Diese Methode liefert nach MYLIUS Resultate, welche mit der Methode FLÜCKIGER'S übereinstimmen, aber nur bis auf etwa 0,5 Proc. genau sind. Sie hat nicht den Vorzug grosser Schärfe, empfiehlt sich aber gerade für Apothekenrevisionen durch die Schnelligkeit der Ausführung und die geringe Menge des verbrauchten Materials.

Die Anwendung dieser Methode bei Untersuchungen zusammengesetzter Arzneien wird durch Beispiele erläutert, pharm. Centralh. 1881, S. 107.

Da die concentrirte Jodsäure zur Mitnahme auf Reisen (Apothekenrevisionen) sich nicht eignet, so empfiehlt MYLIUS das Kaliumjodat (Kali jodicum) und dann einen entsprechend grösseren Zusatz von Schwefelsäure.

E. HEINTZ (Duisburg) unterwirft die colorimetrische Methode MYLIUS-STEIN'sche) in der pharm. Ztg. 1881 Nr. 32 einer Kritik, welche dieselbe als ungenügend zurückweist, weil auch andere Stoffe im Opium auf Jodsäure reducirend wirken. Eine Lösung von 0,1 g Kalium jodicum in 0,5 g Wasser und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure sei einer Jodsäurelösung vorzuziehen. Davon entsprechen 10—12 Tropfen 10 ccm des Opiumauszuges. Durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einer concentrirten Jodlösung werde Jod ausgeschieden, es reiche eine verdünnte Schwefelsäure aus. Dass die Beurtheilung der Farbenintensität von der individuellen Sehkraft und Erkennung der Farben abhängt und nach dieser Seite Irrthum leicht vorkommen kann, ist ebenfalls zu erwägen, dennoch dürfte die colorimetrische Prüfung dem darin Geübten genügende Sicherheit gewähren. Der darin nicht Geübte muss sich die nöthige Routine aneignen. Kommt es doch bei der pharmaceutischen Prüfung nicht auf genaue Resultate an, denn nur ein Minimal-Morphingehalt soll erkannt werden. Im übrigen vergl. man SCHNEIDER's Kritik unter STEIN's Prüfungsverfahren.

PAYEN's Prüfungsverfahren. 25 g zerkleinertes Opium werden mit 150 g Wasser übergossen, nach 24 Stunden durch Zerreiben im Mörser zu einem zarten Breie gemacht. Nach dem Absetzenlassen wird unter Decanthation filtrirt, der Rückstand wieder mit Wasser zerrieben etc. und das Opium erschöpft, bis das vom Filter Abtropfende fast farblos ist. Dem Filtrat wird ein Ueberschuss Kalkhydrat zugemischt, das Gemisch 5 Minuten kochend erhalten, dann filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure schwach sauer gemacht, mit Aetzammon im Ueberschuss versetzt und der Ammonüberschuss durch Aufkochen beseitigt. Nach einem Tage sammelt man das Morphin im Filter, wäscht es mit schwachem Weingeist ab, löst es dann in 33-proc. Weingeist unter Kochen und lässt krystallisiren. Nachdem das im Filter gesammelte Morphin mit Aether abgewaschen ist, wird es getrocknet und gewogen. Durch das Kochen wird ein Theil des Morphins zersetzt. Es ist jedenfalls das Kochen überflüssig. Ein Verlust von 0,2 g Morphin wäre wohl in Rechnung zu setzen.

PETIT's Prüfungsverfahren. Nach demselben nimmt man 15 g Opium, weicht es mit 75 g Wasser auf, giebt es in ein Filter, versetzt 55 g des Filtrats (entsprechend 10 g Opium) mit 3 ccm 20-proc. Aetzammon und rührt um. Das Morphin soll sich in kurzer Zeit (?) absetzen und solle man ihm 15 Minuten Zeit dazu lassen und nun 27 g eines 95-proc. Weingeistes dazugeben, nach dem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stunde stehen lassen, endlich das Ganze in ein tarirtes Filter geben, das Filter mit 50-proc. Weingeist nachwaschen, trocknen und wägen. Es soll das Filter alles Morphin des Opiums enthalten. Diese Methode ist wahrscheinlich nur auf dem Papiere zum Vorschein gekommen.

Das FLEURY'sche und das PETIT'sche Prüfungsverfahren, welche vor 10 bis 12 Jahren veröffentlicht wurden, mussten hier trotz ihres geringen Werthes für pharmaceutische Zwecke einen Platz erhalten, weil sie in neuerer Zeit mit geringfügigen Modificationen als neu und vortrefflich empfohlen worden sind.

PRESCOTT's Prüfungsverfahren ist dem HAGER-JACOBSEN'schen Verfahren ziemlich ähnlich, nur dass das Opiumpulver zuvor mit Benzol extrahirt wird.

PROCTER's Prüfungsverfahren I. Der wässrige Auszug des Opiums wird (1:6) mit Bleiessig ausgefällt, das Blei aus dem Filtrat mittelst Schwe-

felsäure beseitigt, das zweite Filtrat auf die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge von der Menge des Opiums eingedampft, dieser Verdampfungsrückstand mit $\frac{1}{2}$ Vol. Weingeist gemischt und filtrirt. Das Filtrat wird mit weingeistigem Aetzammon bis zum geringen Ueberschuss versetzt, so jedoch, dass man erst die Hälfte, nach einer halben Stunde die andere Hälfte des Aetzammons hinzusetzt. Nach 24 Stunden soll sich das Morphin in grossen Krystallen abgeschieden haben, welche wenig an der Glaswandung fest sitzen. Diese Methode ist aus leicht ersichtlichen Gründen eine mangelhafte.

PROCTER's Prüfungsverfahren II. 13 g Opium werden mit 15,5 g Wasser zu einem Breie zerrieben, nach und nach mit 46 g Methylalkohol gemischt und mit Methylalkohol auf dem Verdrängungswege extrahirt. Das zur Syrupdicke eingeengte Filtrat wird mit 63 g Wasser gemischt, filtrirt, das Filtrat bis auf 6 g eingedampft, mit einem gleichen Vol. Methylalkohol und nur einem geringen Ueberschuss Aetzammon versetzt. Der nach 12—18 Stunden im Filter gesammelte Niederschlag wird mit einem Gemisch aus gleichen Vol. Methylalkohol und Wasser (circa 31 g), zuletzt mit Wasser allein (circa 20 g) ausgewaschen, dann getrocknet und als Morphin gewogen.

PROLLIUS'sches Prüfungsverfahren, welches im Jahre 1877—1878 bekannt wurde, besteht darin, aus dem Opium eine Tinctur mit 34 proc. Weingeist darzustellen und je 10 g dieser Tinctur mit 5 g Aether und 0,2 Aetzammon kräftig zu durchschütteln und einen bis zwei Tage beiseite zu stellen. Das abgeschiedene Morphin wird gesammelt und gewogen. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.) Der Aether soll das Narkotin in Lösung erhalten. Die Lösung des Morphins in der Versuchsflüssigkeit ist hierbei nicht beachtet. Die Dauer der Ausscheidung des Morphins ist wohl die 2-tägige.

REGNAULD's Prüfungsverfahren. 50 g Opium werden mit 150 g 70-proc. Weingeistes übergossen 12 Stunden hindurch bei $35-40^{\circ}$ C. unter wiederholtem Umschütteln digerirt. Nach dem Decanthiren der kalt gewordenen Flüssigkeit in ein Filter übergiesst man das rückständige Opium mit 50 g desselben Weingeistes und nach wenigen Minuten bringt man das Ganze (Opium mit Weingeist) in jenes Filter und wäscht hier den Rückstand und das Filter zweimal mit je 100 g 70-proc. Weingeistes aus, nöthigenfalls am Schlusse unter sanfter Pressung. Den dritten Theil der gemischten Filtrate versetzt man nur mit soviel Aetzammon, dass dieses schwach durch Geruch wahrnehmbar wird. Zu den übrigen $\frac{2}{3}$ des Filtrats setzt man genau eine doppelte Menge des Aetzammons. Nach wiederholtem starkem und dauerndem Umschütteln setzt man 12—15 Stunden beiseite. Der nach dieser Zeit am Boden der Flüssigkeit angesammelte Niederschlag, aus Morphin und Narkotin bestehend, wird gesammelt und mit 40-proc. Weingeist abgewaschen, bis dieser farblos abtropft. Den hierauf getrockneten und fein zerriebenen Niederschlag mischt man mit 25 g Chloroform, bringt ihn in ein tarirtes Filter und wäscht ihn hier mit weiteren 25 g Chloroform aus. Endlich wird das Filter mit Inhalt, aus Morphin bestehend, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Will man die Narkotinmenge bestimmen, so dampft man die Chloroformlösung ab. Das Chloroform darf nicht Weingeist enthalten, weil es dann etwas Morphin löst. Diese Methode ist eine gute, aber kostspielige, es fehlt übrigens auch die Identitätsreaction.

RIEFFER's Prüfungsverfahren ist ein volumetrisches (Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 103, LIMPRICHT's organ. Ch.) und basirt in der Umsetzung eines Aeq. Kaliumferricyanids in Kaliumferrocyanid durch 1 Aeq. Morphin und der Bestimmung des Ferricyanids durch Jod und Natriumhyposulfit. Man mischt zerreibend 1 g Opium mit 1 g Kaliumferricyanid unter Wasser-

zusatz und giebt das innige Gemisch nach Zusatz von 1 g festem Calciumchlorid (behufs Fällung der Meconsäure) in einen Kolben, es bis zu 150 ccm mit Wasser auffüllend. Zu je 15 ccm des Filtrats (entsprechend 0,1 g Opium) giebt man 0,1 g Kaliumjodid, etwas Stärkekleister und Salzsäure. Dieser Mischung tröpfelt man nun $\frac{2}{10}$ -Normal-Natriumhyposulfit bis zum Verschwinden der Jodreaction hinzu. 1 ccm $\frac{2}{10}$ -Normal-Natriumhyposulfit entspricht 0,032933 g (= $\frac{1}{10000}$ Aeq.) Kaliumferricyanid. Die zum Verschwindenmachen der Jodreaction verbrauchten ccm des Natriumhyposulfits mit dieser Zahl multiplicirt ergiebt die Menge unzersetzt gebliebenen Kaliumferricyanids in Milligrammen. Letztere von 100 subtrahirt ergiebt die Menge des vom Morphin reducirten Kaliumferricyanids an. Es entsprechen also 0,032933 g Kaliumferricyanid 0,0292 g wasserfreiem Morphin. Dieses Verfahren wurde von verschiedenen Seiten, auch von SCHACHT als kein sicheres Resultat ergebendes kritisirt.

ROTHER'S Prüfungsverfahren. 12 g Opium werden mit Wasser zu einem Magma angerieben und nach 6 Stunden in ein Filter gebracht und der Rückstand aufs Neue mit Wasser angerieben, bis 350 g Filtrat gesammelt sind. Diese Menge wird bis auf 44 g eingeengt, filtrirt und das Filter mit circa 15 g Wasser nachgewaschen. Dem Filtrate werden 4 g gepulvertes Natriumbicarbonat zugesetzt und dieses unter Umrühren in Lösung gebracht. Nach 12-stündigem Stehen wird der Niederschlag im Filter gesammelt, zuerst mit Wasser, dann mit 22 g einer Mischung aus Weingeist und Aether und mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er soll aus fast reinem Morphin bestehen. Diese aus dem Archiv der Ph. 1880, 2. Hälfte, S. 75 entnommene nur in den Gewichtsverhältnissen abgerundete Vorschrift scheint entweder fehlerhaft wiedergegeben oder das Verfahren ist an und für sich ein fehlerhaftes. Wird statt des Natriumbicarbonats Natriummonocarbonat genommen, so dürfte dieses Verfahren eher annehmbar sein.

SAINT-PLANCAT'S Prüfungsverfahren. Dieses stimmt mit dem GUILLIERMOND'schen überein, nur erhitzt er 80 ccm der Opiumlösung mit einem Ammonüberschusse bis zum Aufkochen und setzt dann 24 Stunden beiseite. Der Morphinniederschlag wird zuerst mit Wasser, dann getrocknet mit Aether abgewaschen, um ihn vom Narkotin zu befreien.

SCHACHT'S Prüfungsverfahren wurde 1862 veröffentlicht. Nach derselben werden 5 oder 10 g Opiumpulver mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt 24 Stunden stehen gelassen, in ein Filter gebracht, der Rückstand wiederum mit Wasser angerührt 24 Stunden beiseite gestellt und endlich mit kaltem Wasser extrahirt, bis das aus dem Filter Abtropfende farblos erscheint. Die Filtrate werden vereinigt bis auf 25 oder 50 g Rückstand eingedampft, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit thierischer Kohle entfärbt. Das nun gesammelte Filtrat wird mit Aetzammon schwach alkalisch gemacht und so lange beiseite gestellt, bis der Ammongeruch fast verschwunden ist. Man sammelt den Niederschlag, welcher aus Morphin, Narkotin und Calciummeconat besteht (in Summa bei gutem Opium circa 14 Proc. betragend). Nach dem Trocknen des Filters mit Inhalt und nach der Wägung desselben wird der Niederschlag fein zerrieben und mit absolutem Aether macerirt und ausgewaschen, welcher das Narkotin löst. Der Aetherauszug wird verdampft und der davon verbleibende Rückstand als Narkotin gewogen. Der in Aether unlösliche Theil wird nun mit 96—97-proc. Weingeist ausgekocht, welcher das Morphin löst, das Calciummeconat ungelöst zurücklässt. Letzteres wird getrocknet

und gewogen, der Weingeistauszug aber abgedampft und der Verdampfungs-
rückstand als Morphin gewogen.

Die Ausführung dieser Methode kann 10—14 Tage in Anspruch nehmen,
da manches Opium wässrige Auszüge giebt, welche 4—8 Tage allein für die
Filtration beanspruchen. So schön diese SCHACHT'sche Methode in chemischer
Beziehung auch ist, so convenirt sie so wenig wie die anderen ähnlichen
der pharmaceutischen Praxis. Kleine Mängel liegen ebenfalls darin vor, ab-
gesehen davon, dass eine Identitätsreaction auch vergessen ist. Als Reactions-
verlust könnten auf 10g Opium 0,05g Morphin angenommen werden.

SCHNEIDER's Prüfungsverfahren. 10g des Opiumpulvers werden mit 150g
Wasser, welches mit 20g einer 25-proc. Salzsäure versetzt ist, erschöpft und
der Flüssigkeit 20g Natriumchlorid zugesetzt. Nach 24 Stunden wird filtrirt,
das Filter mit etwas Salzwasser nachgewaschen, das Filtrat mit Aetzammon
versetzt und 24 Stunden beiseite gestellt. Der Niederschlag wird in Essig-
säure gelöst und aus dieser Lösung aufs Neue mit Ammon gefällt. An dieser
Methode dürften einige Aussetzungen zu machen sein. $\frac{1}{8}$ der gewogenen Mor-
phinmenge wäre hier als Verlust in Anrechnung zu bringen.

W. STEIN's Prüfungsverfahren ist ein colorimetrisches, beruhend in der
Eigenschaft des Morphins, aus Jodsäure Jod abzuscheiden, und in der Farbe der
Lösung des Jods in Chloroform. Die Grenze der letzteren Färbung, wo sie dem
(STEIN'schen) Auge noch kenntlich ist, liegt bei 1 Morphin in 20000 Wasser.
Zu vermeiden sind Weingeist, Essigsäure, Salzsäure, Ammon und fixe Alkalien
(vergl. MYLIUS' Verfahren), auch die Wärme, jedoch beschleunigt ein Erwärmen
vor dem Chloroformzusatz die Reaction, aber die erwärmte Flüssigkeit muss er-
kaltet sein, ehe der Chloroformzusatz geschieht. Verdünnte Schwefelsäure stört
die Reaction nicht (Arch. d. Ph. 1871, gegen den Schluss des Bandes S. 153
u. f.). 0,1g Opiumpulver und 0,1—0,2 kryst. Cuprisulfat werden gemischt,
in einem Kochkölbchen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure be-
feuchtet, nun mit 100ccm Wasser bis zum Kochen erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde
stehen gelassen, um dann zu filtriren. 6ccm des Filtrats werden mit 0,06g
Jodsäure und 2—3 Tropfen conc. Schwefelsäure gemischt und nach Lö-
sung der Jodsäure 3ccm Chloroform (weingeistfreies!) zugesetzt. Nach 15
Minuten während des Schüttelns wird die Farbe der Chloroformlösung beurtheilt.

„Hätte das Opium 10 Proc. Morphin enthalten, so würde in der angewen-
deten Menge 0,01g davon vorhanden gewesen sein, und dieses wäre bei An-
wendung von 100g Wasser in 10000 Th. des Letzteren gelöst. Da dies die
halbe noch erkennbare Verdünnung ist, so entspräche eine kaum bemerkbare
Färbung des Chloroforms einem Gehalte von 5 Proc. Morphin. Ist die Färbung
dagegen sehr deutlich, so werden 3ccm des genannten Filtrats mit 3ccm dest.
Wasser gemischt und ebenso behandelt wie vorher. Zeigt sich nun die Grenz-
färbung, so enthält das Opium 10 Proc. Morphin; bleibt das Chloroform farb-
los, so liegt der Gehalt zwischen 5 und 10 Proc. und kann durch entsprechende
Mischung des Filtrats mit Wasser noch näher ermittelt werden, wenn man sich
nicht, wie es in den meisten Fällen beim Einkauf von Opium ausreichen wird,
begnügt zu wissen, dass 10 Proc. Morphin eben nicht vorhanden sind.“ Dies
ist die wörtliche Wiedergabe aus dem Arch. d. Ph. gegen Ende des Jahrganges
1871, S. 155. Diese Operationen sollen im Verlaufe einer Stunde vollendet
werden können.

Es gewährt dieses Verfahren nur ein annäherndes Resultat, welches zugleich
von einem individuellen Sinnesvermögen abhängig ist. Es wurde mit verschiedener
Abänderung in neuester Zeit empfohlen und von MYLIUS und SCHNEIDER ein-
gehend geprüft.

In einer Kritik der verschiedenen Opiumprüfungsverfahren von C. SCHNEIDER (Sprottau), Archiv d. Pharm. 1881, 2. Hälfte S. 87 u. f., in welcher die MYLIUS'sche Methode mit der STEIN'schen verglichen wird, ist die letztere empfohlen, weil sie nur 0,1 g Opium erfordere, schneller ausführbar sei, sie der MYLIUS'schen an Genauigkeit nicht nachstehe, wenn nämlich der Zusatz der Schwefelsäure zur Jodsäure unterlassen werde, sie auch der Anforderung der Pharm. Germanica genüge, den Minimalgehalt von 10 Proc. Morphin anzuzeigen, weil sie ferner nur eine Filtration erfordere und sie deshalb schneller auszuführen sei und endlich der üble Schwefelkohlenstoffgeruch in Wegfall komme. Da concentrirte Schwefelsäure aus der Jodsäure Jod abscheidet, dieser Schwefelsäurezusatz überhaupt nicht nothwendig ist, so müsse nur die STEIN'sche Vorschrift entsprechend abgeändert werden, um die Methode der Prüfung zu einer bei Apothekenrevisionen genügenden zu machen. SCHNEIDER sagt ferner (pharm. Ztg. 1881, Nr. 78) zu der Ausführung der Methode:

„Ich gebe 5 Tropfen Jodsäurelösung (1 : 2) in je einen Cylinder, füge 3 ccm Chloroform hinzu, und dann 3 ccm der morphiinhaltigen Flüssigkeit, verschliesse mit Korkstopfen und schüttele beide Cylinder 2 Minuten lang um. Nachdem das Chloroform sich völlig abgeschieden, vergleiche ich die Färbung. Um nun zu beweisen, dass die wirkliche, für ein normales Auge mit Leichtigkeit noch deutlich erkennbare Grenzfarbung des Chloroforms wirklich bei 0,0003 Morphiingehalt liegt, verdünne ich die Normal-Morphiumlösung mit dem gleichen Volum Wasser und wiederhole den Versuch. Für mein Auge wenigstens ist jetzt nur noch eine fast unmerkliche Rosafärbung angedeutet, beim Danebenhalten der sogenannten Grenzfarbung kaum noch als solche erkennbar.“ —

THIBOUMERY's Prüfungsverfahren. Der wässrige Opiumauszug wird zur Extractdicke eingedampft, mit Wasser gelöst und in der Wärme mit Aetzammon versetzt, der Niederschlag mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist von 0,940 spec. Gewicht abgewaschen, nun in heissen 85-proc. Weingeist gelöst, mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

DE VRIJ's Prüfungsverfahren. Eine schwach-weingeistige Opiumlösung wird mit Aetzammon versetzt, aufgeköcht und mit verdünnter Cuprisulfatlösung versetzt (letzteres zersetzt sich nur mit dem Morphinsalze und es entsteht Morphinsulfat, welches gelöst bleibt und Cuprisulfat scheidet aus). Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und das Morphin mittelst Aetzammons abgeschieden. Eine solche Methode kann als eine der pharmaceutischen Praxis feindliche bezeichnet werden, denn sie giebt weniger Morphin an, als wirklich im Opium vorhanden ist.

WITTSTOCK-PETERMANN'sches Prüfungsverfahren, von der Ph. Austriaca aufgenommen. 10 g Opium (in Pulverform) werden durch Maceration zuerst mit einem Gemisch aus 140 g Wasser und 40 g verdünnter Salzsäure, dann mit einem Gemisch aus 70 g Wasser und 20 g der Säure extrahirt. (Der ungelöst gebliebene Rückstand darf getrocknet bei gutem Opium nicht über 4,5 g hinausgehen.) Dem Filtrate werden 20 g Natriumchlorid beigemischt und dasselbe 24 Stunden an einen kalten Ort gestellt. Das hier entstandene zähe leimartige Sediment wird nach geschehener Decanthenation mit conc. Natriumchloridlösung ausgewaschen, das ganze gesammelte Filtrat mit Aetzammon bis zum geringen Ueberschuss versetzt und 12 Stunden beiseite gestellt. Die in dieser Zeit abgeschiedenen Morphinkristalle werden mit etwas Wasser abgewaschen, mit verdünnter Essigsäure gelöst und aus dieser filtrirten Lösung mit Aetzammon wie vorher abgeschieden, gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und endlich gewogen.

YVON's Prüfungsverfahren mittelst Polarisationsapparates ist Journ. de Pharm. et de Chim. B. 29, S. 332 u. f. und 445 u. f. ausführlich vorge tragen, im Auszuge in Jahresb. über die Fortschr. der Pharm. etc. 14. Jahrg. S. 185.

Die GUIBOURT-SCHACHT'sche Methode bevorzugt DRAGENDORFF, weil sie bei jeder Opiumsorte anwendbar sei. Für die pharmaceutische Praxis passt sie nicht, weil man nicht die Zeit von 1—2 Wochen übrig hat oder daran wenden kann, wo es sich z. B. um Retournirung eines eingekauften Opiums oder um die als baldige Herstellung eines Opiumpräparates handelt.

Die HAGER'sche Prüfungsmethode (1868), Handb. Bd. II, S. 592 ist nur eine der Praxis entsprechend abgeänderte PRESCOTT-COUREBE-PAYEN-MOHR'sche Methode und gewährt den Vortheil 1) die Bestimmung in kurzer Zeit, in 7—8 Stunden zu vollenden, 2) die Sicherheit zu gewähren, dass das gewogene Alkaloid auch Morphin ist, 3) eine Verfälschung des Opiums zu erkennen, wenn das getrocknete Morphin eine dunkelbraune Farbe zeigt, oder das Resultat, der Morphinniederschlag, nichts Krystallinisches (harte Krystallkörnchen) darbietet.

Da sich die verschiedenen Opiumsorten in einem und demselben Prüfungsverfahren verschieden verhalten, so ist es zweckmässig und richtig, jede Opiumsorte nach zwei verschiedenen Verfahren zu untersuchen z. B. es nach einem Extraction-Ammoniak- und einem Kalkerde-Salmiak-Verfahren zu prüfen. Diese Ansicht sprechen PROCTER und andere ebenfalls aus. Das HAGER'sche Verfahren ist z. B. bei Smyrnaer oder Constantinopel-Opium ein vortreffliches, bei andern Opiumsorten oft ein ungentügendes.

Die Verfahren von FLÜCKIGER, WITTSTOCK, PETERMANN und HAGER wären z. B. anwendbar auf eingekauftes Opium, dagegen die colorimetrischen, besonders das MYLIUS'sche oder STEIN'sche, ausreichend bei Apothekenrevisionen. Wenn im letzteren Falle sich Zweifel einfinden, so kann, und nur in einem solchen Falle, zu einer anderen Methode gegriffen werden. Die HAGER'sche Methode ist wenig umständlich und am Revisionstage abzufertigen. Erweist sich der Verlauf dieser Methode abweichend, so erfährt der Revisor zugleich, dass kein Smyrnaer, also ein nicht officinelles Opium vorliegt.

Von den verschiedenen Verfahren wäre demjenigen FLÜCKIGER's der Vorzug einzuräumen (s. S. 823 u. 824). Es folge daher eine kurze Uebersicht desselben:

FLÜCKIGER's Verfahren fordert einen Auszug von 8g Opium mittelst 80g Wassers. Das Filtrat im Betrage von 42,5g (entsprechend 4g Opium) wird mit $\frac{1}{3}$ Vol. Weingeist, $\frac{1}{3}$ Vol. Aether und 1,5g 10-proc. Aetzammon versetzt, geschüttelt, nach einem Tage filtrirt etc. Der Filterinhalt mit wenigem Wasser gewaschen und dann getrocknet wird als Morphin gewogen. FLÜCKIGER hält diese seine Probe für sehr brauchbar. Dass das Morphin nicht frei von anderen Alkaloiden ist, ein Theil Morphin in der Versuchsflüssigkeit verbleibt, kann nicht bestritten werden. Diese Probe genügt nur, wenn gleichzeitig ein Kalkerde-Salmiak-Prüfungsverfahren, wie das HAGER'sche, angestellt wird. Der Morphinmenge, nach FLÜCKIGER gewogen, ist ein Verlust von 0,1g zuzuzählen, wie dies auch VAN DER BURG und A. KREMEL nachgewiesen haben.

HAGER's Prüfungsverfahren wird in folgender Weise ausgeführt: 2,5g Aetzkalk werden in Hydrat (mit 2g Wasser) übergeführt, mit 6,5g Opiumpulver und 65g Wasser gemischt, eine halbe Stunde im Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten in ein Filter (aus einer 10,5cm im Durchmesser haltenden Papierscheibe zusammengelegt) gebracht und 50g des Filtrats, entsprechend 5g Opium, mit 4,5g Ammoniumchlorid, nur 2g Aether und 8—10 Tropfen Benzol versetzt, wiederholt heftig geschüttelt und 4 Stunden bei 10—15° C. bei Seite gestellt,

während welcher Zeit wiederholt zu schütteln ist, um das feste Ansetzen der Morphinkrystalle zu verhindern. Dann wird das Morphin im angefeuchteten Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, im Filter getrocknet und endlich mit etwas Aether oder Chloroform abgewaschen, getrocknet und gewogen. Genaueres wolle man im Handbuch nachsehen. Das Auswaschen mit Chloroform, ist von G. J. JACOBSON, Apotheker zu Schiedam in Holland, welcher diese Prüfungsmethode als eine sehr gute anerkannte, vorgeschlagen worden. Der Narkotingehalt des Morphins, aus dieser Probe nach 4-stündigem Stehen der Fällungsflüssigkeit mit dem Morphin gesammelt, beträgt kaum 0,015, gewöhnlich 0,012 g. Diese Narkotinmenge und die übrigen Verunreinigungen des Morphins und die in der Fällungsflüssigkeit gelöst bleibende Menge Morphin (höchstens 0,015 g) decken sich gegenseitig. Das Waschen des Morphins mit Aether oder Chloroform ist also nicht immer nothwendig; besonders wenn es sich nur um die Bestimmung eines Minimalgehaltes handelt und jene 4stündige Zeit nicht überschritten wird. Geschieht dieses Waschen, so darf auch nicht $\frac{1}{10}$ des Gewichtes des unreinen Morphins als Betrag der Unreinigkeiten in Abzug kommen. Sollten sich im vorliegenden Verfahren an die Wandung des Gefäßes Morphinkrystalle so fest angesetzt haben, dass sie sich mit einem Federbüschel nicht abreiben lassen, so spült man das Glas mit Wasser aus, trocknet es aus und wägt es (wenn es nicht tarirt wäre). Die Krystalle werden mit Essig weggenommen, das Glas mit Weingeist gereinigt, dann ausgetrocknet und wieder gewogen.

HAGER-JACOBSON-GEISLER'sches Prüfungsverfahren (1881). JOS. F. GEISLER (Ann. Arbor, Michigan) hat im Auftrage der Comm. of Revis. of U. S. Pharm. HAGER's Methode revidirt und dahin abgeändert, dass die 50g des Filtrat (5g Opium entsprechend) vor dem Zusatz von 4,5g Salmiak mit 10g Aether und 10g Weingeist versetzt und durchgeschüttelt und der Ausscheidung des Morphins 12—24 Stunden Zeit gelassen werden. Das Morphin scheidet in farblosen Krystallen aus. Dieses Verfahren wird von jener Commission als ein vorzügliches anerkannt und in der Nord-Amerikanischen Pharmakopöe Aufnahme finden.

Beachtenswerth sind DRAGENDORFF's Erfahrungen in Betreff der Untersuchung des Opiums, welche man in: Die chemische Werthbestimmung einiger stark wirkenden Drogen etc. von DRAGENDORFF 1874. St. Petersburg, Verl. von H. SCHMITZDORFF, nachlesen möge.

Identitätsprobe der Morphinniederschläge, welche nicht mittelst eines Verfahrens mit Aetzkalk und Salmiak gesammelt sind. Diese Niederschläge werden immer Morphin, sie können aber auch fremde Alkaloide in Folge verfälschten Opiums enthalten. Reactionen auf Morphin sind hier ungenügend und lassen fremde Alkaloide nicht erkennen. Auch mineralische Stoffe kann der Morphinniederschlag enthalten. Es sind also mindestens zwei Proben vorzunehmen. Die erste und nothwendigste ist die Löslichkeit des Morphins in Aetzalkalilauge zu prüfen. Man giebt z. B. 0,2 des trocknen Niederschlages in einen Probircylinder, übergießt mit 5 ccm Wasser, schüttelt um und giebt 1,5—2g Aetzalkalilauge von 1,333 spec. Gewicht oder auch trocknes Aetzkali, circa 0,8—1,0g hinzu und schüttelt sanft. Es muss schnelle Lösung erfolgen, welche nicht so trübe ist, dass sie nicht durchscheinend wäre. Bei reinem Morphin ist sie klar und durchsichtig, anfangs farblos, nach einiger Zeit bräunlich bis braun. Die zweite Probe besteht darin, etwas des Morphinniederschlages mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure zu lösen und dann mit Kaliumferrocyanid- (Blutlaugensalz-) Lösung zu versetzen. Es darf keine Trübung erfolgen.

Dass Morphin bei Gegenwart freien Ammons zum Theil in Oxydimorphin übergeht, braun wird und einen Theil seiner physikalischen Eigenschaften einbüsst, dass es, um aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen überzugehen, mindestens 24 Stunden Zeit erfordert, dass die Ausscheidung in Krystallen durch Schütteln mit Aether unterstützt wird und in kürzerer Zeit vor sich geht, ist bekannt, und man muss auf diese Umstände bei der Untersuchung Rücksicht nehmen. Das Morphin ist im Opium theils als Meconat, theils als Sulfat vorhanden. Beim Kalkerde-Salmiak-Prüfungsverfahren kommt ein Ammonüberschuss kaum vor.

Ferner ist Morphin in Aetzammon etwas löslich. Dem Opium zugesetztes Ammon verbindet sich mit der Meconsäure, wird aber in der Wärme (bei mehr denn 16° C.) durch Morphin aus seiner Verbindung verdrängt. Morphin ist ferner nicht unlöslich in den Ammoniumsalsen. Natriumcarbonat fällt das Morphin aus den Opiumauszügen am wenigsten gefärbt.

Amorphes Morphin (frisch ausgefälltes) ist leicht in Aether, das krystallisirte darin aber nur in Spuren löslich. In weingeistfreiem Chloroform ist das krystallisirte Morphin unlöslich, dagegen etwas löslich in weingeisthaltigem. Steht ein weingeistfreies nicht zur Hand, so muss es durch Ausschütteln mit Wasser weingeistfrei gemacht werden. In einer wässrigen Flüssigkeit, in welcher eine $\frac{1}{500}$ -fache Verdünnung eines Morphinsalzes vorliegt, erfolgt auf Aetzammonzusatz keine Ausscheidung. Letztere wird durch Zusatz und Schütteln mit Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff gefördert.

Eine Vergleichung der morphinometrischen Methoden ist von JAMES LYNN (Americ. Journ. of Pharm. 48 S. 358, 1876) mit 4 Sorten Opium durchgeführt worden, um den praktischen Werth derselben kennen zu lernen. Die Opiumsorten wurden bei 100° C. getrocknet. Das Resultat der Analysen war

morphinometrische Methode nach	Opiumsorten				
	I.	II.	III.	IV.	
PROCTER und STAPLES	11,22	13,62	9,14	12,69	Proc. Morphin
MOHR	11,40	13,48	9,30	12,77	" —
HAGER und JACOBSON (Holland)	11,68	13,86	9,46	12,98	" —
DRAGENDORFF und MAYER	12,33	14,00	10,40	13,06	" —

Die STAPLES'sche Methode lieferte, wie LYNN angiebt, das reinste und ein schön krystallisirtes Morphin, sie erfordert aber zu ihrer Ausführung eine mehrfach längere Zeit als die Methoden von MOHR und HAGER. HAGER's Methode sei schnell und einfach ausführbar, lasse sich in 4—6 Stunden zu Ende bringen und das dabei gesammelte Morphin sei fast ebenso rein als das nach MOHR's Methode gesammelte. Da bei den pondometrischen Methoden das Morphin nicht in seiner ganzen Menge krystallisire und in den Mutterlaugen Morphinreste in Lösung verbleiben, so giebt LYNN der volumetrischen Methode den Vorzug. (Archiv der Ph. 1877.)

(1) Antipernium HENSCHEL.

HENSCHEL's Frostbalsam.

℞ Tincturae Opii simplicis
Spiritus Aetheris chlorati ana 10,0
Balsami Peruviani 2,5.

M. D. S. Umgeschüttelt zum Einreiben
der Frostbeulen.

(2) Aqua ophthalmica opiata

BERENDS.

℞ Tincturae Opii crocatae 0,5
Aquae Rosae 100,0.

M. D. S. Augewasser (bei katarrhalischer Augenentzündung).

(3) **Bacilla ocularia cum Opio** LEGLAS.
Augenstifte mit Opium.

℞ Extracti Belladonnae
Extracti Opii ana 1,0.
Solve in
Glycerinae 1,0.
Tum leni calore atque agitando admisce
Olei Cacao 4,0.
Massa semirefrigerata in bacilla duo (vel
quatuor) rodege.

(4) **Balsamum antodontalgicum**

BEASLEY.

℞ Extracti Opii 0,5.
Contere cum
Spiritus Vini 0,25.
Tum adde
Olei Terobinthinae rectificati 2,0
Olei Caryophyllorum
Olei Cajeputi ana 1,0
Balsami Peruviani 3,0.

D. S. Zahnschmerz balsam (mit einem
Bäuschchen Baumwolle in den Zahn zu
bringen, auch das Zahnfleisch damit ein-
zureiben).

(5) **Boli antidiarrhoici** PARMENTIER.

℞ Extracti Opii 0,1
Catechu 2,5
Conservae Rosarum q. s.
M. ut fiant boli quinque (5). Consperge
cortice Cinnamomi Cassiae pulverato.
D. S. Morgens ein Stück zu nehmen
(bei chronischer Diarrhoe).

(6) **Collyrium antiblepharospasticum**

OESTERLEN.

℞ Extracti Opii 0,4.
Solve in
Aquaе Amygdalarum dilutae 25,0.

D. S. In das Auge zu träufeln (bei
chronischen Augenentzündungen, Augen-
lidkrampf, Augenlidschwäche).

(7) **Collyrium opiatum neonatorum**

v. NIEMEYER.

℞ Tincturae Opii crocatae 0,25
Aquaе Sambuci 5,0.

M. D. S. Aeusserlich. Zweimal täglich
in die Augenlidspalte einzustreichen
(mittelst feinen Haarpinsels bei Ophthal-
moblenorrhoe der Neugeborenen. Nach
einer anderen Vorschrift werden beide
Flüssigkeiten ana gemischt).

(8) **Gargarisma antiparasynachicum**

OPPOLZER.

℞ Extracti Opii 1,0
Boracis 5,0.
Solve in
Infusi Salviae foliorum 150,0
Mellis depurati 30,0.

D. S. Gurgelwasser (bei schmerzhaften
Halsleiden, Halsentzündungen, Vereng-
ungen, Heiserkeit. Von der Flüssigkeit
soll nichts verschluckt werden!)

(9) **Glyceratum laudanisatum.**

Glycéré laudanisé.

℞ Glycerati simplicis (amylacei) 18,0
Tincturae Opii crocatae 2,0.

M.

(10) **Linctus communis** MACKENZIE.

℞ Tincturae Opii simplicis
Acidi sulfurici diluti ana 2,5
Syrupi communis 20,0
Aquaе destillatae 30,0.

M. D. S. Oefters am Tage einen Thee-
löffel voll (gegen Husten).

(11) **Linimentum antispasmodicum**

WENDT.

Krampfstillendes Liniment.
Krampfliniment.

℞ Tincturae Opii simplicis
Liquoris Ammoni caustici ana 5,0
Mixture oleoso-balsamicae 20,0
Spiritus Angelicae compositi 75,0.

M. D. S. Umgeschüttelt zum Einreiben.

(12) **Liquor inhalatorius antasthmaticus**

WALDENBURG.

℞ Natrii chlorati 5,0.
Solve in
Aquaе destillatae 500,0.

Tum adde
Tincturae Opii simplicis 2,5.

D. S. Zur Inhalation in zerstäubter Form.

(13) **Mixtura antarthritica Americana.**

℞ Kali jodati 2,0.
Solve in

Vini Colchici seminis 15,0
Tincturae Cimicifugae 30,0
Tincturae Stramonii 7,5
Tincturae Opii camphoratae 22,5.

D. S. 4-stündlich $\frac{1}{2}$ —1 Theelöffel.

(14) *Mixtura sedans* FORMEY.

- * Tincturae Opii simplicis 0,5
 Spiritus Aetheris nitrosi 2,0
 Aquae Aurantii florum 100,0.
 M. D. S. Zweistündlich einen Esslöffel
 (gegen Nachwehen).

(15) *Pilulae antirheumaticae*

SOBERNHHEIM.

- * Opii puri 0,6
 Camphorae 0,4
 Radicis Ipecacuanhae 0,2
 Extracti Arnicae radialis 1,2.
 M. Fiant pilulae viginti (20). Consperge
 Croco pulverato. D. ad vitrum.
 S. Morgens und Abends eine Pille (bei
 chronischem Rheumatismus, Neuralgien etc.).

(16) *Pilulae opiatae* Pharmacopoeae
 militaris Borussiae.*Pilulae ex Opiō* Ph. mil.

- Sunt pilulae opiatae Handbuch II, p. 602
 sub (29).

(17) *Pulveres antidiarrhoici* DAVESL.

- * Opii 0,03
 Aluminis 0,4.
 M. f. pulvis. Dentur tales doses quinque (5).
 S. 2- bis 3mal täglich ein Pulver (ge-
 gen colliquative Diarrhöen).

(18) *Pulveres antidiarrhoici*

KRÜGER-HANSEN.

- * Opii 0,25
 Aluminis crudi 0,5
 Pulveris aromatici 1,0
 Corticis Cascarillae 5,0.
 M. f. pulvis. Divide in partes aequales
 quinque (5).
 D. S. Halb- bis einstädtlich ein Pulver
 (bei Cholera, Durchfall).

(19) *Pulveres concitantes* FORMEY.

- * Opii puri 0,025
 Ammoni carbonici pyrooleosi 0,25
 Elaeosacchari Valerianae 0,5.
 M. f. pulvis. Dentur tales doses decem
 (10) ad chartam paraffinatam.
 S. Drei- bis vierstädtlich ein Pulver
 mit Fliederthee zu nehmen (bei acuten
 Exanthemen, überhaupt Hautleiden mit
 asthenischer Grundlage).

(20) *Pulvis Opii compositus*

Pharmacopoeae Britannicae.

Compound Powder of Opium.

- * Opii puri 0,3
 Piperis nigri 0,4
 Rhizomatis Zingiberis 1,0
 Fructus Carvi 1,2
 Tragacanthae 0,1.
 M. f. pulvis.

Nota. Si vis, divide in partes aequale
 quinque (5) vel decem (10) S. $\frac{1}{2}$ —1 Pul-
 ver zu nehmen.

(21) *Steatinum opiatum.*

- * Sebi ovilli 20,0
 Olei Ricini 5,0
 Styracis liquidi
 Elemi ana 3,0
 Balsami Peruviani 2,0.
 Liquando mixta calore balnei aquae sedi-
 mentando depurentur. Tum recipe
 Massae hujus depuratae 25,0
 Emplastri plumbici 15,0.
 Iterum liquando mixtis adde
 Extracti Opii 1,0,
 quod in pauxillo miscelae ex aquae par-
 tibus duabus, spiritus et glycerini ana
 parte una paratae solutum sit.

(22) *Syrupus anterethicus* BOUCHARDAT.

- * Extracti Opii 0,15
 Extracti Belladonnae 0,1.
 Solve in
 Syrupi Capillorum Veneris 100,0.
 D. S. Drei- bis viermal täglich einen
 Theelöffel (bei Reizhusten, nervöser Er-
 regung, Gefühl der Unruhe etc.).

(23) *Unguentum anticystospasticum*

WALDENBURG.

- * Opii puri
 Extracti Belladonnae ana 0,5
 Unguenti Hydrargyri cinerei 15,0.
 M. f. unguentum.
 D. S. Zum Einreiben (bei Blasenkrampf).

(24) *Unguentum opiato-mercuriale*

HILLER.

- * Unguenti Hydrargyri cinerei
 Opii pulverati ana 2,0.
 Contrita commisce agitando cum
 Aquae communis
 Spiritus Vini ana guttis 5.
 D. S. Auf die schmerzhaftige Stelle in
 dicker Schicht aufzulegen (bei Bruchein-
 klemmungen, Aponeurosen-Entzündung).

Choleramittel, DWIGHT's, besteht aus gleichen Theilen Kamphertinctur, Opiumtinctur und zusammengesetzter Rhabarbertinctur (The Druggist's Circular and Chem. Gaz. Nov. 1880).

Cordial, GODFREY's, entspricht einem filtrirten Gemisch aus circa 10g Tinctura kalina, 5 Tropfen Ol. Sassafras, 20g Spiritus Melissa und 2g Tinctura Opii crocata.

Dover's Pulver, camphorirtes, besteht aus 8 Th. Kaliumbitartrat, 2 Th. Kampher, 1 Th. Rad. Ipecacuanhae und 1 Th. Opium. (The Druggist's Circular and Chem. Gaz. Juni 1880.)

Gicht- und Rheumatismus-Tropfen von C. ARNDT (Bromberg) sollen aus 50g Salmiakgeist, 50g Kampherspiritus, 5 Tropfen Pfefferminzöl, 3 Tropfen Thymianöl, 3 Tropfen Cajeputöl und 5 Tropfen Opiumtinctur bestehen. (BERING, Analyt.)

Kinderpillen, Königseer, sind 0,15 schwere Pillen, jede 0,05g Opium enthaltend. Dosis $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ Th. einer Pille. Dieses Mittel ist ein Gift und mag wohl schon Tausende der Kinder gemordet haben.

Krampftropfen (Königseer Olitätenkrämer) bestehen aus 1,0 Tinct. Opii; 1,0 Tinct. Valerianae; Tinct. Castorei; 4,0 Spirit. Aeth. nitrosi und 12,0 Spirit. aethereus.

Lungenschwindsucht wird naturgemäss (gegen Einsendung von 6 Mark) ohne jede innerliche Medicin geheilt. Adresse W. 25, poste restante Heidelberg in Baden. Zwei Recepte: 1. Aeusserliches Mittel zum Einreiben der Brust: 60g stinkendes Thieröl. 2. Bei starkem Husten dreimal täglich einen Theelöffel einer Mischung aus 22,5g Mandelöl, 3,75g Opiumtinctur, 9,5g Citronensaft, 22,5g Mohnkapselsyrup.

Nepente (England) ein dem Liquor sedativus BATTLEY ähnliches Präparat. Nach Angabe des The Druggist Circular and Chem. Gaz. November 1880 besteht das Mittel aus 1g Morphinhydrochlorid, 2g Citronensäure, 32g Wasser und 48g Sherrywein. Dosis 10—30 Tropfen. Nepentes nannte Homer ein Getränk aus Opium.

Neuraline (Handb. II, S. 607). In den Zeitungen wurde ein Fall mitgetheilt, in welchem ein 36-jähriger kräftiger Mann in Folge des Einnehmens einer zu starken Dosis dieses Mittels erlag (Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1876, S. 75).

WISSMANN'sche Tropfen, Tinctura anticardialgica, bestehen aus 22,5 Spir. aethereus, 12 Tropf. Ol. Foeniculi, 8 Tropf. Ol. Menth. pip. und 4,0 Tinct. Opii.

Extractum corticis Piscidae, das Extract aus den Rinden zweier Bäume, der *Piscidia Erythrina* LINN. in Westindien, und der *Piscidia Carthagenensis* LINN. in Südamerika, hat narkotische Wirkungen, wie Opium. Es wirkt schlafmachend und schmerzstillend. Schon vor mehreren Decennien bereitete man in Amerika eine Tinctur aus der Rinde gegen Zahnschmerz, und die Rinde gebrauchte man von jeher zur Betäubung der Fische, um diese zu fangen. Ob ein Extract der Rinde in den Handel kommen wird, muss abgewartet werden.

Orellana.

Orellana pulverata, Orleana pulverata, Orleanpulver wird durch die Firma GEHE & Co. in den Handel gebracht. In dieser Form wird ein sicheres Quantum dem Käufer dargeboten, was bei feuchter Form nicht der Fall ist. Das Pulver entspricht durchschnittlich einer 4-fachen Menge feuchtem Orlean, ist also verhältnissmässig keine theure Waare.

Prüfung. Es sind schon wiederholt stark verfälschte Orleanen im Handel angetroffen worden. RISLER traf eine Waare mit 34 Proc. Wasser, 22 Proc. Eisenoxyd und 35 Proc. Kieselerde also mit gelben und rothen schlechten Ocker an. GIRADIN erhielt aus verschiedener Waare 22—40 Proc. Asche.

CHEVALLIER führt eine colorimetrische Prüfungsmethode an. Die Probe

wird in Begleitung einer Probe mit guter Waare ausgeführt. Bei 100° C. ausgetrockneter Orlean, 5g, wird mit 18g Kaliumcarbonat und 400g reinem Wasser bis zum Aufkochen erhitzt, dann eine Strähne sehr weissen Baumwollengarnes im Gewichte von 12g eingetaucht und während einer Stunde im Bade unter öfterem Streichen mit einem Spatel digerirt. Beide Proben, die mit dem guten Orlean und die mit dem fraglichen, sind bei gleicher Temperatur durchzuführen. Dann werden die Strähnen herausgenommen, ausgewrungen, mit Wasser ausgespült und im Schatten getrocknet. Nachdem man die Gradigkeit der Farbennuance verglichen hat, bringt man die Strähnen in ein mit Essig oder Citronensaft angesäuertes Wasserbad, nimmt sie nach einer gewissen Zeit heraus, wischt sie ab, wringt sie aus und trocknet sie, um die Gradigkeit der aus dem Hochgelb in Orange übergegangenen Färbung zu vergleichen.

Zum Vergleich der Farben bedient man sich der Colorimeter. Das HOUTON-LABILLARDIÈRE'sche von COLLARDEAU modificirte, aus zwei Glasröhren bestehende, auf einem Dreifussgestelle placirte Instrument ist das gebräuchlichste und in CHEVALLIER-BAUDRIMONT's Dictionnaire nur in mangelhafter Abbildung angegeben. Sein Ersatz durch zwei Probireylinder dürfte wohl genügen. Es existiren auch Colorimeter von SALLERON und DUBOSQ.

Aus starkem schwarzem oder dunkelfarbigem Papier macht man einen Cylinder b, in welchen zwei sowohl in der Weite wie im Glase gleiche Probireylinder eingeschoben werden können, wie Fig. b c c angiebt. Die Cylinder werden mit den zu vergleichenden Flüssigkeiten zum Theil gefüllt, um sie an ihrem unteren Theile gegen das Tageslicht, Lampenlicht, gegen weisses Papier etc. gehalten zu betrachten. Der Cylinder mit der Normalflüssigkeit ist mit \circ , der andere mit der zu prüfenden Flüssigkeit mit $+$ bezeichnet, welche Zeichen mit einem Diamant in das Glas eingegritzt sind. Es ist nothwendig, dass beide Cylinder dicht aneinander liegen, und die zu durchschauenden Flüssigkeitsschichten gleich gross sind. Ist eine Verdünnung der einen oder der anderen Flüssigkeit nothwendig, um eine colorimetrische Gleichheit zu erlangen, so werden Cylinder mit Cubikcentimetertheilung angewendet.

Aus dem bei 100° C. getrockneten und zu Pulver zerriebenen Orlean werden Tincturen in gleichem Verhältniss und bei gleicher Temperatur hergestellt. 1,0 des Orleans werden z. B. mit 50g 90 proc. Weingeist 4—8 Stunden digerirt und nach dem Erkalten unter Decanthalation filtrirt. Der Rückstand wird nochmals mit 50g Weingeist zwei Stunden digerirt und nach dem Erkalten filtrirt. Die Filtrate aus jeder Probe werden für sich gemischt und bis auf 100g mit Weingeist verdünnt. Man erlangt damit $\frac{1}{100}$ -Tincturen. Von der Mustertinctur werden nun 5g mit 45g Weingeist gemischt, so dass das Gemisch 50g beträgt und damit eine $\frac{1}{1000}$ -Tinctur erlangt wird. Dann verdünnt man 5g der $\frac{1}{100}$ -Tinctur des fraglichen Orleans mit soviel Weingeist, bis der Farbenton der $\frac{1}{1000}$ -Muster-Tinctur erreicht ist und erforscht das Maass der Verdünnung. Beträgt das Gewicht derselben nur 30g, wurden 5g nur mit 25g Weingeist verdünnt, so liegt ein 60-proc. Orlean vor, denn $50 : 30 = 100 : 60$. Bequemer ist es, die Tincturen nicht nach dem Gewicht des Weingeistes, sondern nach dem

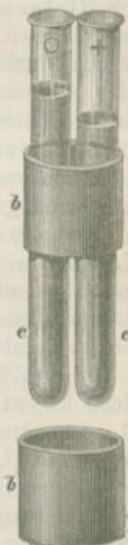


Fig. 100. Einfache Vorrichtung zu colorimetrischen Prüfungen.

Volumen herzustellen und die Verdünnungen nach dem Volumen auszuführen. Das Resultat bleibt sich gleich. Für diesen Fall müssen die Cylinder mit einer Theilung versehen sein und würden nicht 5 g der Tincturen, sondern 2,5 ccm zur Verdünnung ausreichen. Um umschütteln zu können, sind die Cylinder mit Kautschuk-Korken zu schliessen. Man hätte z. B. 3 ccm der $\frac{1}{100}$ -Tinctur des zu prüfenden Orleans eingefüllt und zur Erlangung des Farbentons der $\frac{1}{1000}$ -Muster-Tinctur 20 ccm Weingeist verbraucht, die Verdünnung beträgt also = 23 ccm, so läge ein 76,6-proc. Orlean vor, denn $30 : 23 = 100 : 76,6$.

Orlean wird meist mit Schilfblättern umhüllt in den Handel gebracht und kommt es vor, dass selbst Schilfblätter in unmässiger Menge in die Orleanmasse eingedrückt und eingeknetet sind. 6 Proc. dieser Blätter sollten als zulässig angenommen werden. Aus der Masse von mehreren Kilog. werden die Blätter gesammelt und so feucht, wie sie sind, gewogen.

Bixin, Orleanroth, wird nach ERTI in folgender Weise dargestellt. 1500 g Cajenne-Orlean werden mit circa 3 Liter 80-proc. Weingeist und 150 g entwässertem Natriumcarbonat bei circa 80° C. digerirt. Die anfangs rothe Masse geht unter Kohlensäureentwicklung in einen braunen Brei über. Nun wird die noch warme Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand in erwärmter Presse ausgedrückt, um ihn nochmals mit 1,8 Liter 80-proc. Weingeist zu digeriren. Die vereinigten Filtrate werden mit $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser vermischt, wodurch beim Erkalten die Natriumverbindung des Pigments ausscheidet. Durch Zusatz von Natriumcarbonat wird der Rest des Pigments abgeschieden. Der krystallinische Niederschlag wird durch Lösung in 60-proc. Weingeist unter Erhitzen bei 70—80° C., Coliren und Pressen gesammelt. Man filtrirt rasch und versetzt das erkaltete Filtrat mit Natriumcarbonatlösung (Sodalösung). Nach einigen Tagen wird das Abgeschiedene im Colatorium gesammelt, ausgepresst, mit verdünntem Weingeist angerührt und mit Salzsäure bis zur sauren Reaction gemischt, das dadurch ausgeschiedene krystallinische Bixin mit Wasser gewaschen, ausgepresst und bei 100° C. getrocknet. (Ber. d. Deutsch. ch. G. XI, S. 864. Jahresber. der Fortschr. etc. XIII, S. 436.)

Die übrigen Orleanpigmente werden durch Ansäuern der Mutterlaugen aus der Bixindarstellung durch Salzsäure abgeschieden, der rothe voluminöse Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst, bei lauer Wärme getrocknet, zerrieben und mittelst Aethers extrahirt. Beim Verdampfen hinterlässt die Aetherlösung eine harzartige schwarzrothe Masse. Was der Aether nicht löst, ist amorphes Bixin.

Das krystallinische Bixin ist dunkelroth, in Violett übergehend, metallglänzend und luftbeständig. Es bildet längliche, viereckige Plättchen, schmilzt bei 175—176° C. und verkohlt stärker erhitzt. Beim Reiben knirscht es und wird es elektrisch. Es ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether, schwerlöslich in Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigsäure. In Chloroform und heissem Weingeist ist es leichter löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{34}O_5$, seine Verbindungen mit Natrium den Formeln $C_{28}H_{33}NaO_5$ und $C_{28}H_{32}Na_2O_5 (+ 2H_2O)$. Die Verbindungen mit Calcium und Baryum sind in Wasser und Weingeist unlöslich und amorph. Conc. Schwefelsäure löst Bixin blau und auf Zusatz von Wasser fällt eine schmutzig dunkelgrüne Substanz nieder. Durch conc. Salpetersäure oder Kaliumhyperpermanganat wird es hauptsächlich in Oxalsäure übergeführt. Kalische Kupferlösung wird reducirt. Das weitere chem. Verhalten wolle man l. c. nachsehen.

Origanum.

Herba Origani Cretici. Als Mutterpflanze wird *Origanum Onites* LINN., (*Majorana Onites* BENTHAM, KOSTEL, *Majorana Smyrnaea* NEES AB ESENBECK, *Origanum Smyrnaeum* LINN.), im westlichen Gebiet des Mittelmeeres einheimisch, angegeben.

Untergeschoben sollen werden die Aehren und Blätter von *Origanum vulgare* β -prismaticum GAUDIN (*Origanum Creticum* LINN., HAYNE, *Origanum vulgare* ε -Smyrnaeum BENTHAM, *Origanum hirtum* LINK, *Origanum Creticum* SIEBERT), also die Pflanzen, welche bisher als die Mutterpflanzen der Herba Origani Cretici bezeichnet wurden. Diese sollen an den glockenförmigen, fünfzähligen Kelche leicht zu erkennen sein (A. VOGL).

Oleum Origani Cretici, auch die flüchtigen Oele anderer *Origanum*-Arten des Orients, sind reich an Carvacrol, einem kreosotartig riechenden, bei 232° siedenden Bestandtheil, welcher aus dem Carvol durch Einwirkung glasiger Phosphorsäure oder des Kalihydrats entsteht.

Oleum Origani (vulgaris). Die flüchtigen Oele der in Mitteleuropa einheimischen *Origanum*-Arten enthalten entweder kein oder doch nur wenig Carvacrol (vergl. vorstehenden Artikel). E. JAHNS hat das Oel von *Origanum vulgare* näher untersucht. Er fand es blassgelb, dünnflüssig, von 0,871 spec. Gewicht bei 15° C., linksdrehend. Bei 100mm Rohrlänge wurde $\alpha D = -34,4^{\circ}$ gefunden. Kalilauge entzog kaum 0,1 Proc. Phenole, von welchen das eine weingeistige Ferrichloridlösung violett, ein anderes grün färbte (Arch. d. Ph. 1880, 1. Hälfte S. 277). Im südlichen Frankreich hergestellte *Origanum*-Oele enthielten kein Carvacrol, einige andere 13—18 Proc.

Das Oleum Origani hirti fand JAHN klar löslich in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Vol. einer 15-proc. Aetznatronlauge, ebenso in 90-proc. Weingeist, und letztere Lösung mit Ferrichlorid eine grüne oder violette Färbung gebend.

Oryza.

Fructus Oryzae excorticatus pulveratus, Oryza pulverata. Mit Reismehl ist im Handbuche II, S. 612, der gepulverte entschälte oder Koch-Reis bezeichnet. Da denselben Namen auch die Reiskleie, das Futterreismehl, führt, so muss der Name Reispulver, Poudre de riz, *Oryza pulverata* dafür gesetzt werden.

Ein reines Reispulver ist sehr weiss, lässt sich zwischen den Fingern gerieben kaum sandig anfühlen, mit heissem Wasser unter Agitiren mischen, ohne Klümpchen zu bilden und mit kochend heissem Wasser zu einem diaphanen Kleister mischen. Mit Chloroform geschüttelt und der Ruhe überlassen, sammelt es sich im Verlaufe einer Stunde am Niveau des Chloroforms, die untere Schicht desselben nur trübe lassend, bildet aber während dieser und noch längerer Zeit keinen Bodensatz.

Fühlt es sich sandig an, so ist es nur mittelfeines Pulver. Geruch oder Geschmack sind kaum bemerkbar. Bestandtheile sind Stärkemehl (80—85 Proc.), Protein (4—5 Proc.), Zucker, Dextrin, Fett (2—3 Proc.)

Mit kaltem Wasser geschüttelt setzt es sich im Verlaufe einer Viertelstunde zu Boden, die obere Wasserschicht mässig trübe lassend. Der mit kaltem Wasser bewirkte kalte Aufguss, nach einstündiger Macerationszeit filtrirt, ergiebt mit Pankrinsäurelösung, Mercurichlorid, Baryumchlorid keine Nieder-

schläge oder Trübungen. Silbernitrat und Ammoniumoxalat bewirken entweder keine Trübungen oder nur Andeutungen einer Trübung. Gerbsäure bewirkt eine Trübung, welche die Durchsichtigkeit des klaren farblosen Aufgusses (1:10) aufhebt. Jede Beimischung anderer Getreidemehlarten würde nach diesen Ergebnissen der Prüfung sofort erkannt werden.

Ein Theil des Aufgusses wird zur Trockne eingedampft, um das Geringfügige und die Beschaffenheit des Rückstandes zu mustern. Ein anderer Theil wird eingäschert. Die Aschenmenge darf über 1 Proc. nicht hinausgehen.

Reismehl nennt man die beim Schälen der Reisfrucht abfallende Kleie, welche als Viehfutter verbraucht wird. Das Verhältniss zwischen Korn und Spelz ist 80:20 und 78:22. In der äusseren Hautschicht der Reisfrucht (der Silberhaut) ist das Fett bis zu 10 Proc. vertreten. Der Gehalt der Reisfrucht und ihrer Theile gegenüber der Weizenkleie ist folgender durchschnittlich in Proc.

	Wasser	Protein	Fett	Stärkemehl u. Extractivstoffe	Roh- oder Holzfasern	Aschen- theile
Reiskorn	13	8	0,7	77	0,8	1,0
Kochreis	10	5	0,5	82	0,1	0,5
Reismehl	10	10	10	48	11	11
Reisschale (Spelz)	10	3	1,3	34	36	16
Weizenschalenkleye	12	13	3,5	57	8	6
Weizengrieskleye	12	13	5	59	6	5

Reiskorn ist die nicht geschälte, mit Spelz und Schale versehene Reisfrucht, der Kochreis oder Tafelreis das von Spelz, Schale und der äusseren Haut befreite Korn, der Reis für die Küche.

Die Aschenmenge des Reismehls variiert zwischen 8—15 Proc. Sie ist reich an Phosphorsäure, Kali und Eisenoxyd. Der Kalkgehalt der Asche übersteigt nicht 4 Proc. vom Gewicht derselben. Der Phosphorsäuregehalt steigt bis zu 40 Proc., der Kieselsäuregehalt beträgt 12—18 Proc. (in der Asche der Spelzen steigt er bis zu 90 Proc.).

Die Weizenkleie (Schalkleye und die feinere oder Grieskleye, Grandkleye), womit Reismehl verfälscht wird, ist vom letzteren in der Zusammensetzung sehr verschieden, ihr Kieselsäuregehalt beträgt nur circa 1 Proc. vom Gewicht der Asche.

Kochreis, Tafelreis, die von der Silberhaut befreite Frucht, hat ein spec. Gew. von 1,3—1,5. Der schwerere ist auch die bessere Waare.

Das Fett des Reis ist gelb und flüssig und vom Rüböl in physikalischer Beziehung nicht verschieden, es enthält aber keinen Schwefel und verhält sich in der Reaction mit Silbernitrat indifferent.



Fig. 101. Reisstärkekörnerchen.
300-fache Vergr.



Fig. 102. Haferstärkekörnerchen.
400-mal vergr. Zusammengesetztes Stärkemehlkorn.

Die Reisstärke ist unter der Linse schwer zu erkennen und muss dazu eine 300—500fache Vergrößerung herangezogen werden. Eine Abbildung findet sich auch in der Fig. 85, S. 339, Handb. I.

Die Stärkemehlkörnerchen sind zusammengesetzte und einzelne. Letztere 0,006—0,007 mm gross, polyedrisch und fast gleich gross. Die zusammengesetzten

bilden ovale oder rundliche Massen. Im mikroskopischen Bilde fehlen die runden ovalen und scheibenförmigen Gebilde, wodurch die Stärkemehlkörnchen des Weizens und Roggens sich kenntlich machen. Mais- und Buchweizenstärkemehlkörnchen sind den Reisstärkemehlkörnchen sehr ähnlich.



Fig. 103. Buchweizenstärkemehlkörnchen.
200-mal vergr. 400-mal vergr.



Fig. 104. Maisstärkemehlkörnchen.
200-mal vergr. 400-mal vergr.

Amylum Oryzae, Reisstärke, Reisstärkemehl wird jetzt auch in Deutschland fabricirt, während dies früher in Belgien und England besorgt wurde. Der Java-Reis ist gewöhnlich die an Stärkemehl reichste Waare, dann folgt der Rangoon-Reis (Rangun-Reis) aus Hinterindien und Carolina-Reis (Amerikanischer).

Zur Darstellung wird der Reis in stark verdünnter Natron-Lauge (5—6proc.) eingeweicht, nach einem Tage mit Wasser abgewaschen, zu einem Brei zerrieben, die gesonderte Stärke auf Centrifugen trocken gemacht etc. Die letzte Trocknung in der Wärme wird so eingerichtet, dass die Stärke strahlige Risse annimmt (Strahlenstärke). Der Feuchtigkeitsgehalt einer gelagerten Stärke ist zu etwa 13,5 Proc. anzunehmen, 15 Proc. darf er nicht übersteigen. Der Aschengehalt beträgt weniger den 0,5 Proc. vom Gewicht der bei 100° C. getrockneten Stärke.

Geölter Reis. Der Reissamen wird jetzt meist im rohen Zustande importirt und in den grossen Hafentstädten mittelst Maschinen auf den Reismühlen enthülst oder geschält und polirt. Die Polirmaschinen sind entweder aus Bürsten zusammengesetzt oder aus einem um eine Verticalaxe sich drehenden Kegel mit feststehendem Mantel, der Kegel mit Schaaffell bekleidet, der Mantel mit Drathnetz ausgelegt.

Ist die Kernschale der Frucht öleereich, so wird der Kern glänzend, im anderen Falle nicht. Um diesen Mangel nachzuhelfen, giebt man in die Masse etwas frischgepresstes Rüböl oder Provenceröl. Dieses Verfahren ist von jeher angewendet worden und kann nicht als eine Täuschung oder ein Betrug aufgefasst werden. Zwar ist die bessere Sorte Reis auch die öleereichere, es versteht aber mancher Reismüller auch, aus ölarmen Reisfrüchten ohne Oelzusatz einen glänzenden Kochreis zu erlangen, indem er z. B. durch Einlegen heisser Backsteine die Masse um einige Grade erwärmt und damit die Oeltheile flüssiger macht. Da der Glanz des Kochreises nur durch Oel verursacht wird, so ist es und bleibt es eine sehr schwierige Aufgabe, den geölten Reis von dem nicht geölten zu unterscheiden. Nur in dem Falle, wo die Oelung eine übermässige ist, dürfte sie mit Sicherheit erkannt werden. Wenn man den Kochreis mit Aether schüttelt, so enthält dieser Spuren Oel gelöst. Diese natürliche Oelschicht ist jedoch nicht so bedeutend, dass der zwischen Papier gedrückte Reis Fettflecke erzeugt. Man nehme ein feines Briefpapier, lege ein Paar Dutzend Kerne darauf, bedecke die Schicht mit einem Stück gleichen Papiers, dann dieses Papier mit einem mehrfach zusammengelegten Leinentuche und drücke mit den Händen kräftig auf. Das Papier darf gegen das Licht betrachtet keine Fettflecke erkennen lassen. Nach einem weit stärkeren Drucke dürften Fettflecke nicht ausbleiben, wenn auch keine künstliche Oelung vorliegt. Ferner durchschüttele man einen Löffel voll Kochreis in einer Schachtel mit feinem Santelholzpulver oder Curcmapulver. An geöltem Samen bleibt der Pulverstaub hängen, selbst wenn man den damit

bedeckten Samen in Wasser einrührt, oder der farbige Staub löst sich ab, schwimmt aber trocken an der Oberfläche des Wassers trotz Agitirens. Um die Kampherprobe auszuführen, gebe man in eine Flasche 0,5 Liter Wasser und schüttle kräftig um. Man giesse das Wasser in ein Bechergefäß und gebe einige kleine Stückchen oder Körnchen Kampher auf die Oberfläche mittelst Pincette, jedoch nicht mit den Fingern. Rotiren oder bewegen sich die Kampherstückchen, so ist die Flasche rein und frei von Fett. Man giebt nun auf's Neue 0,5 Liter reines Wasser hinein und 5 Körner Reis, schüttle kräftig um, giesse es in das Becherglas aus und lege einige Körnchen Kampher auf das Niveau des Wassers. War der Reis künstlich geölt, so wird auch der Kampher in ruhiger Lage verharren oder kaum eine Bewegung wahrnehmen lassen. Würde man eine grössere Menge nicht geölten Reises mit Wasser schütteln, so dürfte sich doch soviel des natürlich anhängenden Fettes abreiben, dass der Kampher ohne Bewegung auf dem Wasser schwimmt. Zur Prüfung des geölten Weizensamens ist die Kampherprobe eine sichere, weil die Oelzellen an der Oberfläche desselben intact sind, hier eine ölige Oberfläche nicht vorhanden ist. Beim Reis ist die Kampherprobe keine sichere.

Um den Kochreis schön weiss erscheinen zu lassen, wird er mitunter mit Indigo gefärbt, jedoch in einem höchst geringen Grade, so wie man auch den Raffinadezucker bläut, um ihn weisser erscheinen zu lassen. Wie man beim Zucker in dieser Färbung keine strafwürdige Fälschung oder Täuschung erblickt, ebenso wenig wird man eine solche beim Reis annehmen. Nur wenn zu der Bläuung eine giftige Farbe genommen ist, muss eine gesundheitsschädliche Fälschung angenommen werden. Zum Nachweise wird ein Blechsieb in einen Napf gelegt, in das Sieb circa 0,5 kg Reis eingeschüttet und soviel 80—90-proc. Weingeist aufgegossen, dass der Reis davon fast bedeckt ist. Mit einem Stabe wird der Reis unter Heben und Senken des Siebes schnell und anhaltend agitirt. Der Farbstoff sammelt sich, wenn er in Weingeist nicht löslich ist, im Napf an, oder der Weingeist löst den Farbstoff auf. Im ersteren Falle wird sich derselbe durch Filtration im Filter sammeln lassen, im anderen Falle wird das Filtrat aus einem Glaskolben destillirt, um den Farbstoff als Destillationsrückstand zu sammeln. Man kann auch ein kleines Sieb und einen kleinen Napf anwenden, nur müssen dann mit derselben Weingeistmenge mehrere Portionen Reis abgewaschen werden, um wenigstens so viel des Farbstoffs zu sammeln, dass man damit Reactionen vornehmen kann.

Ovum.

Erkennung der Güte und des Alters der Hühnereier. Ein altes Verfahren ist das Schwimmenlassen der Eier in einer 5-proc. Kochsalzlösung (1,035—1,036 spec. Gew.). Gute und frische Eier sinken darin unter, alte halten sich in der Flüssigkeit schwebend, sehr alte und auch faulige schwimmen oben auf. OSCAR LEPPIG (ph. Ztschr. f. Russland XX) fand, dass das spec. Gew. frischer Hühnereier bis auf 1,080—1,090 steigt. Das spec. Gew. 7—10 Tage alter Eier ist durchschnittlich 1,060, das Gewicht 2—3 Wochen alter Eier ist durchschnittlich 1,050. Verdorbene Eier schwimmen auf einer Kochsalzlösung von 1,020 spec. Gew. Das spec. Gew. des Eies mindert sich täglich in Folge der Austrocknung um circa 0,00176 g.

Frische Eier in kochendes Wasser gelegt pflügen zu bersten, ältere Eier aber bersten nicht.

Eiweiss aus dem Hühnerei giebt durchschnittlich 12 Proc. trockne Masse aus, enthält also 88 Proc. Feuchtigkeit. Mit Jod gefällt giebt es 13,2 Proc. Trockenrückstand. Durch Behandeln des Eiweisses mit starkem Weingeist bösst es seine Löslichkeit in Wasser ein. Das in der Wärme (70° C.) coagulirte Eiweiss ist in Wasser unlöslich. Soll es nach dem Eintrocknen in Wasser löslich bleiben, so ist die Temperatur von 35° C. nicht zu überschreiten.

DUMAS und CAHOURS fanden die elementare Zusammensetzung des Albumins in Proc. 54,3 C; 7,1 H; 15,8 N; 1,8 S und 21 O.

Das Eiweiss im Hühnerei besteht aus circa 12,66 Proc. reinem Albumin; 0,6 Proc. Asche; 0,25 Fett und 85,7 Proc. Wasser. Das Eigelb im Hühnerei besteht aus circa 16,2 Proc. Albumin, 1 Proc. Asche, 31–32 Proc. Fett, 0,15 Proc. Schleimsubstanz, 50–51 Proc. Wasser. Die Asche des Eiweisses enthält circa 30 Proc. Kali, 30 Proc. Natron, 25–30 Proc. Chlor, 4–5 Proc. Phosphorsäure, 1–2 Proc. Schwefelsäure, 2–2,5 Proc. Magnesia, 2–2,5 Proc. Kalkerde, 0,4–0,6 Eisenoxyd, 1 Proc. Kieselsäure. In der Eigelbasche ist Kalkerde bis zu 14 Proc., Phosphorsäure bis zu 65 Proc., aber Kali zu circa 9 und Natron zu circa 6 Proc. vertreten.

Eiweiss im trocknen Zustande giebt 4,5–5 Proc., Eigelb im trocknen Zustande 2,8–3 Proc. Asche aus.

Tabelle der Lösungen des Eieralbumins mit 15 Proc. hygroskopischem Wasser (17,5° C.) von G. WITZ.

Albumin spec. Gew.	Albumin spec. Gew.	Albumin spec. Gew.
1 Proc. 1,0026	15 Proc. 1,0384	40 Proc. 1,1058
2 " 1,0054	20 " 1,0515	45 " 1,1204
3 " 1,0078	25 " 1,0644	50 " 1,1352
5 " 1,0130	30 " 1,0780	55 " 1,1511
10 " 1,0261	35 " 1,0919	60 " 1,1658

Albuminum purum, reines Albumin, reines Eiweiss wird nach WURTZ in folgender Weise dargestellt. Eiereiweiss wird in destill. Wasser gelöst, colirt und mit Bleiessig ausgefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Wasser vertheilt, in dieses unter Agitation Kohlensäure bis zum Ueberschuss eingeleitet, dann filtrirt, aus dem Filtrat vorhandenes Blei mittelst Schwefelwasserstoffgases abgeschieden, die Reste des Schwefelbleies durch Mischen mit ausgewaschenem weissem Bolus oder gereinigter Thierkohle und Filtration beseitigt und das Filtrat in gelinder Wärme, welche 45° C. nicht überschreiten darf, eingetrocknet, bis sich der Rückstand leicht von der gläsernen oder porcellanenen Wandung des Gefässes ablösen lässt. Es bildet das reine Albumin unlöslich in Aether, Weingeist, Chloroform etc.

Die wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab (— 35,5°).

Pilzmycelien im Ei. Das Vorkommen entozoischer Pilzgebilde im Hühnerei hat REINSCH (botan. Ztg. 1879 Nr. 3) beobachtet. Das Ei zeigte gegen das Licht gehalten einige kleine dunkle Stellen, im übrigen waren alle Theile des Eies im normalen Zustande. Das freigelegte Pilzgewebe bestand aus 4 fast halbkugligen, 4–4,5 mm in Durchmesser haltenden, graubräunlichen Körpern. Einer dieser Körper war glashell und durchsichtig. Unter dem Mikroskope ergaben dieselben einen Complex dicht verwachsener durchsichtiger verästelter Fäden, ähnlich den Gebilden, wie solche sich in einer Eiweisslösung an der Luft entwickeln.

Dass Sporen oder Mycelienfäden in die Eihaut, als sie noch nicht verkalkt war, eingedrungen sein kann, ist anzunehmen. Die Eischale ist übrigens nicht so dicht, dass sie Luft und Wasser abhält. Dass sie die Diffusion von Flüssigkeiten zulässt, ist eine bekannte Sache. Macerirt man ein Hühnerei, selbst ein gekochtes, in einer Pikrinsäurelösung ungefähr einen Tag hindurch, so findet man das Eiweiss von gelber Farbe und stark bitter schmeckend (HAGER).

Würmer im Ei. Wie die „Natur“ aus der New-Yorker Staatsztg. entnahm (1879), so fand man in einem rohen Eie einen linsengrossen dunkelen Körper, welchen Dr. DORNER, Director des New-Yorker Aquariums, als eine den Plattwürmern (Trematoden) angehörige Species erkannte. Die „Natur“ bemerkt dazu, dass das Vorhandensein von Würmern in Hühnereiern schon öfter beobachtet worden sei, dass selbige zu der Gattung der *Distoma* gehörten, welche in dem Darmkanale der Hühner als *D. ovatum* vorkämen.

In der Zeitschr. d. Oesterr. Ap.-Ver. 1881, S. 283, wird ein Fall erzählt, wo an einem frischen Hühnerei ein Wurm alsbald die Schale durchbrach und hervorkroch. In der Trarbacher Zeitung wird mitgetheilt, dass man in einem Hühnerei ein Conglomerat von fadigen Würmern angetroffen habe, welche sich jedoch bei näherer Prüfung als leblose fadige Eiweissgebilde erkennen liessen. Das Vorkommen der Taenia in den Eiern wird von mehreren Fachmännern nicht möglich gehalten, dennoch ist man Erscheinungen begegnet, welche die Möglichkeit der Bildung von Finnen in den Eiern nicht ausschliessen.

Die Conservirung der Eier gelingt sicher, wenn man dieselben mit Leinöl bestreicht, welches austrocknet die Diffusion der Luft mit dem Inneren des Eies aufhebt. Nach drei Monaten Lagerung hatten die Eier (pharm. Centralh. 1877, S. 14) 2, nach sechs Monaten 3 Proc. an Gewicht verloren, ihr Inhalt verhielt sich aber wie derjenige frischer Eier. Mohnöl ergab ein minder gutes Resultat.

Zur guten Erhaltung der Eier empfahl SCHUSTER (BIEDERMANN's Rathg. f. Feld, St. u. Haus.) folgendes Verfahren: Man lege frische Hühnereier eine Stunde lang in eine Auflösung von Salicylsäure, 50g in etwas Weingeist aufgelöst und dann mit 1 Liter Wasser verdünnt, lasse sie trocknen und lege sie dann in einen Kasten zwischen Häcksel. Nach 4 Monaten sollen sich die mit Salicylsäure getränkten Eier noch völlig unverändert, sowohl im Gewicht als Geschmack, die anderen ohne Salicylsäure eingelegten Eier dagegen alle verdorben erwiesen haben. Dieser Erfolg muss bezweifelt werden, wenn die Macerationsdauer nur eine Stunde dauerte. Ist diese auf 6 Stunden ausgedehnt, dann ist eine 2—3 Monate Dauer der Eier zu erwarten. Die Salicylsäurelösung diffundirt durch die Schale und Eihaut. Wird das Ei gekocht, so lässt sich in der äusseren Eiweisschicht Salicylsäure nachweisen (HAGER).

Zur Conservirung des Eiweisses, seiner Lösung und auch des flüssigen genügt ein Durchschütteln mit 0,25—0,5 Proc. Schwefelkohlenstoff (HAGER). CAMILLE KÖCHLIN empfiehlt das Naphtol. Dieses soll in gleichviel Weingeist gelöst mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und mit wenig Aetzammon versetzt eine Flüssigkeit geben, welche in einer Menge von 2 Th. auf 100 Th. trocknen Albumins in Lösung sehr gut conservirt. Eine grössere Menge Naphtol wirkt coagulirend, besonders auf Eiereiweiss.

Conservirung der Hühnereier für den pharmaceutischen Gebrauch. Die Beschaffung der Hühnereier für die Nachtreceptor ist gewöhnlich eine erschwerte und daher die Aufbewahrung einiger Eier im Bereich des Receptirraumes nothwendig. Es genügen hierzu 2—3 Eier. Sie halten sich im Sommer 3—4 Wochen, in der kälteren Jahreszeit 3—4 Monate, wenn man sie mit Collodium

elasticum oder weingeistiger Schellacklösung überzieht und in dicht geschlossenem Gefässe im Keller aufbewahrt.

Die emulgirende Kraft eines Eidotters des Hühnereies wird denjenigen von 10g Arabischem Gummi gleichgeschätzt.

Lait de poule, Hühnermilch der Franzosen, ist ein durch Quirlen gemischtes Getränk aus 1 Eigelb, circa 30g Zucker, 0,5 Liter warmem Wasser und 30g Pomeranzenblüthenwasser (Handb. II, S. 613).

Vitellum ovi coctum, gekochtes Eigelb. Eier werden 5 Minuten in kochendem Wasser erhalten, dann nach dem Erkalten geöffnet und das Eigelb herausgenommen. Es wird mitunter von Aerzten zur Darstellung von Salben und Umschlägen verordnet.

Das Färben der Eier mittelst Zwiebelsaftes und Zwiebelabkochung (Bulbus Allii Cepae) ist seit jeher im Gebrauch. BREINL (ph. Centralh. 1881, S. 352) theilt in den Berichten d. Oesterr. Ges. III, 49, mit, dass der Farbstoff in Wasser, Weingeist, Aether, Essigsäure löslich sei und die weingeistige Lösung folgende Reactionen ergebe: mit Aetzalkali, Aetzammon eine intensiv gelbrothe, mit Kalkwasser unter Fällung eine gelbrothe, mit Alaun, Stanno- und Stannichlorid eine gelbe, mit Bleiacetat eine orangerothe, mit Cupriacetat eine schmutzigbraune, mit Ferrosulfat eine olivengrüne, mit Schwefelsäure unter Erzeugung eines Niederschlages eine gelbrothe Färbung. Gebeizte Gewebefasern werden schön gelb gefärbt.

Eierfarben werden von der Firma W. BRAUNS in Quedlinburg à Päckchen 10 Pfg. abgegeben. Die Farben sind: orange, rosa, carmoisin, himmelblau und gelb

Regeneration unlöslichen Albumins. Eieralbumin geht bei einer Wärme von 35—40° C. eingetrocknet in die unlösliche Modification über. Diese wird durch Alkalicarbonate oder kaustische Alkalien gelöst, besitzt aber nicht mehr die Eigenschaft der Coagulation durch Erwärmen bis auf 60°, ist überhaupt dann schwefelfrei und verändert. J. WAGNER (Polyt. Journ. Bd. 219, S. 166) übergießt das unlösliche Albumin der Einwirkung des Pepsins (des Kälbermagens: 30g davon, 1 Liter Wasser, 10g Salzsäure und 24—36 Stunden Maceration mit 400g unlöslichen Albumins) bei 35—37,5° C. Das verdaute Albumin in Lösung wird mit Aetzammon neutralisirt und liefert nun eine Lösung, welche sich wie eine solche aus gutem Albumin erweist. Dass hier auch FINZELBERG'sches Pepsin den Kälbermagen noch besser ersetzt, fand HAGER bestätigt, indem er sowohl mit diesem Pepsin, als wie auch gleichzeitig mit frischem Kälbermagen experimentirte. Die Lösung mit Pepsin colirt ergab eine schöne klare Flüssigkeit von strohgelber Farbe (ph. Centralh. 1876, Nr. 31).

Albuminum ovi siccum. Das trockne Eiweiss des Handels (Hdb. II, 614, 615) soll mit coagulirtem Eiweiss, Casein, Gummi, Gelatine, Leim, Getreidemehl, Zucker verfälscht vorkommen. Bei der Lösung in kaltem Wasser würden coagulirtes Eiweiss und die groben, in Wasser nicht löslichen Theile (z. B. Eierschalen) zurückbleiben. Wird ein Theil der Colatur oder des Filtrats mit wenig Essigsäure angesäuert und erwärmt (40—50° C.), so erfolgt eine Trübung oder ein Niederschlag bei Gegenwart von Casein. Wird ein anderer Theil des Filtrats bis zum Aufkochen erhitzt, so coagulirt das Eiweiss, Casein, Dextrin, Gummi, Gelatine, Zucker bleiben aber zu circa $\frac{4}{5}$ ihrer Menge in Lösung und können durch Ammoniumoxalat, Weingeist, Gerbsäure, kalische Kupferlösung nachgewiesen werden. Eine dritte Portion des Filtrats wird aufgeköcht, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat auf ein geringes Volumen eingedampft und mit 90-proc. Weingeist gemischt. Es fällt dieser etwa gegenwärtiges Gummi oder

Dextrin. Gummi zeichnet sich durch Kalkgehalt aus. Getreidemehl, Stärke, sowie das Dextrin des Handels werden durch Jodlösung erkannt werden. Das in Folge der Kochung coagulierte Eiweiss wird mit Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, ausgekocht, getrocknet und gewogen, um das Maass der Verfälschung zu erfahren. Das Bluteiweiss ist durchsichtiger und klarer als das Eiweiss aus Eiereiweiss bereitet. Das aus Fischlaich gewonnene Eiweiss macht sich durch seinen besonderen Geruch kenntlich.

Die Bestimmung des Albumingehaltes im Eiweiss kann sowohl gewichtsanalytisch, als auch maassanalytisch geschehen. Einfach ist die Methode durch Coagulation, Eintrocknen des Coagulums und Eintrocknen der vom Coagulum getrennten Colatur. 9 Th. trocknes Coagulum entsprechen durchschnittlich 10 Th. trockenem Hühnereiweiss. Aus der concentrirten angesäuerten Lösung des trocknen Eiweisses kann dieses auch als Picrinat gefällt werden (vergl. unten). 100 Th. des trocknen Picrinats entsprechen 66,66 Th. reinem Albumin oder 72 Th. trockenem Hühnereiweisses. BOEDECKER titirt die Eiweisslösung mit Kaliumferrocyanid und Essigsäure, SCHEURER-KESTNER mit Kaliumpermanganat, ESBACH mit Picrinsäure nach dem Volumen des Picrinatniederschlags (eine sehr unsichere Messung), TANRET mit Kaliummercurijodid. Die polarimetrische Bestimmung bietet keine Sicherheit.

Chemie und Analyse. Die Eiweisskörper theilt HEYNSIUS (Maandbl. voor Naturwetenschappen 1878, No. 8) in Albuminverbindungen und freie Albumine (Globuline). Zu den ersteren zählt er Haemoglobin, Serumalbumin, Eialbumin und Vitellin, zu den anderen: Globulin (Paraglobulin), Fibrinogen, Myosin, Fibrin, Casein. Haemoglobin ist zerlegbar in Haematin und Albumin, Vitellin in Lecithin und Albumin. Näheres sehe man nach: ph. Ztg. 1879, Nr. 8.

Tyroleucin. Durch Einwirkung von Barythydrat auf Albumin gewann SCHÜTZENBERGER eine amidartige Verbindung, welche er Tyroleucin benennt. Das Leucin hält er für eine Verbindung von Tyroleucin mit Butalanin: $C_7H_{11}NO_2 + C_5H_{11}NO_2 = 2C_6H_{11}NO_2$. (Jahresb. üb. d. Fortschr. d. Ph. etc. 12. Jahrg., S. 438.)

Guanidin ist nach LOSSEN ein Oxydationsproduct des Albumins. BÉCHAMP wollte als Oxydationsproduct des Albumins Harnstoff nachgewiesen haben, doch LOSSEN erkannte denselben als Guanidin (Carbotriamin), CH_5N_3 oder $C(NH_2)_2NH$. Es entsteht auch beim Erhitzen von Biuret mit Salzsäure, von Cyanamid mit weingeistiger Salmiaklösung, von Guanin mit Kaliumchlorat und Salzsäure etc. Es bildet farblose, alkalische, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle und giebt mit Säuren krystallisirende Salze, von welchen das Nitrat schwer löslich ist. Mit Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure gekocht zerfällt es zunächst in Ammoniak und Harnstoff und letzterer in Ammoniak und Kohlensäure.

Das Eiweiss der Eier ist ein Albumin, welches durch Weingeist fällbar ist und bis zu 2 Proc. Schwefel enthält. Es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, Kalkwasser und Natriumphosphat. Mit 0,5—2-proc. Aetznatronlauge digerirt, giebt es den Schwefel an Natron ab. Es enthält Kalkerde und Phosphorsäure, welche durch verdünnte Säuren nicht extrahirt werden können. Bei einer 20—40 Stunden dauernden Einwirkung von 0,2—0,25-proc. Aetzlauge auf das (α)-Albumin geht es in β -Albumin über. DANILEWSKY hat über das Verhalten der Albumine gegen Alkalien und Pankreatin, Säuren und Pepsin eine Reihe interessanter Untersuchungen angestellt, worüber Näheres nachzusehen ist: ph. Centrallh. 1881, S. 202—204; chem. Centrallh. 1881, S. 503. Weitere Mittheilungen über Reactionen der Protalbstoffe DANILEWSKY's finden sich ph. Centrallh. 1881, S. 293.

Dotterpigment. Das gelbe Pigment des Eidotters hat man mit Lutein bezeichnet. RICH. MALY hat sich in den Besitz der rothen Eier der Seespinnen gesetzt. Die indigoblaue Reaction mit Salpetersäure, das Verhalten gegen Alkalien, dieselben Spectralerscheinungen lassen das Pigment dieser Eier mit dem Pigment in dem Eigelb der Vogeleier als identisch erkennen. Er schied daher aus einem reichlichen Material das Pigment ab und fand, dass es aus 2 Pigmenten, Vitellolutein und Vitellorubin besteht. Behufs Abscheidung und Trennung beider Pigmente säuert man den wässrigen Eidotterauszug an, kocht auf, trocknet das Coagulum aus, zerreibt es und extrahirt es mit Petroleum und Schwefelkohlenstoff. In ersterer Flüssigkeit löst sich das gelbe, in letzterer das rothe Pigment auf. Thierkohle entzieht dem (rothgelben) weingeistigen Dotterauszuge den rothen Farbstoff und Barytwasser fällt aus dem weingeistigen Dotterauszuge die Baryumverbindung des rothen Pigments als dunkelmennigrothen Niederschlag. Der gelbe Farbstoff bleibt gelöst. Die Magnesiumverbindung des Vitellorubins ist in Aether und Chloroform mit dunkelrother, in Schwefelkohlenstoff mit purpurrother Farbe löslich und kann aus den beiden ersten Lösungsmitteln durch Weingeist ausgefällt werden. Es enthält kein Eisen und auch nicht Stickstoff. Vitellolutein ist auch stickstofffrei. Vitellorubin bleicht am Tageslichte.

Fäulnisproducte des Eiweisses. Zu denselben zählen die aromatischen Verbindungen, Indol, Phenol, Scatol. Diese Substanzen entstehen nach L. BRIEGER unter gewissen Bedingungen, und kommt es an 1. auf die Natur der Fermente, 2. auf die Form, in der das Eiweiss sich der Fäulnis darbietet, 3. auf die Temperaturverhältnisse und 4. auf die Bethheiligung des Sauerstoffes bei der Fäulnis. Der genannte Chemiker beobachtete, dass sich Phenol bilden kann, ohne dass Indolbildung zu Stande kommt, und dass zur Phenolbildung aus Eiweiss principiell keine längere Zeit erforderlich ist als zur Indolbildung, dass Natur und Beschaffenheit der Fermente von Ausschlag gebendem Einflusse sind. (Chem. Centralbl. 1879, Nr. 21, pharm. Centralh. 1879, S. 317.)

ODERMATT fand (Journ. f. pr. Chem. 1878), dass bei Fäulnis von Ei- und Bluteiweiss, Ochsenpankreas, Muskelfleisch und Blutfibrin die Menge des Indols durch 8—12 Tage zunimmt, nachher aber wieder abnimmt, die Menge des Phenols aber stetig zunimmt.

Reactionen auf Eiweisskörper. Die hauptsächlichsten Alkaloidreagentien bewirken in Flüssigkeiten, welche Albumine enthalten, auch Niederschläge oder Trübungen. Die Eiweisskörper werden ferner gefällt durch Mineralsäuren, besonders durch Salpetersäure, Meta- und Pyro-Phosphorsäure, durch einige organische Säuren (Essigsäure, Citronensäure) bei Gegenwart von Alkalisalzen (z. B. Natriumsulfat, Natriumchlorid), durch concentrirte Lösungen der Alkalisalze, durch Kaliumxanthogenat in saurer Lösung und bei gelinder Wärme, durch Lösungen der Schwermetallsalze, besonders durch Mercurichlorid, Platinchlorid, Kaliumferrocyanid mit Essigsäure, ferner durch Gerbsäure, Dextrinlösung, verdünnten Weingeist (Albumin fällt unverändert), starken Weingeist (Albumin in die unlösliche Form überführend), Pikrinsäure (Niederschlag in Pikrinsäurelösung nicht löslich).

Verdünnte Salpetersäure fällt Eiweiss in Form eines weissen flockigen Niederschlages, conc. Salpetersäure in der Wärme als gelben Niederschlag, MILLON's Reagens in der Wärme roth, Jodwasser gelb, Zucker und Schwefelsäure violett. Rauchende Salpetersäure und conc. Schwefelsäure lösen wasserklar, aus welcher Lösung Wasser einen gelben Körper abscheidet, der sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

In Wasser nicht lösliche Eiweissmodificationen werden in Lösung gebracht durch die Lösungen der Aetzkalkalien, der Carbonate der Alkalien, durch Eisessig, conc. Salzsäure.

Die alkalische Eiweisslösung wird durch wenig Cuprisulfat violett gefärbt.

Eine blauviolette Färbung mit Fluorescenz tritt ein, wenn conc. Schwefelsäure auf eine Albuminlösung in conc. Essigsäure (Eisessig) einwirkt. Diese Reaction wird nicht nur mit Eiweisskörpern, auch mit Peptonen und Fermenten, welche mit den Eiweisskörpern in verwandtschaftlicher Beziehung stehen, erlangt.

Diese Farbenerzeugung wird nach A. ADAMKIEWICZ durch die concentrirte Schwefelsäure bewirkt und die chromogenetische Wirkung der letzteren als die Folge der durch die Säure im Eiweiss erzeugten Wärmeentwicklung und Dehydratation erklärt. Namentlich von dem Grade der Wasserentziehung hängt die Art der jedesmal aus dem Eiweiss sich bildenden Farbe ab. Bei dem geringsten Grade derselben ist sie grün, bei dem höchsten violett, und zwischen beiden erhebt sie sich von grün zu violett durch die Farben gelb, orange und roth.

Das Wunderblut (auf Hostien und Brot) hat seine Ursache im Albumin. EHRENBURG bezeichnete diese Vegetationsgebilde mit *Palmella prodigiosa*, ERDMANN aber erkannte die Identität derselben mit den PASTEUR'schen Vibrionen, den Trägern der Gährung und Fäulniss. HAGER fand diese blutrothen Gebilde auf einem Papier, welches geleimt war, in einer so gleichmässigen Aneinanderlagerung, dass man das Papier (jedoch nur eine Seite desselben) oberflächlich betrachtet für künstlich gefärbt hielt. FERD. COHN und SCHRÖTTER haben in der That solche durch Bacterien und Bacteridien im Albumin erzeugten Pigmentgährungen verfolgt und aus ihnen die allermannigfaltigsten Farbstoffe hervorgehen sehen. So wie Weingeist, Glycerin, Kohlensäure und Bernsteinsäure bei der durch Hefe angeregten Gährung einer Zuckerlösung entstehen, ebenso entsteht der Farbstoff des Wunderblutes unter den Producten des durch jene Monaden hervorgerufenen Zerfalles des Albumins. (Vergl. S. 892 u. Ph. Centralh. 1876, S. 267.)

Nachweis des Albumins nach HEYNSIUS. Die Flüssigkeit, welche auf Albumingehalt geprüft werden soll, muss klar sein. Man vermischt sie (5—10 ccm) mit einem oder 2 Tropfen verdünnter Essigsäure und kocht auf. Das dadurch frei gemachte Albumin ist nun in Natriumchloridlösungen unlöslich geworden. Nach dem Kochen versetzt man die Flüssigkeit mit einer solchen Menge concentrirter Natriumchloridlösung, dass die Mischung mindestens 4 Proc. Natriumchlorid enthält. Bleibt dieselbe klar, so liegt auch kein Eiweiss vor. Im anderen Falle scheidet Albumin als Präcipitat aus. Von anderer Seite wird hierbei dem Natriumsulfat vor dem Natriumchlorid der Vorzug gegeben.

Albumin scheidet aus, wenn man seine wässrige Lösung aufkocht und dann mit Salpetersäure ansäuert, oder wenn man mit Essigsäure ansäuert und dann Kaliumferrocyanidlösung zusetzt.

Das sicherste Reagens ist Metaphosphorsäure, besonders zur Untersuchung des Harnes sich eignend, indem es ausser Albumin keinen anderen Bestandtheil des normalen und pathologischen Harnes fällt.

Ein Stückchen der Metaphosphorsäure wird nach HINDENLANG in kaltem Wasser gelöst und der Flüssigkeit zugesetzt. Die geringste Spur Albumin verräth sich durch eine opalescierende Trübung. Es soll genügen, wenige ccm Wasser mit dem Stückchen Metaphosphorsäure kurze Zeit in Berührung zu lassen, um das Reagens zu erlangen. Vorräthig in Lösung lässt sich die Säure bekanntlich nicht erhalten, weil sie in diesem Zustande in die Albumin nicht coagulirende Orthophosphorsäure übergeht.

Xanthogensäure ist, wie PH. ZÖLLER (Bericht d. d. chem. Ges. XIII, S. 1062) durch Experiment erkannte, ein vortreffliches Fällungsmittel der Eiweisskörper, überhaupt der stickstoffhaltigen Körper, nur ausgenommen Ammon, Amide und deren Verbindungen. Die Fällung der sauren Lösung geschieht mittelst Kaliumxanthogenats bei lauer Wärme (35—38° C.) unter Vermeidung starken Schüttelns, damit die Ausscheidung in flockiger Form vor sich gehe.

Cuprialbuminate. Verbindungen des Albumins mit Kupfer scheinen, wie E. HARNACK (Ztschr. d. physiol. Chem. V, S. 198) fand, nur zwei zu existiren, eine mit 1,34, die andre mit 2,64 Proc. Kupfer. Die erstere entsteht bei Eiweissüberschuss, die andere bei Kupfersalzüberschuss. Die Formel für das Eieralbumin ist laut Analyse der Kupferverbindung wahrscheinlich $C_{201}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$.

Durch Gerbsäure werden Albumin, Albuminoide, Pepsin, Peptone, Leim etc. aus ihren Lösungen gefällt. Die Niederschläge sind in Wasser unlöslich, dagegen löslich in verdünnter Essigsäure, überschüssiger Albumin- oder Leimlösung, verdünnter Milchsäure, Lösungen der kohlensauren und ätzenden Alkalien. Die Gerbsäure bündelt ihre Wirkung ein, wenn sie mit Alkali schwach alkalisch gemacht wird. Der Niederschlag, welcher durch Gerbsäure in einer Pepsinlösung entsteht, wird durch eine 0,1-proc. Salzsäure leicht wieder gelöst. Daher entsteht durch Gerbsäure in einer Pepsin- oder Peptonlösung kein Niederschlag, wenn letztere etwas freie Salzsäure enthält. Eine künstliche Verdauung des Fibrins und Albumins durch Pepsin und Salzsäure wird aus demselben Grunde durch Gerbsäure nicht alterirt (L. LEWIN, New Remedies, Octoberheft 1880).

Die quantitative Bestimmung der Eiweisskörper wird gewöhnlich mittelst der VARRENTREPP-WILL'schen Methode ausgeführt. Die Eiweiss oder Proteinkörper enthaltende Substanz wird vom Fett befreit, getrocknet, mit Natronkalk gemischt der dunklen Rothgluth ausgesetzt, das hierbei gebildete Ammon in titrirte Schwefelsäure oder Oxalsäure geleitet etc. Das Verbrennungsrohr ist circa 60 cm lang, 12 bis 15 cm weit, hinten geschlossen, vorn mit den Kugelapparaten, welche die titrirte Säure enthalten, verbunden. In das Verbrennungsrohr wird zuerst eine Schicht Natronkalk, dann die Mischung der Proteinstoffe mit Natronkalk, hierauf wieder eine starke Schicht Natronkalk gegeben. Die Proteinstoffe sind in höchst feiner Pulverform mit dem Natronkalk, welcher total frei von Nitraten, Nitriten und Ammon sein muss, gemischt. Ist sie nicht für sich in feines Pulver zu verwandeln, so mischt man sie je nach Umständen mit ammonfreiem gebranntem Gyps und Kreide und trocknet aus. Ist die Substanz sehr proteinreich, so mischt man sie mit Kohlehydraten (Zucker, Stärke), um sie gleichsam zu verdünnen. Um alle Ammonreste aus dem Verbrennungsrohre auszutreiben, ist es zweckmässig zwischen die hintere Natronkalkschicht und das Natronkalk-Proteinstoff-Gemisch eine kleine Schicht einer Mischung aus Zucker oder Stärkemehl mit Natronkalk einzuschieben, diese Schicht aber zuletzt der Rothgluth auszusetzen. Dunkle Rothgluth ist inne zu halten, sie darf, um eine Zersetzung des Ammons zu verhindern, nicht überschritten werden. Hatte man Normal-Schwefelsäure vorgelegt, so ist die Zurücktitrirung mit Barytwasser zu empfehlen, weil das ausscheidende Barymsulfat niederfallend die etwa entstandenen Farb- und Theerstoffe mit sich reisst, somit die Erkennung des Farbenwechsels für die Reaction nicht gestört wird. Zur Controle ist es zweckmässig, die Dämpfe und Gase in verdünnte Salzsäure zu leiten und das Ammon als Platinsalmiak zu bestimmen. Die Bestimmung des Stickstoffes in fast reinen Proteinstoffen soll nach dieser Methode nicht zuverlässig sein und wäre hier die DUMAS'sche Methode, Verbrennung der Proteinstoffe mit Kupferoxyd, Reduction des Stickoxyds durch glühenden Kupferdrath und Bestimmung der Proteine aus der Menge des gesammelten Stickstoffes vorzuziehen.

Gewöhnlich nimmt man im Eiweiss einen Stickstoffgehalt zu 16 Proc. an. Die als Ammon gefundene Menge Stickstoff mit 6,25 multiplicirt ergibt die gesuchte Eiweissstoffmenge. Dass diese Resultate nur annähernde sein können, ist erklärlich, insofern viele Proteinstoffe einen grösseren Stickstoffgehalt aufweisen. Legumin enthält z. B. bis zu 19 Proc. Stickstoff. Einige Chemiker nehmen den Stickstoffgehalt in den Eiweisskörpern (und den Peptonen) zu 15,5 und 15,6 Proc. an.

Bestimmung der Eiweisskörper als Pikrinat. Da die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Proteine total sichere Resultate nicht ergeben, es sich also immer nur um annähernde Resultate handelt, so dürfte folgende von HAGER wiederholt ausgeführte sehr einfache Methode der quantitativen Bestimmung der Eiweisskörper Beachtung verdienen. Diese Methode beruht in der Eigenschaft der Pikrinsäure, die Proteinkörper aus ihrer neutralen oder schwach sauren Lösung zu fällen, und in der Unlöslichkeit der Proteinpikrinat in kalt gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung. Was von letzterer dem Niederschlage anhängt, trotz gelinden Pressens, kann berechnet werden aus dem Gewichte des feuchten und des getrockneten Niederschlages unter der Annahme, dass Wasser bei 15—17° C. 1 Proc. Pikrinsäure in Lösung hält. Enthält die zu untersuchende Substanz Fett, so ist dieses zuvor mittelst Aethers oder Benzols zu beseitigen.

Der in wenig Wasser gelöste Proteinkörper wird mit einigen Tropfen Essigsäure schwach angesäuert und nun direct mit wässriger Pikrinsäurelösung (bei 15—17° C.) im Ueberschuss versetzt oder mit soviel dieser Lösung, dass in der Ruhe sich Niederschlag und Flüssigkeit leicht schichten. Nach Verlauf von zwölf Stunden wird der Niederschlag im angefeuchteten Filter gesammelt, mit kalter Pikrinsäurelösung ausgewaschen, nach dem Abtropfen mit einem Messer in ein tarirtes Schälchen übertragen und in lauer Wärme (circa 35° C.) getrocknet. 100 Th. derselben enthalten 66,66 Proc. Eiweissstoff. Ist der Proteinkörper nicht in Wasser löslich, so wird er in einer bestimmten Menge 2-proc. Aetznatronlauge gelöst, mit Pikrinsäurelösung reichlich versetzt und dann mit soviel Essigsäure vermischt, als zur Sättigung oder schwachen Ansäuerung des Aetznatrons nothwendig ist. Die Essigsäure darf nur in sehr geringem Ueberschuss zugesetzt werden. Der Niederschlag wird wie angegeben mit Pikrinsäurelösung ausgewaschen etc. Wenn sich trotz reichlicher Pikrinsäurelösung die Flüssigkeit nicht im Verlaufe eines halben Tages klar absetzt, so ist diese Methode der Eiweissbestimmung überhaupt nicht anwendbar. Mittelst der Methode nach VARRENTRAPPE-WILL wurden im flüssigen Eiweiss aus dem Hühneri 11,93 und 12,2 Proc., als Pikrinat (18,48 und 18,89 aus 100 Hühneriweiss) 12,31 und 12,58 Proc. Albuminsubstanz bestimmt. Das Albuminpikrinat entspricht 10,666 Proc. Stickstoff, der Albumingehalt des Pikrinats zu 66,66 Proc. angenommen. Dass die Bestimmung der Proteinstoffe als Pikrinat noch einer weiteren Expertise bedürftig ist, muss zugegeben werden, doch dürfte diese Methode bei Untersuchung zusammengesetzter Nährstoffe, der Kindermehle etc. meist genügen. Vergl. Panis.

RITTHAUSEN'S Methode der Albuminbestimmung findet sich bereits unter „Lac“, S. 641 angegeben. Diese Methode ist auf alle Proteine anwendbar, wie auf Legumin, Conglutin, Glutencasein, Milchcasein, Gliadin. Vergl. auch Zeitschr. f. anal. Ch., XVII, S. 241. Durch diese Methode lassen sich die Proteine auch von anderen Stickstoffkörpern, wie z. B. von den Alkaloiden, trennen.

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und Peptone fällt AD. SCHMIDT (Mühlheim) die Eiweisskörper durch Kochung mit Ferriacetat unter Zusatz einer sehr geringen Menge Ferrisulfat. In dem Filtrat soll durch die Kaliumferro-

cyamid-Essigsäure-Reaction kein Eiweiss mehr nachzuweisen sein. Aus dem Filtrat fällt er die Peptone mittelst Phosphorwolframsäure, bis in einer abfiltrirten Probe die Natron-Kupfersulfat-Reaction keine Rothfärbung ergibt. Ist die Peptonlösung sehr verdünnt, so ist sie zuvor mit Salzsäure stark sauer zu machen. In sehr verdünnten Lösungen ist die Fällung eine unvollständige, also die concentrirtere Lösung vorzuziehen. AD. SCHMIDT verfährt z. B. folgendermassen: Eine gewisse Menge der Flüssigkeit wird mit Ferriacetat und einer kleinen Menge Ferrisulfat versetzt, aufgeköcht, der braune flockige Niederschlag gesammelt, gewaschen, bei 100° C. getrocknet und darin der Stickstoffgehalt nach DUMAS bestimmt. Filtrat und Washwasser werden gemischt, auf ein geringes Volumen eingeeengt, nach dem Erkalten mit Essigsäure sauer gemacht und solange mit Phosphorwolframsäure versetzt, bis eine filtrirte Probe mit Natron und Cuprisulfat keine Rothfärbung ergibt. Der weisse Phosphorwolframsäure-Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und darin der Proteinkörper nach Zusatz einer bestimmten Menge Kalkerde durch Einäschern direct oder in dem Metaphosphorsäure-Niederschlage der Stickstoffgehalt nach DUMAS bestimmt. Im Albumin und Pepton werden von AD. SCH. 15,6 Proc. Stickstoff angenommen (Zeitschr. f. analyt. Ch. XIX, S. 127).

Pepton lässt sich auch als Pikrinat wägen. Das Verfahren stimmt mit demjenigen der Eiweisskörperbestimmung überein. 100 Th. Peptonpikrinat entsprechen durchschnittlich 70 Th. Pepton. Es ist hier der Gehalt also ein etwas grösserer wie in dem Albuminpikrinaten.

Die Peptone und besonders die Parapeptone verhalten sich den Eiweissstoffen ähnlich, nur sind sie nicht fällbar durch Mineralsäuren, Essigsäure, Citronensäure, Kaliumferrocyanid und Essigsäure, Cuprisulfat. Sie coaguliren in der Wärme nicht und bilden in Wasser lösliche Salze. Gegen MILLON's Reagens verhalten sie sich indifferent. Sie sind in Weingeist nicht löslich, wohl aber die Parapeptone, welche letzteren aber durch Aetherweingeist fällbar sind, aus ihrer essigsauren Lösung durch Kaliumferrocyanid gefällt werden und sich gegen MILLON's Reagens wie Eiweissstoffe verhalten. Die Parapeptone werden nicht durch den Magensaft, wohl aber durch den Pankreassaft in Peptone übergeführt. Die Metapeptone, entstanden durch Verdauung der Eiweissstoffe (Casein) lösen sich in überschüssiger verdünnter Säure, werden aber durch concentrirte Mineralsäuren gefällt. Zur Erkennung der Peptone macht man die verdünnte Flüssigkeit mit Aetznatron alkalisch und versetzt mit einigen Tropfen oder einer äusserst geringen Menge Cuprisulfatlösung. Bei Gegenwart von Albumin erfolgt Blaufärbung, bei Gegenwart von Albumin und Pepton tritt eine violette, bei Gegenwart von Pepton eine blass rosenrothe Färbung ein (AD. SCHMIDT). Ueber die Bestimmung der Proteinkörper vergl. man auch unter Panis und Peptonum.

Eier-Conserven der Firma B. VON EFFNER (Passau) sollen nach VOHL's Versicherung frei von fremden Zusätzen sein und einfach durch Abdampfen und Austrocknen im Vacuum hergestellt und dann in Pulver verwandelt sein.

Eiweisslack. Eiweisslösung mit etwas Kaliumdichromat versetzt giebt einen Lack oder Firniss, welcher in Anstrichen der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt ungemein dauerhaft und widerstandsfähig wird.

Klärpulver für weingeistige Getränke, weingeistige Flüssigkeiten. 100g Weizenstärke, 500g Eiweiss als feines Pulver und 50g Milchzucker werden innig gemischt. Es genügen auf ein Liter 1, höchstens 2 Theelöffel dieses Pulvers, womit die Flüssigkeit stark durchschüttelt wird. Nach dem Absetzen genügt oft einfache Decanthation.

Schmiermittel, Schmierpulver für Achsen, Wellen, Metall- und Holzapparate wird (nach D. R. Pat. 13683, Zus.-Pat. zu Nr. 10375, von KARL DRECHSLER, Dresden) durch Mischen von Graphitmehl mit Eiweiss, Eintrocknen bei 90° C. und Pulvern der Mischung hergestellt. Das Pulver wird auf die Reibungsstellen aufgestreut.

Oxygenium.

Darstellung des Sauerstoffgases (Handb. II, S. 617). Im Laboratorium der Firma ARDISON & PONZIS zu Cannes wurde 1880 (für die Russische Kaiserin) Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat bereitet. In Folge stürmischer Gasentwicklung wurden heisse Partikel des Salzes in das aus vulkanisirtem Kautschuk bestehende Gasleitungsrohr übergeführt. Es mögen dadurch gleichzeitig kleine Mengen Kohlenwasserstoffgas gebildet sein, welche durch den glimmenden Kautschuk entzündet wurden und eine Explosion von bedeutendem Umfange verursachten. Daraus ergibt sich die Nothwendigkeit, die Gasentwicklung aus Kaliumchlorat, gemischt mit reinem Braunstein, zu bewerkstelligen und Kautschukrohre möglichst zu vermeiden. Man vergleiche auch pharm. Centralh. 1880, S. 399.

In England ereignete sich vor Jahren bei der Darstellung des Sauerstoffgases eine Explosion, welche Menschenleben vernichtete. Wahrscheinlich enthielt der Braunstein (Manganhyperoxyd) Schwefelmetalle oder es war demselben ein Schwefelmetall-haltiges Erz substituiert.

Diese Vorfälle fordern zur Vorsicht auf, und zwar ist es geboten, ein trocknes oder besser getrocknetes Kaliumchlorat, welches auf Abwesenheit oxydationsfähiger Substanzen geprüft ist, welche möglicher Weise aus Versehen beigemischt sein können, wie Salze mit organischen Säuren, Oxalate, Sulfite etc. zu verwenden.

Kaliumchlorat und Manganhyperoxyd sind zu gleichen Theilen zu mischen und zwar in Form grober Pulver. Das Manganhyperoxyd oder der Braunstein wird als grobes Pulver zuvor einer mässigen Glühhitze ausgesetzt, um etwaige Schwefelmetalle, wie Spiessglanz oder kohlige Massen, wie roher Graphit (Plumbago), Braun- und Steinkohle, welche nicht selten mit Braunstein Aehnlichkeit haben, zu zerstören. Diese im vorliegenden Falle höchst gefährlichen Substanzen können aus Versehen oder auch durch Fälschung beigemischt sein. Der Braunstein wird geglüht und nach dem Glühen der Vorsicht halber auch noch chemisch untersucht auf Metalle, Schwefel, Kohle. Das Gemisch aus Kaliumchlorat und geglühtem Braunstein ist möglichst langsam mit mässiger Flamme zu erhitzen, so dass die Gasentwicklung nur allmählich gesteigert ruhig und gleichmässig vor sich geht. Die Mischung giebt den Sauerstoff leicht frei, ohne dass Kaliumchlorat schmilzt. Nach der Operation kann das Kaliumchlorid von Braunstein durch Lösung in Wasser befreit und der Braunstein durch Auswaschen und scharfes Trocknen zu einer neuen Sauerstoffentwicklung verwendet werden, denn er ist ja nur Contactsubstanz.

100 g trocknes Kaliumchlorat liefern etwas über 30 g oder 27 Liter Sauerstoff.

Die **Anwendung** des Sauerstoffs (Handb. II, S. 618) ist in Frankreich noch eine häufige und athmen Kranke Wochen hindurch täglich Vormittags und Nachmittags je 10–20 Liter ein. Bei Vergiftungen in Folge Einathmens von Kohlensäure, Kohlenoxydgas und anderen Gasen soll das Einathmen des Sauerstoffs in der That von heilsamer Wirkung sein. Die Wirkung soll sich zunächst durch geistige Aufgeregtheit wie nach Weingenuss äussern und besonders Esslust erregen.

In Frankreich wird Sauerstoff, comprimirt und verdünnt, sowohl zum Einathmen wie auch örtlich auf Wunden und Hautstellen öfters angewendet. Man hat die Beobachtung gemacht, dass Sauerstoff eingeathmet von sichtlichem Einflusse auf Wunden ist und deren Heilung fördert. LANGIER umgiebt das von Gangrän ergriffene Glied mit einer muffähnlichen Kautschukhülle und hält dieselbe

dauernd mit Sauerstoff gefüllt. FOURCRAS lässt das mit Gangrän belastete Glied in einen Kautschukbeutel, welcher zum Einstecken des Gliedes mit einem Schlitz versehen ist, einlegen. Die Dauer der Bäder ist eine verschiedene je nach der Schwere des Falles und umfasst 2—4—8—12—24 Stunden täglich.

Aufgeathmet soll es in der That ein herrliches Mittel bei Asphyxie (Scheintod), besonders nach Erstickungsfällen wie nach Strangulationen, Aufhängen, Untersinken in Wasser, Einathmen giftiger Dämpfe etc. sein. Bei Asphyxie der Neugeborenen soll es sichere Heilerfolge gewähren. Auch bei Syncope während des Anästhesirens mit Chloroform, Aether etc. beobachtete man stets gute Resultate. So schön diese Heilwirkungen sind, so wenig können sie genügend ausgenutzt werden, weil das Heilmittel einmal nicht immer zur Hand ist, ein anderes Mahl zu seiner Herstellung und Sammlung viel Zeit und Mühe erforderlich sind.

Es stellt sich die Nothwendigkeit heraus, comprimirtes Sauerstoffgas in Glas- und Metallgefäßen in den Handel zu bringen. Durch gefirnisstes Gewebe, Kautschuk, Leder, Blech diffundirt es.

Atmosphärische Luft hat man auch im comprimirtten Zustande als Heilmittel in Anwendung gebracht: bei Asthma, Lungenkatarrh, chronischer Laryngitis, Keuchhusten, Blutarmuth, Kachexie, Taubheit. Bei entzündlichen Zuständen ist ihre Anwendung wie die des Sauerstoffs nachtheilig.

Oxygenium liquidifacium. Sauerstoff in tropfbar flüssiger Form darzustellen gelang **RAOUL PICTET** (Genf). Mittelst Circulation von flüssiger Schweflige Säure neben Kohlensäure wird letztere bei 65 Grad Kälte unter 4—6 Atmosphären Druck flüssig gemacht, und die flüssige Kohlensäure in eine 4m lange Röhre geleitet. Zwei Pumpen mit combinirter Thätigkeit bringen einerseits eine barometrische Leere hervor, andererseits ermöglichen sie die Verflüssigung der Schweflige Säure und Kohlensäure. In die Röhre, welche verdichtete Kohlensäure enthält, tritt eine andere Röhre mit kleinerem Durchmesser ein, in der ein Sauerstoffstrom circulirt, hervorgebracht in einem retortenförmigen Generator mit sehr starker Wandung, in welchem sich Kaliumchlorat befindet. Durch Verdampfung der flüssigen Kohlensäure wird eine Kälte von 140° C. erzeugt und der Druck kann bis auf 800 Atmosph. gebracht werden. Schon bei 300 Atmosph. Druck erfolgte ein flüssiger Strahl Sauerstoff an dem äussersten Ende der Röhre in dem Augenblicke, in welchem das comprimirt und erkältete Gas von diesem hohen Druck zum atmosphärischen Druck überging. Der wissenschaftliche Werth liegt darin, dass der experimentelle Erfolg einen aus der mechanischen Theorie der Wärme gefolgerten Satz bestätigt, dass nämlich alle Gase Dämpfe sind, welche in einen festen, flüssigen und Gaszustand übergehen können. Näheres findet man im chem. Centralbl. 1878, S. 35.

Sauerstoff existirt in 3 Modificationen, wie **BAUMANN** (Ch. Centralbl. 1881, Nr. 28) angiebt. Ausser dem gewöhnlichen inactiven Sauerstoff und dem Ozon existire ein activer oder nascirender. Dieser lasse sich nur aus seiner Wirkung auf andere Körper erkennen. Der active Sauerstoff (O) sei das kräftigste Oxydationsmittel und vermöge sich mit dem inactiven Sauerstoffe (O₂) zu Ozon (O₃) zu verbinden. Ozon könne daher nur da auftreten, wo eine Activirung des Sauerstoffes erfolgt. Dieser Satz habe umgekehrt allerdings keine Geltung, denn die Activirung des Sauerstoffes erfolge oft unter Bedingungen, die eine Ozonbildung nicht zulassen, wenn sich z. B. leicht oxydirbare Körper mit nur so viel activem Sauerstoff im Contact befinden, als zu ihrer Oxydation gerade ausreicht. Bekanntlich entstehe Ozon bei der Activirung des Sauerstoffes der Luft durch feuchten Phosphor, es entstehe aber nicht, wenn die den Phosphor umgebende Luft Dämpfe des Weingeistes, Aethers etc. enthalte. Ozon und activer

Sauerstoff wären, weil ihr chemisches Verhalten sehr übereinstimmt, schwer von einander zu unterscheiden. SCHÖNBEIN erklärte das Auftreten von Salpetrigsäure bei der Ozonisierung der Luft durch Phosphor als Resultat der Einwirkung des Ozons auf den Stickstoff der Luft, während CARIUS nachwies, dass Ozon den Stickstoff nicht zu oxydiren vermöge. HOPPE-SEYLER beobachtete, dass nascirender Wasserstoff selbst im Stande ist, den Sauerstoff zu activiren, wobei die Entstehung des Ozons ausgeschlossen bleibt. Giebt man Palladiumwasserstoff so in Wasser, welches wenige Tropfen Kaliumjodidstärke enthält, dass das Palladiumblech nur zur Hälfte von der Flüssigkeit bedeckt ist, so tritt nach einigen Minuten Blaufärbung in Folge gebildeter Jodstärke ein und nach einer Stunde ist die ganze Flüssigkeit blau gefärbt. Diese Activirung des Sauerstoffs ist aber nur von momentaner Dauer, denn wenn man jenes Palladiumblech zuerst auf das Wasser einwirken lässt, dann Kaliumjodidstärke zusetzt, so erfolgt keine Bläuung.

Eine Unterscheidung des activen Sauerstoffs vom Ozon, dieser beiden kräftigen Oxydationsmittel, versucht BAUMANN aus folgendem Verhalten derselben: — 1. Activer Sauerstoff verbindet sich mit dem inactiven zu Ozon. — 2. Activer Sauerstoff oxydirt Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd (Wasserstoffdioxyd), welches nicht entsteht, wenn Ozon auf Wasser einwirkt. Dieser Unterschied wurde von SCHÖNBEIN für Ozon und Antozon angegeben. — 3. Activer Sauerstoff vermag den Stickstoff der Luft in Salpetrigsäure und in Salpetersäure, bei Gegenwart von Wasser in Ammoniumnitrat überzuführen. Dies vermag Ozon nicht.

Bei Gegenwart von Benzol entsteht im Sonnenlichte Phenol und Oxalsäure (der Phosphor wird in gelbrothen amorphen Phosphor übergeführt) und die Flüssigkeit bleibt farblos. Im diffusen Lichte bei gelinder Wärme wird die Flüssigkeit braun und es wird Oxalsäure gebildet, aber kein Phenol. Im Grunde ergibt sich, dass die Bildung von Phenol eine Folge der Einwirkung des Wasserstoffdioxyds auf Benzol ist ($C_6H_6 + HO-OH = C_6H_5OH + H_2O$). (LEEDS Journ. Amer. Ch. Soc. 1881, 16.)

Nach LEEDS' Untersuchungen werden während der Ozonisation reiner Luft durch feuchten Phosphor Ozon und Wasserstoffdioxyd gebildet, annähernd in dem Verhältnisse je eines Molekuls des ersteren und letzteren. Gleichzeitig wird während der Entwicklung des Ozons, resp. nascirenden Sauerstoffs, ein unveränderliches Quantum Ammoniumnitrat erzeugt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 1881, 5.)

REMSEN und SOUTHWORT machten die Beobachtung, dass Ozon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxyd nicht oxydirt. Dieses Verhalten musste BAUMANN bestätigen, welcher aber auch durch Experiment nachwies, dass sich die Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure durch activen Sauerstoff schnell vollziehen lasse. Damit ist zugleich eine Reaction gefunden, um Ozon und activen Sauerstoff von einander zu unterscheiden. Ferner erkannte er durch Experiment, dass bei der Oxydation des Eisens durch Ozon kein activer Sauerstoff frei, das Ozon aber vollständig zerstört wird, also der Ozonsauerstoff direct mit dem Eisen in Verbindung tritt, ohne activen Sauerstoff zu bilden oder frei zu lassen. (Zeitschr. d. phys. Chem. V, 244.)

J. JAMIESON glaubt auf Grund seiner Versuche annehmen zu können (pharm. Journ. and Transact. 1879), dass der Sauerstoff sowohl von den Pflanzen als auch von den Thieren aufgenommen zuerst eine lockere Verbindung eingeht, und dann ozonisirt und wirksam wird; und 2., dass die Pflanzen eine vom Chlorophyll verschiedene Substanz enthalten, welche sich dem thierischen Hämoglobin analog verhält, indem sie wie dieses als ein Ozon-Ueberträger functionirt. Als Erkennungsmittel diene die in einem Gemisch von Guajakinctur und Wasserstoffsuperoxyd durch eine Spur Blut oder Hämoglobin hervorgerufene tiefblaue Farbe.

Versuche wurden hauptsächlich mit Früchten, namentlich Aepfeln und Birnen, angestellt. Der auf einen frischen Schnitt derselben fallende Tropfen Guajak-tinctur erleidet augenblicklich eine blaue Färbung, und diese ist die bekannte charakteristische Reaction auf Ozon. An sehr wässrigen Früchten, wie z. B. Weinbeeren, kann die Färbung wohl ausbleiben, sie tritt aber an weniger reifen, d. i. festeren Beeren derselben Traube ein. Beim Liegen der Früchte wird die Reaction immer schwächer, weil das Vermögen der Sauerstoffaufnahme schwächer wird und zuletzt ganz aufhört. Durch Kochen der Früchte wird das Ozon oder vielmehr der Träger desselben sofort zerstört.

Ozonum ist, wie auch im Handb. II, S. 619, angegeben und von P. THÉNARD (chem. Centralblatt 1876 Nr. 13) näher erklärt wurde, ein starkes Gift. Man suchte es bisher in der atmosphärischen Luft, besonders auf Bergen und Thürmen, während es sich zu manchen Zeiten im Erdboden in solcher Menge vorfindet, dass davon der Athem benommen wird. Wenn man nach feuchter Witterung und bei eingetretenem heiterem Wetter in sandigen Erdboden eine 0,3—0,5 m tiefe Grube gräbt, deren Umfang das Einlegen des Gesichtes erlaubt, so empfindet man athmend mitunter, als ob man ersticken müsse. Legt man die bezüglichen Reagenspapiere in die Grube, so tritt die Reaction schnell ein. Ozon ist im Erdboden wenig vertreten, wenn dieser nicht stark feucht ist. Dass Ozon abwechselnd mit Wasserstoffhyperoxyd im Erdboden auftreten, unterliegt keinem Zweifel (HAGER's botan. Unterricht. 2. Aufl. Lect. 85). Ozon und Wasserstoffhyperoxyd, auch Ozon und Salpetrigsäure, Ozon und sauerstoffbegierige Gas- und Luftarten können nicht gleichzeitig gemischt im Erdboden vorkommen. Das atmosphärische Ozon veranlasst die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, welches Gas in der Atmosphäre mit dem Maasse der Tagestemperatur und der Verdunstung des Wassers wächst und abnimmt. SCHÖNE hat in dieser Beziehung dauernde Untersuchungen angestellt (Bericht d. d. chem. Ges. XI, S. 482, 874) und gefunden, dass die Atmosphäre in den Wintermonaten in unserem Klima das Minimum, in den heissen Sommermonaten aber das Maximum an Wasserstoffhyperoxyd enthält. Je höher über der Erdoberfläche sich die Verdichtung des atmosphärischen Wassers vollzieht, desto reicher ist der daraus resultirende Niederschlag an Wasserstoffhyperoxyd. Ausführliches sehe man l. c. nach.

Als man nachgewiesen hatte, dass H_2O_2 zu den normalen Bestandtheilen der Luft gehört, stellte E. SCHÖNE (chem. Centralbl. 1880, Nr. 38) in Betreff des atmosphärischen Ozons weitere Untersuchungen an. Nach SCHÖNE's Ansicht sind die üblichen Ozonreactionen mittelst KJ , $MnSO_4$, Tl_2O vollkommen unzureichend und nur mittelst metallischen Silbers lasse sich Ozon von Wasserstoffhyperoxyd unterscheiden, doch lasse sich Ozon damit in der Atmosphäre nicht oder nur mit zweifelhaften Resultaten nachweisen. Der Ozongeruch sei nicht verlässlich, besonders im Winter. Sowohl SCHÖNE's Bestimmungsmethoden des Ozons, wie HOUZEAU's Ozonometer seien völlig unbrauchbar und bieten keinen Anhaltspunkt, um über die Ozonmenge der Luft, noch über die Menge der in der Luft vorhandenen oxydirenden Körper eine Vorstellung zu erlangen. Es habe auch der jeweilige Feuchtigkeitsgehalt der Luft einen bedeutenden Einfluss auf die Stärke der Reaction (Fällung), was zu der irrigen Ansicht führe, Ozon bilde sich beim Verdunsten von Wasser. SCHÖNE lässt es dahin gestellt sein, ob Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd oder irgend ein anderer Körper in der atmosphärischen Luft die sogenannten Ozonreactionen erzeuge, er empfiehlt aber die Anwendung von Thalliumoxydulhydratpapier, denn dieses habe ihm immer noch die besseren Resultate geliefert, auch sei es vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft unabhängig. Auf die Intensität der Färbung des Papiers erwiesen sich von Einfluss: die Tageszeit (Nachts ist die Reaction schwächer), die Windrichtung (Südwinde unterstützten

Reaction), die Grade der Umwölkung und die Menge der atmosphärischen Niederschläge (je grösser letztere, um so schwächer die Reaction).

Zur lebhafteren Gewinnung von Ozon empfiehlt RUD. BOETTGER in eine Flasche eine 2—2,5 cm hohe Schicht einer mässig concentrirten Lösung des Kaliumdichromats zu geben und eine Stange Phosphor so einzustellen, dass sie halb aus der Flüssigkeit hervorragt.

Es wurde von einer Seite behauptet, dass aus der Einwirkung von Kaliumhyper-manganat auf Oxalsäure in wässriger Lösung Ozon resultire. ALBERT LEEDS hat nachgewiesen, dass diese Angabe eine irrthümliche ist und die Ozon-Reaction auf Kaliumjodid-Stärkepapier wahrscheinlich in Folge der Anwendung eines Chlorid-enthaltenden Materials eingetreten sei (Bericht d. d. chem. Ges. 1879, S. 604).

Der Braunstein, Manganhyperoxyd, wurde von RUD. BOETTGER als ein sehr kräftiger Ozonträger und oxydirendes Agens gerühmt. (Chem. Centralbl. 1880, S. 351.) Dass hier ein Irrthum vorliegt, hat LEEDS nachgewiesen.

SCHÖNBEIN und Andere nahmen auf Grund theoretischer Ansichten an, dass Ozon durch Erwärmen entwickelt werden könne aus: Oxyden und Superoxyden der edlen Metalle und Superoxyden und Säuren unedler Metalle. Da Ozon durch Wärme zersetzt wird, so musste diese Angabe Widerspruch finden. ALBERT LEEDS wies nun auch nach, dass die Ozonbildung der Gegenwart von Unreinigkeiten in jenen Oxyden zuzuschreiben sei. LEEDS zeigte, dass bei Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd (beide im natürlichen Zustande als auch künstlich dargestellt), auch bei Mercurioxyd und Silberoxyd die anscheinende Ozonreaction nur aus der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Unreinigkeiten und Staubtheile in den Oxyden zurückzuführen sei. Ein Gleiches ergab sich von der Ueberjodsäure, welche nach BELLUCCI sowohl bis 130° C. erwärmt, als auch beim Krystallisiren Ozon ausgeben solle, welche aber gereinigt kein Ozon ausgiebt. (Ch. Centralbl. 1881, S. 66.)

Ein neues Reagens auf Ozon hat R. BOETTGER entdeckt. Es ist dasselbe eine säurefreie Goldchloridlösung. Wird Schwedisches Fliesspapier mit dieser Lösung schwach angefeuchtet und in einer Ozonatmosphäre aufgehängt, so färbt es sich nach und nach violett bis intensiv dunkelviolett. Salpetersaure und salpetersaure Dämpfe sind ohne allen Einfluss darauf.

HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS verdichteten Ozon unter Druck und erlangten ein indigblaues Gas, welches unter Verminderung des Druckes blass und zuletzt wieder farblos wurde. Bei Minderung des Druckes zeigten sich Nebel, wie sie bei Compression des Sauerstoffs beobachtet werden, nur treten sie bei Ozon unter 75 Atmosphären, bei Sauerstoff aber erst unter 300 Atm. Druck auf. Das Gemenge von Sauerstoff und Ozon darf nur langsam unter steter Abkühlung comprimirt werden, weil im anderen Falle sich das Ozon explosionsartig unter Wärmeentwicklung und der Erscheinung eines gelben Blitzes zersetzt (Ch. Centralbl. 1880, S. 754).

KINGZETT fand, dass bei Einwirkung von Luft auf Phosphor bei Gegenwart von Wasser sowohl Ozon als auch Wasserstoffhyperoxyd gebildet werden und zwar in einem Verhältniss von 2:1. Ozon wurde bei 240° C. zerstört, ebenso beim Einleiten in Terpenthinöl. Aus der Einwirkung des Ozons auf Terpenthinöl resultirt dieselbe Verbindung, welche auch bei Absorption von Luftsauerstoff durch Terpenthinöl entsteht. Mit Ozon überladenes Terpenthinöl erzeugt beim Schütteln mit Wasser eine äquivalente Menge Wasserstoffhyperoxyd. Aehnliche Beobachtungen wurden mit Aether gemacht (Chem. Centralbl. 1881, S. 34). LEEDS bestätigte (Bericht d. d. chem. Ges. 1880, S. 1066), dass bei Einwirkung der Luft auf feuchten Phosphor sowohl Ozon als auch Wasserstoffhyperoxyd entstehen und beide in starker Verdünnung sich gegenseitig nicht zersetzen, dass ozonisirte

Luft, durch verschieden heisse Röhren geleitet, an ihrem Ozongehalt mit Zunahme der Wärme Einbusse erleidet und die Wassermenge wächst, welche aus der gleichzeitigen Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds resultirt. Bei 200° wird keine Ozonreaction erlangt, nimmt man dann aber zum Titiren des Ozons eine mit Schwefelsäure versetzte reine Kaliumjodidlösung in Stelle einer neutralen, so wird sie nicht durch Ozon, was ja bei 200° zerstört ist, sondern durch Sauerstoff (activen?) zersetzt.

Terpenthinöl in eine Bleichflüssigkeit umzuwandeln, soll man nach R. BOETTGER dieses Oel mit einem gleichen Volumen gewöhnlichem Weingeist mischen und das Gemisch in flachem offenem Gefäss den directen Sonnenstrahlen aussetzen. Unter der Lichteinwirkung entsteht nicht, wie man sonst glaubte Ozon, sondern Wasserstoffhyperoxyd, welches die bleichende Wirkung in sich concentrirt.

Dass Ozon bei der Oxydation der flüchtigen Oele an der Luft nicht auftritt, wie man bisher annahm und besonders beim Terpenthinöl beobachtet zu haben glaubte, hat CHR. T. KINGZETT nachgewiesen. Es bildet sich vielmehr ein Oxyd des Terpens ($C_{10}H_{10}$) und zwar ein Hydrat ($C_{10}H_{10}O, H_2O$), welches sich gegen Reagentien wie Ozon verhält. Wird Terpenthinöl oder Feuchtigkeit der Luft oder dem Sauerstoffe ausgesetzt, so oxydirt es sich und es entsteht eine dem Ozon und Wasserstoffsperoxyd ähnliche Materie, insofern sie sich gegen Kaliumjodid ebenso verhält. Mit dem Wasserstoffsperoxyd stimmt sie darin überein, dass sie in durch Schwefelsäure angesäuertes Chromsäurelösung eine violette Färbung hervorbringt. Sie kann kein Wasserstoffsperoxyd sein, weil sie, obgleich in Wasser etwas löslich, ihre Eigenschaften durch längeres Kochen nicht verliert. Wiederum gleicht sie jenen beiden Körpern darin, dass sie durch Mangansperoxyd gänzlich zerstört wird, weicht aber von ihnen darin ab, dass sie stabiler ist, indem sie bis zu einem gewissen Grade der Einwirkung von Natriumhyposulfit und den über dem Kochpunkte des Wassers liegenden Temperaturen widersteht. Wenn sie auch durch Mangansperoxyd oder andere Agentien zerstört ist, so erzeugt sie sich doch wieder bei der Berührung mit Luft und Feuchtigkeit. Es wird diese dem Ozon ähnliche Materie beim Kochpunkte des Terpenthinöls (160° C.) zerstört; ferner in Gegenwart von Zinkchlorid schon bei Temperaturen, wo Ozon und Wasserstoffsperoxyd noch keine Veränderung erleiden. Sie wird auch zerstört durch andere entwässernde und gewisse oxydirende Agentien. In einer Wärme von 100° bei Gegenwart von Wasser concentrirt sie sich, aber in dem Oele, welches bei dieser Temperatur überdestillirt, befindet sich nichts davon. Sowie man das überdestillirte Oel jedoch an die Luft stellt, so beginnt die Bildung der Materie wieder von Neuem.

Steinöl, Kümmelöl zeigen ein ähnliches kräftiges Verhalten wie das Terpenthinöl, andere flüchtige Oele zeigen ein solches in weit geringerem Grade (Arch. d. Ph. 1876, 2. Hälfte, S. 539). Später schreibt KINGZETT (The ph. Journ. and Transact. 1876, S. 449), dass Terpenthinöl mit Wasser, bei Sommertemperatur einem Luftstrome ausgesetzt, die Bildung von Camphorsäure und Wasserstoffsperoxyd zulasse (Arch. 1877, 2. Hälfte S. 188).

Um zu zeigen, dass beim Verdampfen flüchtiger Flüssigkeiten, wie z. B. Weingeist, Aether etc., Ozon auftritt, empfiehlt Prof. RUD. BOETTGER, dass man auf die Mitte eines mit einer jodeadmiumhaltigen Stärkelösung gleichförmig benetzten Papiers einige Tropfen Alkohol oder Aether fallen lassen und diese flüchtigen Flüssigkeiten dann anzünden soll. Nach erfolgtem Verdampfen derselben findet man das Papier in Folge der Ozonbildung stark gebläut.

Wasser in Staubform verwandelt Sauerstoff in Ozon, doch soll ein Salz ent-

haltendes Wasser hierin noch viel kräftiger wirken, wie dies auch der grössere Ozongehalt der Luft nach starken Seewinden beweist (BELLUCCI).

Beim Verbrennen von wasserhaltigem Aether an der Luft entsteht, wie RUD. BOETTGER berichtete, kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern nur Ozon.

Von G. PELLAGRI wurde darauf aufmerksam gemacht, dass Kohlensäure bei Gegenwart von Feuchtigkeit aus Kaliumjodid Jodwasserstoff frei mache und dass Kaliumjodat enthaltendes Kaliumjodid unter Einwirkung directen Sonnenlichtes Jod frei lasse. Diese Umstände sind bezüglich der Reagenspapiere auf Ozon wohl zu beachten.

Ozongas zeigt, wie BERTHELOT beobachtete, wenig Stabilität. Er bewahrte das Gas in Flaschen von 260ccm Rauminhalt bei $+12^{\circ}$ C. Der Titer des Gases ging in den ersten 24 Stunden von 2,2 Proc. auf 2,1, nach 5 Tagen auf 1,2, nach 14 Tagen auf 0,4 Proc. herab. Nach 60 Tagen war alles Ozon verschwunden. Es empfiehlt sich daher die Aufbewahrung in nachstehend erwähnter Form als Aqua ozonisata oxalica.

Dass Ozon in Wasser fast absolut unlöslich ist, wurde ebenfalls von BERTHELOT durch Experiment erkannt. Auch beobachtete er, dass sich Kaliumhyperimanganat und Wasserstoffhyperoxyd gegenseitig unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, jedoch nicht in der Kälte, und dass Ozon hierbei nicht entsteht (Chem. Centralbl. 1880, S. 275).

Wie JEREMIN (Petersburg) fand, ist eine wässrige Oxalsäurelösung ein sehr kräftiges Lösungsmittel des Ozons. Sie absorbiert dieses Gas in einem so reichlichen Maasse wie keine andere Flüssigkeit, und diese Ozonlösung soll vorzüglich dauernd sein. Die frisch bereitete Lösung soll sich zu Desinfectionszwecken weniger eignen als eine ältere Lösung. Ozongas soll sich ferner im Sonnenlicht besser aufbewahren lassen als im Dunkeln. Diese Angaben konnte RUD. BOETTGER (Frankfurt a. M.) nicht bestätigen, denn eine Oxalsäurelösung nahm nur Spuren eines Ozons auf, welches mittelst eines RUHMKORFF'schen Inductionsapparats erzeugt war. Wenn BOETTGER in eine in einer Flasche befindliche Oxalsäurelösung ein Stück Phosphor stellte, so dass dieses zur Hälfte aus der Lösung hervorragte, so konnte er mittelst cadmiumjodidhaltiger Stärkelösung Ozon, aber auch Wasserstoffsperoxyd nachweisen. Nach MC-LEOD ist letzteres unwahrscheinlich, weil sich Ozon und Wasserstoffhyperoxyd gegenseitig zersetzen sollen und das Resultat aus langsamer Oxydation des Phosphors nur Ozon sein könne (Arch. d. Pharm. 1880, 1. Hälfte S. 312).

Ein vorzüglicher electricischer Ozonisorator ist der W. SIEMENS'sche Apparat, welcher in den Ann. der Phys. und Chem. CII, 120, beschrieben ist.

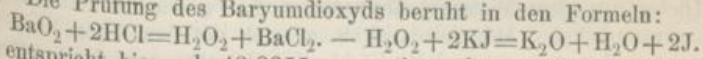
Ozonapparat BARLETT's (Buffalo), in England patentirt, hat die besondere Einrichtung, dass die Phosphorstücken durch Glasscheidewände getrennt sind und an Fäden aus einem sehr leicht schmelzbaren Metall hängen. Sollte sich Phosphor entzünden, so schmilzt der Faden ab und das Phosphorstück sinkt in die wässrige Flüssigkeit unter.

Patent-Ozon-Apparat, Ozonometer, FELIX GRUNER's (Süddeutsches Centralbureau für Luft- und Wasserreinigungs-Apparate von HEINRICH LINDNER, Nürnberg) ist ein vasenähnliches Gefäss, in welches ein Pulver, ein Gemisch aus Braunstein mit 10 Proc. Manganpermanganat oder aus rohem Chamäleon bestehend gegeben und in dessen Oeffnung ein Schwamm placirt wird, welcher mit einer ätherweingeistigen Lösung von Eucalyptusöl oder Lavendelöl, Thymianöl etc. getränkt ist. (Die Flüssigkeit enthält 7 Proc. Weingeist, 1 Proc. Aether, $\frac{1}{4}$ Proc. flüchtiges Oel.) Der Apparat kostet 60 Mark, aber Ozon soll er nicht entwickeln.

Bestimmung des Sauerstoffs und Ozons. Ueber die Bestimmung des

freien, in Wasser gelösten Sauerstoffs befindet sich von J. KÖNIG und C. KRAUCH in der Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, S. 259—282 eine grössere Arbeit, in welcher die Methoden von BUNSEN, FR. MOHR, SCHÜTZENBERGER und RISLER beschrieben, die betreffenden Apparate von REICHARDT, JACOBSEN und H. BEHR ENS in Abbildung vorgeführt und die bezüglichen Arbeiten TIEMANN's und PREUSSE's einer Kritik unterworfen sind. Auch die Methoden MOHR's und SCHÜTZENBERGER's sollen keine absolut richtigen Resultate zulassen, indem erstere leicht zu hohe, letztere etwas zu niedrige Resultate ergiebt, doch ergäben beide Methoden relativ richtige Zahlen. MOHR's Methode empfiehlt sich für seltene oder vereinzelte Analysen wegen der haltbaren Titerflüssigkeiten, die SCHÜTZENBERGER'sche dagegen zu mehreren hintereinander auszuführenden Bestimmungen des Sauerstoffs.

Volumetrische Bestimmung des activen Sauerstoffs in Baryumdioxyd und in Wasserstoffhyperoxyd. Ersteres Oxyd wird zum Bleichen der Rohseide, letzteres zum Entfärben von Haaren, Wolle etc. technisch verwendet. Die Prüfung des Baryumdioxyds beruht in den Formeln:



1g Jod entspricht hiernach 43,8355 ccm activem Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand. Titrirflüssigkeiten sind 1 Liter wässrige Lösung aus 200g Kaliumjodid und 1 Liter wässriger Lösung aus 60g Natriumhyposulfit.

Nach A. BERTRAND's Angaben giebt man in ein Probirglas 1—2 ccm reine chlorfreie Salzsäure, verdünnt mit 100—150 ccm Wasser und löst darin 0,5g des Baryumdioxyds. Nachdem nun 10 ccm jener Kaliumjodidlösung hinzugefügt sind, wartet man 10 Minuten, um der Jodabscheidung Zeit zu lassen. Hierauf sättigt man die Salzsäure mit Natriumbicarbonat und versetzt mit der titrirten Natriumhyposulfitlösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe. Aus der verwendeten Menge Natriumhyposulfitlösung wird die Menge des ausgeschiedenen Jods, resp. des activen Sauerstoffs berechnet. BERTRAND construirt hierzu einen Apparat, den er Oxybarymeter nennt und aus einer MOMR'schen Bürette von 50 ccm Fassung, getheilt in 0,5 ccm, besteht. Der 1. ccm ist mit 41%, der letzte mit 90% bezeichnet. Für diesen Apparat dient eine Natriumhyposulfitlösung von 14,569g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ im Liter. 1 ccm der Lösung entspricht 1 Proc. BaO_2 .

Die Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass in Stelle von 0,5g ein Volumen von 1—2 ccm genommen wird. Auch hierzu hat BERTRAND einen Apparat, den er Hydroxymeter nennt, zusammengestellt. Derselbe besteht aus einer 30 cm langen Röhre mit 12 Theilungsmarken. Bis zur Marke *eau* wird Wasser eingefüllt, dazu 1 ccm des zu prüfenden Wasserstoffhyperoxyds mittelst Pipette, sowie einige Tropfen Salzsäure gegeben und von der obigen 20-proc. Kaliumjodidlösung bis zur Marke *jodure* aufgefüllt. Nach 5—6 Minuten wird die Salzsäure durch etwas Natriumbicarbonat abgestumpft und Wasser bis zum 0-Punkt nachgegossen, um endlich bis zur Entfärbung von der titrirten Natriumhyposulfitlösung hinzufliessen zu lassen. Am Niveau der Flüssigkeit liest man das Sauerstoffquantum ab, welches bestimmt wurde (Bulletin de la Société chimique de Paris Tome XXXIII, pag. 148. Archiv d. Ph. 1880, 2. Hälfte S. 148 u. 149).

Die physiologische Wirkung des Ozons soll eine antipyretische sein. Ozon im Contact mit thierischen Körpern bewahrt diese vor Fäulniss (BOILLOT). GOOLDEN, früher Arzt am St. Thomasspitale zu London, inhibirte durch Einathmenlassen von Sauerstoff eine putride, wie es schien syphilitische Ulceration am hinteren Theile des Gaumens.

Dass das Maass des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft mit dem Gesundheitszustande der Menschen in irgend einer Beziehung stehe, ist wohl nicht

zu bezweifeln. Bei Mangel des atmosphärischen Ozons wüthete die Cholera in vielen Gegenden besonders stark, und diese Epidemie nahm mit zunehmendem Ozon in der Luft ab. Diese Beobachtung ist wiederholt gemacht worden. Dr. DAY hielt 1879 in Sanitary Institute of Great Britain einen Vortrag und sprach darin die Ansicht aus, dass ein Ozonübermass in der Luft Katarrhe der Luftwege, Bronchitis, selbst Pneumonie erzeugen dürfte, dass Dr. MOFFAT bei starker Ozonluft häufiger Apoplexie, Epilepsie, Schwindel, Neuralgien, Diarrhöe beobachtet habe (Zeitschr. d. österr. Ap.-Ver. 1880, S. 172).

LIEBREICH hat mit Ozon, Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd physiologische Versuche angestellt. Starke subcutane Injectionen der letzteren Substanz führten schnell den Tod des Versuchstieres herbei. Die Section ergab hellrothe Venen und Sauerstoffblasen im Blute. Das Blut nimmt den Sauerstoff nicht auf, es mag zwar etwas resorbirt werden, jedoch producirt ein Blutkugeln durch Zerlegung des Wasserstoffsüberoxyds mehr Sauerstoff, als es gebraucht. Die Gefäße verstopfen sich, und das Thier geht an Gefäßverstopfung, Erstickung zu Grunde. Dieser aus dem Wasserstoffhyperoxyd frei gemachte Sauerstoff bleibt im Thiere unverwerthet. Aehnlich verhält es sich mit dem Ozon, und alle die damit gemachten Experimente und Beobachtungen beruhen auf Irrthum und Unkenntniss. Es wirkt wie Chlor oxydirend und bewirkt dieselben Reizerscheinungen wie dieses und wird auch ebenso schnell zerstört, wenn es mit den Schleimen und Säften des thierischen Körpers in Contact kommt. Aus allen Versuchen ergiebt sich, dass Ozon kein Medicament ist, dass seine Anwendung eher schädlich als nützlich sein kann (pharm. Centralh. 1880, S. 242).

Paeonia.

Die Samen der *Paeonia peregrina* wurden auf Veranlassung DRAGENDORFF'S von STAHR untersucht und es wurden folgende Bestandtheile aufgefunden:

Feuchtigkeit	8,45 Proc.	Legumin mit wenig Albumin	
Asche	2,57 "	und Schleim	5,44 Proc.
Phosphorsäure	0,815 "	Albuminsubstanzen, Alkaloid	5,50 "
Fettes Oel	23,61 "	Stickstoff	1,75 "
Paeonienharzsäure nebst kleinen Mengen indiff.		Zucker	1,40 "
Paeonienharzes	1,13 "	Substanz, in verd. Weingeist und Wasser löslich, in ab-	
Gerbsäure weniger denn	1,00 "	solut. Weingeist unlöslich	7,68 "
Paeonifluorescin ca.	4,00 "	Arabinsäure	1,22 "
Paeoniabraun ca.	4,00 "	Zellstoff	11,73 "
		Zellenwandbestandtheile	22,56 "

Das fette Oel ist hellgelb, schnell bleichend, eintrocknend, mit Schwefelsäure violettroth sich färbend und ist wahrscheinlich Oelsäureglycerid. Das indifferentere Paeonienharz bildet farblose nadelförmige Krystalle. Es ist in 85-proc. Weingeist unlöslich, in heissem 95-proc. Weingeist löslich, auch in Chloroform löslich, wird aber daraus mit 85-proc. Weingeist gefällt. Es ist weder in Petroläther, noch auch in wässriger oder (50-proc.) weingeistiger Aetznatronlauge löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{31}O_3 + H_2O$.

Paeonienharzsäure ist in 50-proc. Weingeist unlöslich, in 85-proc. löslich. In Aetznatronlösung mit 50 Proc. Weingeist ist sie löslich, wird aber durch