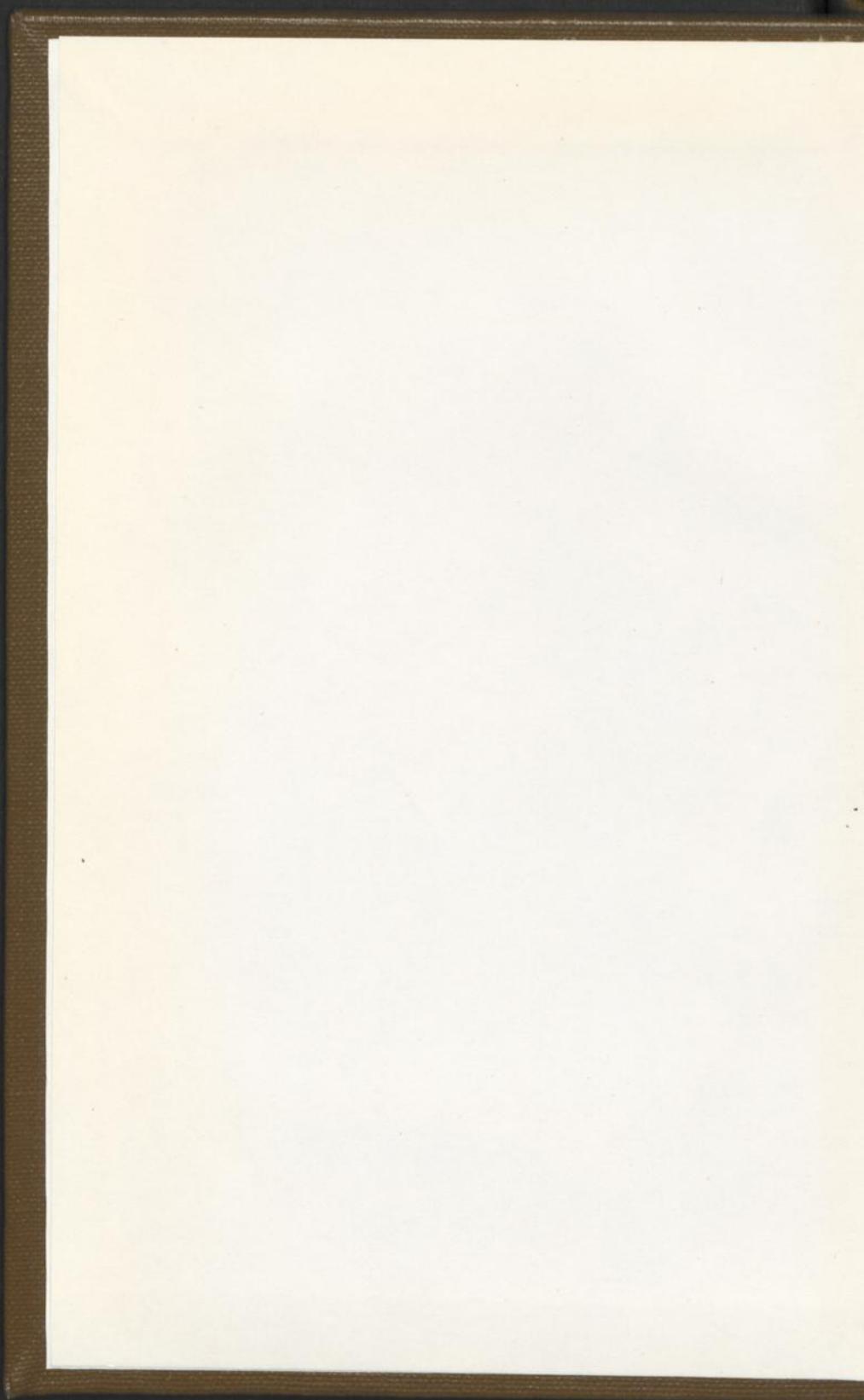


UB Düsseldorf

+8997 181 01





Helfenberger Annalen

1886.

Herausgegeben

von der

Papier- und chemischen Fabrik

EUGEN DIETERICH

in

Helfenberg

bei Dresden.

YQ a 69/1886-1895

DRESDEN

Druck von Johannes Pässler

71/892 1887.

Vorwort.

Der Betrieb der Fabrikation auf wissenschaftlicher Basis liefert viele Beobachtungen, welche nur für den Fachmann, nicht aber ein allgemeines oder geschäftliches Interesse haben. Während wir 6 Jahre hindurch in unsern Geschäftsberichten Merkantiles und Wissenschaftliches vereint veröffentlichten, macht sich jetzt eine Trennung notwendig, weil das Material beider Richtungen an Umfang zugenommen hat.

Die bisherigen Geschäftsberichte gedenken wir zur Veröffentlichung geschäftlicher Notizen beizubehalten, für den wissenschaftlichen Teil dagegen jährlich einmal eine besondere Schrift, welcher wir die Bezeichnung

„Helfenberger Annalen“

beilegen, herauszugeben.

Diese Annalen sollen einen Überblick über unsere wissenschaftliche Thätigkeit im Laufe eines Jahres, ob sich dieselbe in der Analyse oder in der Fabrikation bethätige, liefern; sie werden Neues, aber auch Reproduktionen von Abhandlungen bringen, welche wir, um sie nicht veralten zu lassen, gleich nach Fertigstellung in Fachzeitschriften bereits mittheilten.

In Vorliegendem gestatten wir den ersten Versuch zu überreichen und bitten für denselben um freundliche Nachsicht.

Februar 1887.

Papier- und chemische Fabrik

in Helfenberg bei Dresden

Eugen Dieterich.



A.

Bericht über die Thätigkeit des hiesigen analytischen Laboratoriums.

Bei den Anforderungen, welche wir an Rohmaterialien und die eigenen Präparate stellen, binden wir uns vielfach nicht an die Vorschriften der Pharmakopöe insofern, als wir mehr verlangen.

Es dürfte Manchem nicht uninteressant sein, das Programm, nach welchem wir im analytischen Laboratorium arbeiten lassen, kennen zu lernen, weshalb wir uns erlauben, es in nachstehender Zusammenstellung vorzulegen, und dabei im Voraus bemerken, dass alle nicht aufgeführten Artikel nach der Pharmakopöe untersucht werden.

Acetum aromaticum:

Pharm. Germ. II.

„ **Digitalis:**

Pharm. Germ. II,
Spez. Gewicht.

„ **Scillae:**

Pharm. Germ. II,
Spez. Gewicht

Acidum aceticum dilutum:

Pharm. Germ. II, jedoch mit der Abweichung, dass wir auf Metalle in fast neutralisierter Säure mit Schwefelwasserstoff prüfen,

„ **oleïnicum:**

Quantitative Bestimmung der Ölsäure und der unzersetzten Glyceride.
Prüfung auf Schwefelsäure.

„ **tartaricum:**

Pharm. Germ. II, jedoch mit der bei Acid. acet. dil. angegebenen Abweichung.

Adeps suillus:

Schmelz- und Erstarrungspunkt,
Spez. Gewicht,
Bestimmung der freien Säure,
Jodzahl nach Hübl.

Aether:

Pharm. Germ. II.

Aether aceticus:

Pharm. Germ. II.

Ammoniacum crudum et depuratum:

Bestimmung der in Weingeist löslichen Teile,
Bestimmung der Asche,
Bestimmung der freien Säure,
Säurezahl nach Kremel,
Esterzahl nach Kremel.

Asa foetida cruda et depurata:

Wie bei Ammoniacum.

Balsamum Peruvianum:

Pharm. Germ. II,

„ **de Tolu:**

Spez. Gewicht,
Bestimmung der freien Säure,
Verseifungszahl nach Kremel.

Cera alba et flava:

Spez. Gewicht,
Schmelzpunkt,
Titration nach Hübl.

Cerussa:

Pharm. Germ. II.

Charta exploratoria:

Feststellung der Empfindlichkeit.

Charta Lini:

Wasseraufnahmefähigkeit.

Charta sinapisata:

Quantitative Bestimmung des nach einer, nach fünf und nach zehn Minuten daraus entwickelten ätherischen Öles.

Colofonium:

Spez. Gewicht,
Bestimmung des Säuregehaltes.

Cortex Chinae:

Pharm. Germ. II.

Essenzen, hundertfache:

Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl durch Jod-addition nach Barentzin.

Extracta:

Pharm. Germ. II,
Bestimmung von Wassergehalt,
" " Asche,
" " Kaliumkarbo-
nat in der Asche.

Extracta narcotica:

Pharm. Germ. II,
Bestimmung des Alkaloidgehaltes nach eigenem Verfahren.

Extractum Opii:

Bestimmung des Morphingehaltes nach eigenem Verfahren.

Galbanum crudum et depuratum:

Wie bei Ammoniacum.

Jodoformium:

Pharm. Germ. II.

Jodum:

Pharm. Germ. II.

Kalium bicarbonicum,

" carbonicum, } Pharm.
" jodatium } Germ. II.

Kreosot:

Pharm. Germ. II.

Lanolin:

Bestimmung der freien Säure,
" des Wassergehaltes,
" der Asche,
Prüfung auf Ammoniak u. Geruch.

Liquor Ammonii aceticus

" " caustici

" Ferri aceticus

" " oxochlorati

" " sesquichlorati

" " sulfurici oxydati

" Kalii aceticus

" Plumbi subaceticus

Pharm.
Germ. II.

Lithargyrum:

Pharm. Germ. II.

Mel crudum et depuratum:

Spez. Gewicht, } nach
Optisches Verhalten, } Lentz.
Bestimmung der freien Säure.

Natrium bicarbonicum:

Pharm. Germ. II.
Prüfung auf Ammoniaksalze und Natriumthiosulfat.

Natrium carbonicum purum:

Pharm. Germ. II.

Oleum Cacao:

Spez. Gewicht,
Schmelz- und Erstarrungspunkt,
Löslichkeit in zwei Teilen Äther,
Bestimmung der freien Säure,
Jodzahl nach Hübl.

Oleum Hyoscyami:

Bestimmung des Hyoscyamingehaltes nach eigenem Verfahren.

Oleum Olivarum:

Elaidinprobe,
Prüfung mit Salpetersäure,
Jodzahl nach Hübl.

Opium:

Bestimmung der Feuchtigkeit,
Bestimmung des Morphine nach eigenem Verfahren.

Paraffinum liquidum et solidum:

Pharm. Germ. II.

Pix liquida:

Pharm. Germ. II,
Löslichkeit in Äther,
Bestimmung des Wassergehaltes,
Bestimmung der Säure im wässerigen Auszug.

Pulpa Tamarindorum cruda et depurata:

Pharm. Germ. II,
Bestimmung des Wassers,
" der Cellulose,
" der freien Säure,
" des Zuckers.

Resina Pini:

Bestimmung der Säure.

Sapones:

Pharm. Germ. II,
Bestimmung des freien Alkalis.

Sebum bovinum et ovile:

Schmelz- und Erstarrungspunkt,
Spez. Gewicht,
Bestimmung der freien Säure,
Jodzähl nach Hübl.

Semen Sinapis:

Bestimmung der Feuchtigkeit,
" des fetten Öles,
Bestimmung des daraus ent-
wickelten ätherischen Öles.

Spiritus aromatici decemplices:

Feststellung des Gehaltes an

ätherischem Öl durch Jod-
addition nach Barentzin.

Styrax liquidus crudus et depuratus:

Feststellung des Wassergehaltes,
" der freien Säure,
Verseifungszahl nach Kremel,
Säurezahl nach Kremel,
Löslichkeit in Äther u. Spiritus.

Succus Juniperi:

Zuckerbestimmung.

Syrupus Ferri jodati decemplex:

Bestimmung des Jodeisengehaltes.

Tartarus natronatus:

Pharm. Germ. II.

Tincturae:

Spez Gewicht,
Bestimmung des Trockenrück-
standes,
Bestimmung der Asche.

Tincturae narcoticae:

Bestimmung des Alkaloidgehaltes
nach eigenem Verfahren.

Auf diese Weise wurden im verflossenen Jahr laut Untersuchungs-Journal
1811 Analysen ausgeführt und verteilen sich dieselben auf folgende Gegenstände:

Zahl der Analysen:	Benennung der Substanzen:
7	Aceta medicinalia,
58	Acida diversa,
48	Balsame, Harze und Gummiharze,
204	Cera alba et flava,
34	Ceresin,
13	Charta exploratoria,
22	Essenzen zu aromat. Wässern,
368	Extrakte,
11	Lanolin,
44	Liquores der Pharmakopöe,
11	Lithargyrum,
31	Mel,
4	Oleum Cacao,
4	" Nucistae,
51	" Olivarum,
258	Opium und dessen Präparate,
7	Paraffinum liquidum et solidum,
7	Pulpa Tamarindorum,

Latus: 1182

Zahl der Analysen:	Benennung der Substanzen:
Transport: 1182	
21	Sapones,
35	diverse Salze und Chemikalien,
220	Sebum und Adeps,
11	Spiritus aromatici decemplices,
14	Syrupus Ferri jodati decemplex.
108	Tincturae,
52	Senfsamen und Senfpapier,
168	Diverse.
<hr/> Summa: 1811	

Mit Genugthuung dürfen wir wohl auf dieses gewaltige Stück Arbeit zurückblicken und uns freuen, dass wir aus den Resultaten ganz wesentlichen Nutzen für die Fabrikation und damit für die Qualität unserer Präparate gezogen haben.

Unentwegt auf dieser Bahn einer scharfen Kontrolle fortzuschreiten, haben wir die direkteste Veranlassung durch die erzielten Erfolge.

B.

Spezielle Mitteilungen.

Acetum aromaticum.

Die hier hergestellten und zur Prüfung herangezogenen Posten waren mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und hatten ein spez. Gewicht von 0,990—0,991.

Acetum Scillae.

Auch von diesem Essig wurde zu verschiedenen Malen die Fabrikation und Prüfung vorgenommen. Der Säuregehalt schwankte zwischen 5,10—5,16 und das spez. Gewicht zwischen 1,023 und 1,026.

Acidum tartaricum.

Die Prüfung wurde nach der Pharmakopöe vorgenommen, die Reaktion auf metallische Verunreinigungen verschärften wir jedoch dadurch, dass wir die Lösung, ehe wir Schwefelwasserstoffwasser zusetzten, mit Ätznatronlösung fast neutralisierten, so dass noch saure Reaktion vorherrschte. Es gelang uns dadurch, in einigen Fällen Metalle deutlich nachzuweisen, in denen das Verfahren der Pharmakopöe keine Veränderung hervorrief.

Adeps suillus.

Die schon früher gemachte Beobachtung, dass ein absolut säurefreies Fett, wie es die Pharmakopöe wünscht, nicht zu erzielen ist, wurde auch durch die Untersuchungen des verflossenen Jahres bestätigt.

Wir bestimmten den Säuregehalt unmittelbar nach dem Auslassen des Fettes und zwar verbrauchte 1,0 Fett 0,10—0,15 ccm Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation; auf Ölsäure berechnet würde 0,00282—0,00423 % freie Säure im Fett vorhanden sein.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 36 und 38°, während das spez. Gewicht 0,934—0,938 betrug.

Balsame, Harze und Gummiharze.

Die Bestimmung der freien Säure in den genannten Stoffen, welche wir seit 2 Jahren ausführen, hat ziemlich konstante Zahlen ergeben und uns in vielen Fällen bei Beurteilung der betreffenden Ware gute Dienste geleistet.

A. Kremel*) ist noch um einen Schritt weitergegangen, wie wir, indem er auch die zur Zerlegung der Esterverbindungen nötigen Alkalimengen feststellte

*) Separatabdruck aus „Notizen zur Prüfung der Arzneimittel“, Pharm. Post 1886.

und die Summe beider Werte als Verseifungszahl aufstellte. Auf diese Weise wurden 3 Werte geschaffen, wodurch natürlich die Methode der Alkalibehandlung, wie wir sie ursprünglich einführten, ganz bedeutend gewann.

Ogleich wir mit Adoption des Kremel'schen Fortschrittes teilweise andere Zahlen wie Kremel erhielten, so wird damit das Verfahren nicht an Bedeutung verlieren, weil erst eine längere Zeit der Anwendung den Durchschnitt und gewisse Grenzen für die Werte ergeben muss.

In folgender Tabelle legen wir die hier gewonnenen Resultate nieder und fügen zum Vergleich die von Kremel gefundenen bei:

	Hier gefunden.			Von Kremel gefunden.		
	1,0 Substanz == Milligr. KOH.			1,0 Substanz == Milligr. KOH.		
	Säure- zahl.	Ester- zahl.	Verseifungs- zahl.	Säurezahl.	Esterzahl.	Verseifungs- zahl.
a) Balsame:						
Bals. Copaivae	86,8	—	—	73-79	—	—
„ de Mekka	43,4	—	—	45-51,8	—	—
„ de Peru	30,8	223,6	254,4	40,4-49,0	181-199	230-240
„ de Tolu	114,8	40,5	155,3	100-127	26,7-58,7	153,9-159,3
Styrax liq. dep.	84,0	173,0	257,0	61,0	76,0	137,0
Terebinth. commun.	114,0	—	—	124-128	—	—
„ veneta	77,0	—	—	68,4-70,3	—	—
b) Harze:						
Benzoë Sumatra	105,0	98,0	203,0	96,0	60,9	156,9
Colofon, gelb	168,1	—	—	163,2	—	—
„ rot	151,7	—	—	151,1	—	—
Elemi	26,3	103,6	129,9	17,6	7,8	25,4
Mastix	67,2	—	—	61,8-70,9	—	—
Res. Pini dep.	157,3	—	—	142,2	—	—
Sandaraca	123,2	—	—	144,2	—	—
c) Gummiharze:						
Ammoniacum	104,3	75,7	180,0	59-112,0	30,0-123,6	142-182
„	81,7	64,4	146,0	59-112,0	30,0-123,6	142-182
Asa foetida	11,2	110,6	121,8	26,8-54,8	145,0-182,0	172,0-237,0
Galbanum	20,7	103,5	124,2	28,0-28,3	119,0-132,0	147,6-160,0
Olibanum	45,4	71,6	117,0	46,8-59,3	6,6-60,5	65,9-110,8

Während die Säurezahlen von Styrax und Terebinthina veneta einander sehr nahe stehen und deshalb nicht geeignet sind, für die Verfälschung des ersteren mit letzterem Anhalte zu bieten, unterscheidet sich der Terpentin vom Styrax dadurch, dass er keine Esterzahl hat. Vorausgesetzt, dass wir in der Folge mindestens ähnliche Werte erhalten, wird man daher einen Terpentinegehalt im Styrax recht wohl nachweisen können.

Bei Perubalsam, für dessen Untersuchung eine quantitative Methode ebenfalls recht wünschenswert wäre, weichen unsere Zahlen von denen Kremel's wesentlich ab; vielleicht lässt sich aber bei weiterem Verfolgen dieser Richtung ein Ausweg finden.

Als sehr beachtenswert erscheint, dass Bals. Copaivae frei von Ester ist und nur freie Säure enthält. Diese Eigenschaft dürfte geeignet sein, Zumischungen, wie sie nicht selten vorkommen sollen, nachzuweisen und auch hier für streitige Fälle bestimmten Anhalt zu geben.

In der Gruppe b verhalten sich Resina Pini und Colofon fast ganz gleich. Da im Handel ein „gereinigtes“ Gallipot existiert, welches nur $\frac{2}{3}$ vom Preise der Res. alba kostet und durch Versetzen geschmolzenen Colofons mit Natronlauge hergestellt ist, so wird durch die Laugebehandlung eine geringere Menge freier Säure vorhanden und damit eine Handhabe für die Beurteilung geboten sein.

Bei Gruppe c, den Gummiharzen, verwendeten wir in Anbetracht des wechselnden Gehaltes an Gummi und Schmutz das mit Weingeist ausgezogene Harz zu unsern Bestimmungen, müssen leider aber ganz bedeutende Abweichungen von den Kremel'schen Zahlen konstatieren.

Wir hielten es daher sowohl bei Prüfung der rohen als auch der gereinigten Ware für geboten, unsere frühere Methode, freie Säure, Löslichkeit in Weingeist und Asche zu bestimmen, unter Berücksichtigung der Forderungen der Pharmakopöe beizubehalten.

In folgender Tabelle erlauben wir uns die diesbezüglichen Ergebnisse niederzulegen:

Gummiharze.	1,0 Substanz = ccm KOH $\frac{1}{10000}$	Asche %.	Löslich in Spiritus %.
Ammoniacum crudum	16,0	1,6	65,5
„ „	15,8	1,7	81,4
„ „	14,6	1,7	71,8
„ depuratum	13,6	1,3	88,2
„ „	14,1	1,4	76,2
Asa foetida cruda	5,5	6,5	48,0
„ „ depurata	4,2	1,8	73,7
Galbanum crudum	3,6	9,2	63,6
„ depuratum	4,0	1,4	85,6
„ „	7,5	1,6	88,7

Bei den Gummiharzen dürften harzige Beimischungen weniger gebräuchlich sein, wie solche an Schmutz, Sand u. s. w. Es wird daher die Bestimmung der spirituslöslichen Teile und der Asche beim Einkauf von Rohware genügen. Bei Depuraten dagegen, seien sie durch Pulvern oder auf nassem Wege gewonnen, kann die Säurebestimmung von wesentlichem Nutzen sein, besonders wenn einmal mit der Kremel'schen Methode Durchschnittswerte gewonnen sind.

Der wechselnde Gehalt an freier und gebundener Säure scheint übrigens auf die Gegenwart flüchtiger Säuren hinzudeuten; wir stellten uns daher zur Aufgabe, unseren Untersuchungen diese Richtung zu geben, müssen uns aber Mitteilungen hierüber für später vorbehalten.

Cera alba et flava.

Von gelbem Wachs kamen 36 Posten und von weissem deren 3 im verflossenen Jahre zur Untersuchung. Da sich die verschiedenen Partien aus einer grossen Zahl von Broten zusammensetzten, so trafen wir Auswahl unter denselben und machten 204 Titrationsen nach der vortrefflichen Methode von Hübl*) und ebensoviel Bestimmungen des spez. Gewichtes. Die nach Hübl erzielten Ergebnisse haben durchaus befriedigt und die Überzeugung in uns befestigt, dass — ähnlich wie in vielen andern Fällen — die quantitative Bestimmung allein zuverlässig ist.

Eine ganz brauchbare Ergänzung bietet das spez. Gewicht, sobald es auf eine rationelle Weise bestimmt wird. Leider ist dies aber nicht überall der Fall und in der Verschiedenheit der Methoden ist bestimmt die Ursache zu suchen, dass die Angaben hierüber mitunter sehr von einander abweichen. Es möge uns gestattet sein, auf diesen Punkt etwas näher einzugehen.**)

Allgemein benutzt man verdünnten Weingeist von bekanntem spez. Gewicht und lässt das fragliche Wachs darin schwimmen; verschieden dagegen ist die Form, in welcher man das Wachs zur Schwimmprobe heranzieht.

Zumeist schlägt man folgende 3 Wege ein:

- I. Man schlägt ein Stückchen Wachs ab, reinigt es von anhängenden Splintern, um das Anhaften von Luftbläschen nach Möglichkeit zu reduzieren, und lässt es nun schwimmen
- II. Man knetet ein Stückchen Wachs zwischen den Fingern und macht hiermit die Schwimmprobe.
- III. Man schmilzt nach Hager***) Perlen und verfährt wie bei den andern Methoden, wobei zu beobachten ist, dass diese Perlen 24 Stunden in gewöhnlicher Zimmertemperatur liegen müssen, ehe man die Bestimmung vornehmen darf.†) Frisch geschmolzenes und wieder erkaltetes Wachs besitzt ein zu grosses Volumen und liefert zu niedere Zahlen.

Wir lassen seit Jahren nach Hager's Angabe arbeiten und erzielen damit stets gleichmässig gute Resultate. Wir hatten also keine Ursache, vom bisher geübten Verfahren abzuweichen, wohl aber eine Veranlassung, die Ungenauigkeit der beiden andern Methoden durch Ziffern zu beweisen.

Ein und dasselbe gelbe Wachs diente als Versuchsobjekt und wurde insofern verschiedentlich behandelt, als wir bei II 1 Minute zwischen den Fingern kneteten und wogen, dann dieselben Kugeln noch 4 Minuten kneteten und abermals bestimmten.

Bei III stellten wir die Schwimmprobe mit den frisch geschmolzenen Perlen und nochmals nach 24stündigem Liegen an.

Folgende Zusammenstellung enthält die gewonnenen Werte von je acht Proben:

*) Pharm. Centralh. 1883, Nr. 40.

**) Mitgeteilt Pharm. Zeit. 1887, Nr. 5.

***) Pharm. Centralh. 1879, Nr. 13.

†) Helfenberger Geschäftsbericht 1882, April, S. 12.

I.	II a.	II b.	III a.	III b.
Abgeschlagene Stückchen:	Nach 1 Minute Kneten:	Nach weiteren 4 Minuten Kneten:	Frische Perlen:	Dieselben Perlen nach 24 Stunden:
0,963	0,957	0,963	0,961	0,9645
0,963	0,956	0,962	0,961	0,9645
0,963	0,954	0,965	0,961	0,9645
0,961	0,961	0,963	0,961	0,9645
0,963	0,963	0,963	0,961	0,9645
0,964	0,957	0,960	0,961	0,9645
0,963	0,957	0,964	0,961	0,9645
0,963	0,961	0,962	0,961	0,9645

Wie die Zahlen von III b (Perlen nach 24stündigem Liegen) zeigen, sind alle andern Werte zu niedrig und differieren ausserdem noch unter sich. So erhalten wir bei

I: 0,961—0,964;
II a: 0,954—0,963;
II b: 0,960—0,964;

während das konstant bleibende spez. Gewicht der geschmolzenen Perlen normal genannt werden darf. Wir können der Methode I keine Berechtigung einräumen, noch weniger aber dem Kneten, weil von seiner Dauer, ob durch Einlagerung von Luft oder — Schmutz, das spez. Gewicht abhängig ist.

Die Grenze des spez. Gewichtes bei gelbem Wachs liegt nach den hier jährlich nach Hunderten ausgeführten Bestimmungen bei 0,963 und 0,966. In einem einzigen Fall wurde im verflossenen Jahre 0,967 gefunden; diese Ueberschreitung erklärte sich aber durch einen Gehalt an Wasser und wurde auf 0,965 zurückgeführt, nachdem wir das geschmolzene Wachs mit trockenem Glaubersalz behandelten und filtrierten.

Da die bereits vor sieben Jahren veröffentlichte Hager'sche Methode Manchem nicht mehr erinnerlich sein dürfte, gestatten wir uns den Gang derselben, wie er bei uns befolgt wird, hier anzuführen:

„Am Rand einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, nähert aber das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes so viel wie möglich, weil ein Herabfallen aus der Höhe ein Einschliessen von Luft in die Perle mit sich bringen würde. Man stellt von jedem Wachsbrod 10—12 Perlen her, legt dieselben auf Löschpapier und lässt sie hier bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 18—24 Stunden liegen. Man mischt nun 8 Proben verdünnten Weingeistes im spez. Gewicht von 0,960—0,961—0,962—0,963—0,964—0,965—0,966—0,967 und lässt die Wachspelken der Reihe nach in diesen Verdünnungen bei 15° C schwimmen. Das spez. Gewicht derjenigen Flüssigkeit, in welcher sich die Perlen in der Schwebelage halten — also weder zu Boden sinken, noch oben auf

schwimmen, ist massgebend. Einzelne lufthaltige Perlen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie sich von der Majorität entfernen und an die Oberfläche aufsteigen, sind zu entfernen.“

Je grösser die Geschicklichkeit des Arbeitenden ist, desto weniger werden fehlerhafte Perlen unterlaufen; die ganze Manipulation ist übrigens so einfach, dass sie von jedem Arbeiter — einen gewissen Grad von Intelligenz vorausgesetzt — ausgeführt werden kann.

Das spez. Gewicht des weissen Waxes liegt in der Regel etwas höher wie das des gelben und betrug im verflossenen Jahr in maximo 0,970.

Der Schmelzpunkt des gelben Waxes lag zumeist bei 63,5°—64,5°, während der Erstarrungspunkt durchschnittlich 2,5° niedriger gefunden wurde.

Die Angabe der Pharmakopöe, dass gelbes Wachs von 300 Teilen siedenden Weingeistes von 0,830 spez. Gew. soweit gelöst werden müsse, um nur noch einen sehr geringen (?) braungelben Rückstand zu hinterlassen, ist bekanntlich ungenau und unzutreffend. Eine Reihe von hier ausgeführten Versuchen, bei welchen das Wachs im Verhältnis der Pharmakopöe unter Anwendung von Rückflusskühlung gekocht wurde, hat ergeben, dass sich jedes reine Wachs vollständig in Weingeist löst, und dass nur 0,6—1,5% Schmutz (auf 100 Wachs berechnet) zurückblieb; aber es wurde weiter beobachtet, dass zur vollkommenen Lösung $\frac{1}{2}$ —2 Stunden nötig waren. Soll also das Verlangen der Pharmakopöe von Wert sein, so muss vollständiges Lösen bei 2 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen zur Bedingung gemacht werden. Dann wird aber nicht ein braungelber aus ungelöstem Wachs, sondern ein grau aussehender und aus Schmutz bestehender Rückstand bleiben.

Auch im vergangenen Sommer erhielten wir beim Destillieren frischer Hollunder- und Lindenblüten geringe Mengen von Pflanzenwachs, die wir durch Waschen mit kaltem Weingeist vom anhängenden ätherischen Oel befreien und untersuchten.

Die Ergebnisse waren folgende:

	Titrationzahlen	Spez.-Gew.	Schmelzpunkt
Wachs aus Flor. Sambuci	0—22,9—22,9—0	0,864	41°
„ „ „ Tiliae	0—22,1—22,1—0	0,903	45°

Diese Zahlen weichen bei dem Lindenblütenwachs etwas ab von den im vorhergehenden Jahr gefundenen. Das völlige Fehlen freier Säure lässt ferner den Verdacht aufkommen, dass wir es nicht mit wachsartigen Körpern zu thun haben, nachdem alle anderen Pflanzenwachse sehr reichlich mit freien Säuren gesegnet sind. Da eine genauere Untersuchung rein wissenschaftlichen Wert haben würde und uns, die wir die Wissenschaft zumeist nur in ihrer Anwendung auf die Praxis üben, zu fern liegt, haben wir die Angelegenheit nicht weiter verfolgt.

Nach dieser Abschweifung zum Bienenwachs zurückkehrend, können wir zu unserer Freude konstatieren, dass im Laufe des Jahres 1886 keine Wachslieferung wegen Verfälschung angehalten wurde. Wir dürfen dies zum Teil wohl der mit der Zeit bekannt gewordenen Sorgfalt, mit welcher wir alle hier zur Verarbeitung gelangende Rohmaterialien untersuchen, zuschreiben; wenigstens verringerten sich die Verfälschungsfälle von Jahr zu Jahr und bleiben — wir hoffen und wünschen dies — in Zukunft ganz aus.

Ceresin.

Der Artikel findet in grossen Partien Verwendung bei uns und zwar zur Herstellung von Ceresinpapieren; dementsprechend kommen auch Prüfungen häufig vor, erstrecken sich aber nur auf Bestimmung des spez. Gewichtes, Schmelzpunktes und auf die Geruchprobe. Letztere machen wir empirisch durch Kochen mit Wasser in einer Porzellanschale, können diese Prüfung aber als scharf bestens empfehlen, da anhaftender Geruch auf diese Weise sofort bemerkt wird.

Es kamen im verflossenen Jahr 20 Proben zur Untersuchung und schwankte der Schmelzpunkt zwischen 69 und 76°, während sich das spez. Gewicht zwischen 0,914—0,922 bewegte.

Empfindlichkeit der Reagenspapiere.

Bereits im vorigen Jahr berichteten wir, dass wir der Frage, ob die Empfindlichkeit der Reagenspapiere bei längerem Lagern konstant bleibe, näher getreten seien, ohne damals Positives vorlegen zu können: Heute können wir mitteilen, dass gelbes und rotes Papier die Empfindlichkeit beim Lagern gut konservieren und nicht nennenswert nachlassen, dass dagegen blaues Lackmuspapier mit 3 bis 6 Monaten an Empfindlichkeit gewinnt.

So wurde ein Papier, dessen Empfindlichkeit am 14. Mai auf 1 : 10000 festgestellt worden war, am 1. Dezember durch eine Schwefelsäure-Verdünnung von 1 : 30000 gerötet; ein anderes, am 17. Mai mit 1 : 24000 festgestellt, zeigte am 1. Dezember eine Empfindlichkeit von 1 : 60000; eine dritte Probe, welche am 6. November mit 1 : 35000 befunden worden war, reagierte am 1. Dezember mit 1 : 40000. Das dreiwöchentliche Lagern hatte also bereits eine kleine Steigerung hervorgebracht.

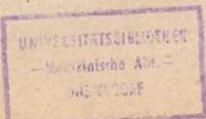
Angeregt durch die verschiedenen Versuche trachteten wir darnach, gleich bei der Fabrikation auf die Erhöhung der Empfindlichkeit hinzuwirken und erreichten auch, dass kürzlich ein rotes Lackmuspapier mit 1 : 60000, ein blaues mit 1 : 40000, ein Curcumapapier mit 1 : 35000 auf Lager abgeliefert werden konnte. Wir müssen nun abwarten, ob hier abermals noch eine Steigerung möglich ist und werden uns erlauben, später vom Befunde Bericht zu erstatten.

Der Alkaloidgehalt der narkotischen Extrakte.*)

I.

Das Bedürfnis, alle Extrakte auf ihren Wert prüfen zu können, tritt bei den narkotischen Extrakten besonders in den Vordergrund, und ist hier sicherer zu befriedigen, weil wir zumeist mit dem Gehalt an bestimmten und bekannten chemischen Stoffen, den Alkaloiden, rechnen können. Wenn wir einfach das Alkaloid in seiner Menge feststellen, so soll damit nicht gesagt sein, dass nicht möglicherweise neben demselben noch andere wirksame Stoffe vorhanden seien; wir halten uns vielmehr, wie man dies auch bei der Beurteilung des Opium thut, nur an den einen Bestandteil deshalb, weil er bekannt und abscheidbar ist, und lassen die Frage, inwieweit ihm der Löwenanteil der Wirkung zugeschrieben werden müsse, unberührt. Auf diese Weise kommen wir zu dem Schluss, dass ein narkotisches Extrakt, wenn es normal sein soll, eine gewisse Menge des oder

*) Mitgeteilt Pharm. Centralh. 1887, Nr. 3.



der ihm eigenen Alkaloide enthalten und dass ein zu geringer Gehalt daran, sei er durch irrationelle Bereitung oder Fälschung herbeigeführt, beanstandet werden müsse.

Die Anforderungen, wie sie unsere jetzige Pharmakopöe mit problematischer Beschreibung der Farbe und dem „limpide“ oder „turbide solubile“ stellt, sind offenbar nicht mehr zeitgemäss und erheischen bei so wichtigen Arzneimitteln, wie wir sie in den narkotischen Extrakten besitzen, eine durchgreifende Verbesserung, mindestens aber eine schärfere Präzisierung.

Viel Anregung für derartige Arbeiten gaben Veröffentlichungen von Kunz und Schweissinger, welch letztere von denselben Gesichtspunkten, wie wir, ausgingen, während Leuken einfach Identitätsreaktionen feststellte

Mit der Absicht umgehend, die Untersuchung der narkotischen Extrakte gleichfalls zum Gegenstand des Studiums zu machen, hielten wir es nach den schon öfter und besonders in der „Pharmaceutischen Centralhalle“ betonten Anschauungen auch im Interesse einer vergleichenden Kritik für notwendig, für unsere sämtlichen Arbeiten Zahlenbelege zu erbringen; vorerst aber unterzogen wir alle uns bekannt gewordenen Untersuchungsmethoden, selbst die uns nicht berührenden Identitätsreaktionen von Leuken, einer Prüfung, um uns durch Autopsie ein Urteil zu bilden und dann auf den dabei gewonnenen Erfahrungen weiterbauen zu können.

Ehe wir zur Mitteilung der selbständigen Arbeiten übergehen, wollen wir daher berichten, welche Resultate wir nach dem Vorgange Anderer erzielten, und mit den Leuken'schen Identitätsreaktionen*) beginnen.

Das Verfahren als bekannt voraussetzend, unterlassen wir die Beschreibung desselben. Wir operierten mit Extractum Aconiti, Belladonnae, Digitalis und Hyoscyami und erhielten im allgemeinen die von Leuken angegebenen Reaktionen; aber die Farbenunterschiede zwischen violett und himbeerrot, die Differenzen zwischen stärkerer und schwächerer Fällung und Färbung (Unterschied zwischen Extr. Belladonnae und Hyoscyami) sind doch nicht so gross, dass der Mindergeübte mit Sicherheit Schlüsse ziehen könnte. Wir wenigstens würden uns nicht getrauen, die Identität eines der vier Extrakte nach der Leuken'schen Methode positiv festzustellen, wollen aber, da wir die Proben nur einige Male machten, den Stab nicht darüber brechen und gern zugeben, dass das Urteil mit der längeren Übung sicherer wird.

Schweissinger's Behauptung**), dass ein unverfälschtes Extr. Belladonnae die Fehling'sche Lösung nicht reduzieren dürfe, hat sich nicht bestätigt und ist inzwischen von ihm zurückgezogen worden.

Wie wir früher bereits berichteten***), hatte sich dagegen das Schweissing'er'sche Verfahren†), das Alkaloïd in Extr. Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami und Strychni gewichtsanalytisch zu bestimmen, bei uns bewährt und unsere Zahlen stimmten mit denen von Schweissinger gut überein, so dass man von einem „guten Anfang“ sprechen durfte.

Während damals das fragliche Extrakt mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform ausge-

*) Pharm. Zeit. 1886, Nr. 13.

**) Pharm. Zeit. 1886, Nr. 12 und 21.

***) Helfenberger Geschäftsbericht, April 1885.

†) Pharm. Zeit. 1885, Nr. 64.

schüttelt wurde, änderte Kunz die Methode dahin ab*), das Extrakt mehrmals mit Weingeist auszuziehen, den Auszug einzudampfen, alkalisch zu machen und mit Äther und schliesslich mit Chloroform zu behandeln. Durch Verdunsten der Äther- und Chloroformlösungen wurde das Alkaloid gewonnen und nun nochmals einer Reinigung unterworfen. Es ist nicht zu verkennen, dass durch diese drei Vorgänge ein reines Alkaloid erzielt wurde, aber man muss dabei berücksichtigen, dass Kunz 50 g Extrakt in Arbeit nahm und sich bei einer solchen Quantität wohl erlauben durfte, Umwege zu machen.

Schweissinger**), der gleich uns von der Ansicht ausgeht, dass eine Prüfungsmethode, welche leicht ausführbar sein soll, sich vor allem mit kleinen Quantitäten begnügen müsse, adoptierte vom Kunz'schen Verfahren die Weingeistbehandlung des Extraktes und erreichte damit, dass das Chloroform beim Ausschütteln sich nicht so leicht mit der alkalischen Extraktlösung emulgierte. Er ging ferner noch einen Schritt weiter, sofern er das Alkaloid nicht bloß gewichtsanalytisch, sondern auch volumetrisch bestimmte.

Wir folgten hier ebenfalls den Schweissinger'schen Vorschlägen, zogen die betreffenden Extrakte vor allem mit Weingeist aus, dampften die Auszüge ab und schüttelten sie, nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht worden waren, mit Chloroform aus. Das aus der Chloroformlösung resultierende Alkaloid hatte das früher schon von uns gefundene und von Schweissinger angegebene Gewicht. Merkwürdigerweise stimmten aber, wenn wir dasselbe Alkaloid durch Titration kontrollierten, die gefundenen Zahlen mit den gewichtsanalytischen nicht überein. So erhielten wir zwischen „Gewogen“ und „Titriert“ folgende Unterschiede:

bei Extractum Belladonnae	
Gewogen	Titriert
1)***) 1,060 %	0,070 % Alkaloid,
2) 1,020 „	0,116 „ „
3) 1,320 „	0,335 „ „
4) 1,480 „	0,138 „ „
5) 1,445 „	0,046 „ „
6) 1,313 „	0,470 „ „
bei Extractum Hyoscyami	
7) 0,572 %	0,058 % Alkaloid.
8) 0,710 „	0,116 „ „

Wenn auch selbstredend die durch Titration gewonnene Zahl hinter der beim Wiegen sich ergebenden zurückbleiben muss und im letzteren Fall das Plus in der unreinen Beschaffenheit des Alkaloids gesucht werden darf, so waren doch die Unterschiede zu ungleich und gross, um hierin allein ihre Erklärung zu finden.

Gewissheit hierüber erhielten wir durch Titration von reinem Atropin; 0,04 davon verbrauchte 13,6 ccm Hundertstel-Normalsäure und berechnete sich hieraus 0,0393 Atropin, ein Resultat, welches befriedigen durfte.

Wir wurden in der Vermutung, dass irgend eine Zersetzung vor sich gehen müsse, bestärkt durch die Beobachtung, dass sich beim Verdunsten der Chloro-

*) Archiv d. Pharm. 1885, Sept., S. 701.

**) Vortrag auf d. Naturf.-Vers. Berlin und Pharm. Centralh. 1886, Nr. 40.

***) Im Interesse der Uebersichtlichkeit werden wir die Versuche numerieren.

formlösung auf dem Wasserbad im Laboratorium ein stechender Geruch und weisse Nebel bemerklich machen, und erinnerten uns, dass Chloroformdampf in der Glühhitze in Kohle, Chlor und Chlorwasserstoff zerlegt wird. Dass eine solche Zersetzung durch die in der Nähe des Wasserbades befindlichen Flammen herbeigeführt werde und dass wir in dem Alkaloidrückstand teilweise die Chlorverbindung erhielten, fand ihre Bestätigung durch folgende Experimente:

Wir hielten ein Stückchen gefeuchtetes blaues Lackmuspapier über eine der Flammen, während die Chloroform-Verdunstung im Gange war, und konnten sehr bald die Rötung desselben wahrnehmen. Ferner liessen wir in einem geschlossenen Glaskasten, in welchem ein flaches Schälchen mit Ammoniak aufgestellt war, Chloroform in flacher Schale verdunsten. Sobald wir eine brennende Weingeistlampe dazu brachten, entstanden die weissen Nebel des Chlorammonium und schon nach kurzer Zeit erhielten wir in dem mit Salpetersäure sauer gemachten Ammoniak mittels Silbernitrat eine starke Chlorreaktion. Es war nun nicht mehr zweifelhaft, dass das durch Verdunsten der Chloroformlösung zurückbleibende Alkaloid zum Teil durch Chlorwasserstoffsäure gebunden wurde und dadurch für die Titration verloren ging.

Selbstverständlich war, ehe wir das beschriebene Experiment ausführten, das verwendete Chloroform geprüft und als rein befunden worden.

Da eine Kontrolle der Gewichtsanalyse durch Titration im vorliegenden Fall wünschenswert erschien, mussten wir danach trachten, das Chloroform durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. Wir fanden dasselbe im Äther und erhielten damit befriedigende Resultate, soweit es sich um Uebereinstimmung der durch Gewicht und Titration gefundenen Zahlen handelte; kleine Schwankungen der Alkaloid-Ausbeuten unter sich, trotzdem die oben besprochene Uebereinstimmung vorhanden war, machten sich dagegen wiederholt bemerklich und betrugten z. B. Extr. Belladonnae 0,144 % = den 8. Teil des ganzen Alkaloidgehaltes. Wie sich beim längeren Arbeiten herausstellte, war ein ungenügendes Ausschütteln die Ursache besagter Differenz und überhaupt zu bezweifeln, ob durch Ausschütteln alles Alkaloid gewonnen werden könne.

Wir sehen davon ab, die ganze Reihe der diesbezüglichen Versuche hier ziffermässig zu belegen, um die Arbeit nicht unnötig zu verlängern, wir führen dagegen diese Thatsache an, weil sie die Ursache, einen anderen Weg zur Alkaloidbestimmung einzuschlagen, für uns war.

Nach unseren Erfahrungen dürfen wir mit Bestimmtheit annehmen, dass man mit Ausschüttelungen eben so wenig, wie mit Präzipitation imstande ist, einer Flüssigkeit eine darin gelöste organische Substanz vollkommen zu entziehen.

Andererseits erzielt man in dieser Beziehung radikale Erfolge mit verhältnismässiger Leichtigkeit durch Extrahieren mit Rückflusskühlung. Um dies zu ermöglichen, mussten wir das Extrakt mit einem Alkali aufschliessen, ihm eine poröse Beschaffenheit geben und nun die Extraktion mit Äther vornehmen.

Als Aufschliessungsmittel schien uns nach dem Vorgang Anderer der gebrannte Kalk, Ätzbaryt und das Ammoniak geeignet, als poröse Zwischenlagerung im ersten Fall der Kalk selbst und dann gepulverter, gewaschener Bimstein.

Nachdem in Bezug auf den Ätzkalk, den wir in Form gebrannten Marmors anwandten, festgestellt worden war, dass er auf Atropin, Hyoseyamin, Strychnin, Brucein etc. keine zersetzende Wirkung ausübte, war wohl das anzuwendende Mehr oder Weniger keine brennende Frage, aber es blieb zu entscheiden, wie viel

Wasser zum Lösen des Extraktes und wie viel Kalk, beziehentlich Bimstein zur Überführung der Lösung in ein trocknes extrahierbares Pulver notwendig sei.

Wir verfahren nun derart, dass wir die in den folgenden Versuchen angegebene Menge Extrakt im gleichfalls notierten Wasser lösten und mit dem feingeriebenen Ätzkalk und eventuell mit Bimstein mischten. Das wenig feuchte Pulver extrahierten wir in dem mit dem Dreiröhrensystem versehenen Extraktionsapparat*) eine halbe Stunde lang mit Äther, ein Wasserbad als Wärmequelle benützend, verdunsteten die Ätherlösung bis auf ungefähr 1 ccm, nahmen den Rückstand mit einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser auf und titrierten unter Benutzung der Rosolsäure als Indikator mit Hundertstel-Normalsäure.

So erhielten wir durch Titration folgende Alkaloid-Ausbeuten:

9)	1,0 Belladonna-Extrakt, 1,0 Wasser, 2,5 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,	}	= 0,665 ‰				
10)	2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,			}	= 0,838 „		
11)	2,0 Belladonna-Extrakt, 1,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,					}	= 0,925 „
12)	1,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,						
13)	2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,	}	= 1,040 „				
14)	2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 5,0 Ätzkalk, 10,0 Bimstein,			}	= 1,040 „		
15)	2,0 Belladonna-Extrakt, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk, 5,0 Bimstein,					}	= 1,128 „
16)	2,0 Belladonna-Extrakt, 2,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk,						
17)	2,0 Belladonna-Extrakt, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk,	}	= 1,180 „				

*) Pharm. Centralh. 1886. S. 273
Helfenberger Annalen.

In obiger Reihenfolge kamen wir zu den geeignetsten Verhältnissen, wie sie der Versuch 17 kennzeichnet. Ein Überschuss von Kalk legte also das Alkaloid am besten für die Aufnahme in Äther bloss. Wohl war damit die Methode festgestellt, aber es musste von Interesse sein, nun auch mit Ammoniak und Baryt das Glück zu versuchen. Wir verfahren genau wie bei der Kalkmethode und erhielten durch Titrieren folgende Zahlen:

- | | | | |
|-----|-------------------------|---|---------------------|
| 18) | 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,156 % Alkaloid. |
| | 2 ccm Normal-Ammoniak, | | |
| | 15,0 Bimstein, | | |
| 19) | 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,127 „ „ |
| | 2,0 Wasser, | | |
| | 1,0 Ätzbaryt, | | |
| | 15,0 Bimstein, | | |

Beim Ammoniak-Verfahren tritt der Übelstand auf, dass der Äther neben dem Alkaloid Farbstoffe aufnimmt und dass hierdurch das Titrieren erschwert wird. Ähnlich, wenn auch etwas günstiger, liegen die Verhältnisse bei der Barytmethode. Vor beiden Verfahren hat die Kalkmethode den Vorzug, dass der Kalk eine Menge von färbenden Stoffen bindet und dadurch unlöslich macht, vielleicht auch gerade hierdurch das Alkaloid von einhüllenden Stoffen befreit und für die Äther-Einwirkung vorbereitet.

Ehe wir zur positiven Aufstellung einer Methode schritten, machten wir noch Proben über a) die Zersetzlichkeit des Alkaloids und b) über die Extraktionsfähigkeit des mit Kalk aufgeschlossenen Extraktes.

a) Wir lösten

- 10,0 Belladonna-Extrakt
- in
- 15,0 Wasser,
- versetzten mit
- 50,0 Kalk,
- extrahierten eine halbe Stunde mit
- q. s. Äther
- und erhielten
- 100 ccm äther. Alkaloid-Lösung.

Letztere teilten wir in fünf Partien von je 20 ccm und verfahren demassen, dass wir das durch Verdunsten des Äther-Auszuges gewonnene Alkaloid in einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser aufnahmen und diese Lösung titrierten:

- 20) 20 ccm **an freier Luft** verdunstet, bei 40° getrocknet etc., gaben
gewogen 1,322 % Alkaloid,
titriert 1,165 „ „
- 21) 20 ccm **auf dem Wasserbad** vorsichtig bis auf etwa 1 ccm Rückstand verdunstet etc., gaben
titriert 1,159 % Alkaloid.
- 22) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 15 Minuten bei 60° C., wogen und titrierten dann; sie gaben
gewogen 1,222 % Alkaloid,
titriert 1,045 „ „

- 23) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 10 Minuten bei 100°, wogen und titrierten dann; sie gaben
gewogen 1,117 % Alkaloid,
titriert 0,627 „ „
- 24) 20 ccm auf dem Wasserbad verdunstet, trockneten wir den Rückstand 15 Minuten bei 100° und erhielten
gewogen 1,110 % Alkaloid,
titriert 0,569 „ „

Die Versuche 20 und 21 können als normal gelten, während von 22 bis 24 je nach der Höhe der Temperatur und der Länge des Trocknens ein Rückgang in der durch Titration gefundenen Zahl bemerklich ist.

Es entstand nun die Frage, ob durch das Trocknen des Alkaloides eine Zersetzung stattfindet oder ob das getrocknete Alkaloid gegen das Lösen in Säure nur widerstandsfähiger geworden sei. Dies zu entscheiden, liessen wir die titrierten Lösungen der Versuche 23 und 24 einen Tag lang stehen und unterzogen sie dann nochmals einer Prüfung. Sie waren, wie am Tage vorher, vollkommen neutral, hätten aber, wenn es sich nur um Schwerlöslichkeit handelte, alkalisch reagieren und weitere Mengen Säure beanspruchen müssen. Wir durften daher eine Zersetzung annehmen.

Für die aufzustellende Methode war somit in Bezug auf vorsichtige Behandlung des Alkaloides eine Direktive und durch die Versuche 20 und 21 das Verhältnis des rohen gewogenen zum reinen titrierten Alkaloid, 100 : 88, gewonnen.

b) Um zu erfahren, ob der Äther bei der Extraktion das Alkaloid leicht oder schwierig aufnehme, lösten wir

- 25) 2,0 Belladonna-Extrakt
in
3,0 Wasser
und mischten
10,0 Ätzkalk
hinzu.

Wir brachten das Pulver in den Extrakteur und gossen fünf Partien Äther auf, den Ablauf eines jeden Aufgusses separat auf den Alkaloidgehalt untersuchend.

Wir erhielten auf diese Weise folgende Ausbeuten:

I. Auszug	=	0,968 %	Alkaloid,
II. „	=	0,072 „	„
III. „	=	0,072 „	„
IV. „	=	0,057 „	„
V. „	=	Spuren	„

Sa. = 1,169 % Alkaloid,

und durften durch die Übereinstimmung der Summe mit den Werten der Versuche 20 und 21 die Sicherheit gewinnen, dass das Alkaloid leicht löslich und die Äther-Extraktion wohl geeignet sei, das gesamte Alkaloid zur quantitativen Bestimmung zu bringen.

Eine Kontrolle dieser Annahme führten wir noch dadurch aus, dass wir

- 26) 2,0 Belladonna-Extrakt
in
3,0 Wasser
lösten,
0,040 Atropin. pur.
fein damit verrieben und schliesslich
10,0 Ätzkalk
zumischten.

Wir extrahierten, wie bereits beschrieben wurde, eine halbe Stunde mit Äther, dunsteten den Auszug vorsichtig bis auf 1 ccm ab, nahmen in einigen Tropfen Weingeist und 10 ccm Wasser auf und titrierten.

Wir verbrauchten

21,7 ccm Hundertstel-Normalsäure,
zogen 13,6 ccm für 0,040 Atropin ab (der Verbrauch dieser Menge wurde durch besonderen Versuch festgestellt) und berechneten somit aus dem Rest von 8,1 ccm = 1,170 % Alkaloid.

Auch dieses Resultat musste zufriedenstellend genannt werden und wiederholte ausserdem die schon früher gemachte Erfahrung, dass der Ätzkalk bei Gegenwart von wenig Wasser nicht zersetzend auf das Alkaloid zu wirken vermag.

Es erübrigte schliesslich nur noch, den Extraktionsversuch mit reinem Atropin zu machen

- 27) Wir verrieben
0,024 Atropin. pur.
mit
3 ccm Wasser,
mischten
10,0 gepulverten Ätzkalk
zu, extrahierten mit Äther, verdampften und titrierten, nachdem wir den Rückstand in einigen Tropfen Weingeist und
10 ccm Wasser
aufgenommen hatten. Wir verbrauchten
8,1 ccm Hundertstel-Normalsäure,
woraus sich
0,0234 Atropin
berechnet.

Der entstandene Verlust ist also so gering, dass die Extraktion vor der Ausschüttelung unbedingt den Vorzug verdient.

Wir hatten bis jetzt fast nur mit Belladonna-Extrakt operiert und damit gute Resultate erzielt; es fragte sich aber weiter, ob und wie sich die Extraktionsmethode auch auf andere narkotische Extrakte anwenden lasse.

Der besseren Beurteilung wegen wandten wir

1. die gewöhnliche Kalkmethode,
2. die Kalkmethode mit fraktioniertem Deplazieren,
3. die Ammoniakmethode,

und zwar auf Extr. Aconiti, Conii und Hyoscyami an und erhielten durch Titration hierbei folgende Alkaloid-Ausbeuten:

	Methode	1.	2.	3.
	Extr.	%	%	%
28—30)	Aconiti	1,279,	1,299,	1,305,
31—33)	Conii	0,635,	0,618,	0,647,
34—36)	Hyoscyami	0,837,	0,837,	0,803.

Während die Extraktion von Extr. Aconiti und Extr. Hyoscyami leicht in einer halben Stunde beendet war, ging sie bei Extr. Conii schwieriger von statten, insofern wir bis zur vollständigen Erschöpfung 1½ bis 2 Stunden bedurften. Wir sehen dies auch durch die niedrigere Zahl der fraktionierten Deplazierung bestätigt. Mit den erhaltenen Zahlen schien uns der Beweis für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens auf die genannten drei Extrakte erbracht.

Nach den bisherigen Erfolgen war es kaum mehr zweifelhaft, dass auch Extractum Strychni in derselben Weise auf den Alkaloid-Gehalt geprüft werden könne; es blieb nur zu entscheiden, ob Äther als Lösungsmittel geeignet sei, nachdem nach verschiedenen Lehrbüchern Strychnin in 1250 Teilen Äther löslich, Brucin dagegen unlöslich sein sollte.

Um auch diese Frage zu beantworten, wurde

- 37) 0,1 Strychnini puri,
 0,1 Brucini „
 mit
 3 ccm Wasser
 fein verrieben mit
 10,0 Ätzkalkpulver
 gemischt und in den Extraktions-Apparat gebracht.

Nach Iständiger Extraktion mit Äther wurde der Auszug abgedampft, mit einigen Tropfen Weingeist und
 10 ccm Wasser
 aufgenommen und titriert.

Wir verbrauchten 7,5 ccm Hundertstel-Normalsäure, was 0,1365 Alkaloid entspricht.

In der Zwischenzeit setzten wir die Extraktion noch eine Stunde lang fort, verfahren wie vorher und verbrauchten jetzt zum Titrieren 3,1 ccm Hundertstel-Normalsäure = 0,0564 Alkaloid, so dass die Gesamtausbeute 0,1929 betrug.

Es war demnach Brucin durchaus nicht unlöslich in Äther und konnte es in amorphem Zustande, in welchem es sich in dem durch Alkalien aufgeschlossenen Extrakte befinden würde, noch weniger sein.

Die neue Untersuchungsmethode musste für die Anwendung auf Extr. Strychni insofern eine Modifikation erfahren, als mit Beibehaltung der bisher benutzten Wassermenge in Anbetracht des hohen Alkaloidgehaltes weniger Extrakt genommen werden durfte und die Extraktion auf die Dauer einer Stunde auszu dehnen war. Die Rosolsäure behielten wir als Indikator bei, verwendeten aber nicht Hundertstel-, sondern Zwanzigstel-Normalsäure, für die Berechnung das Vorhandensein gleicher Mengen (Wittstein) Brucin und Strychnin annehmend, so dass 1 ccm Zwanzigstel-Normalschwefelsäure gleich war 0,0182 g Alkaloid.

Ähnlich wie bei Extr. Belladonnae benutzten wir in den hier folgenden

Versuchen ausser Kalk auch das Ammoniak als Aufschliessungsmittel, deplazierten fraktioniert und setzten ferner eine bestimmte Menge Strychnin und Brucin zu.

Wir gewannen so folgende Werte:

38/39)	1,0 Extr. Strychni, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk,	}	= 18,92 und 18,74 % Alkaloid.
40)	1,0 Extr. Strychni, 3,0 Wasser, 10,0 Ätzkalk		
	wurden 3mal mit kaltem Äther deplaziert und schliesslich im Apparat extrahiert.	}	1. Auszug 15,10 %
			2. „ 2,36 „
			3. „ 0,36 „
			4. „ 0,92 „
			Alkaloid: 18,74 %
41)	1,0 Extr. Strychni, 1,0 Wasser, 2,0 Ammoniak, 15,0 Bimstein.	}	Nach 1stündigem Extrahieren 18,38 %
			Nach einer weiteren Viertelstunde 0,18 „
			Alkaloid: 18,56 %
42)	1,0 Extr. Strychni, 0,1 Strychnini puri, 0,1 Brucini 3,0 Wasser, gtt. 5 Acidi sulfurici diluti wurden verrieben und mit 10,0 Ätzkalk gemischt.	}	= 18,74 % Alkaloid nach Abzug des zugesetzten Brucin u. Strychnin.

Ad 42 wurde durch besonderen Versuch festgestellt, dass 0,1 Brucin und 0,1 Strychnin 10,8 cem Zwanzigstel-Normalschwefelsäure verbrauchen. Da zur Titration des Äther-Auszuges 21,1 cem genannter Säure notwendig waren und die durch den Brucin- und Strychnin-Zusatz bedingte Zahl in Abzug gebracht werden musste, so verblieb ein Säurerest von 10,3 cem = 18,74 Alkaloid.

Die Versuche 38 bis 42 lieferten uns die Beweise, dass sowohl die Kalk- wie die Ammoniak-Methode unter den vorausgeschickten Modifikationen bei Extr. Strychni anwendbar seien. Beobachtet wurde nur, dass bei der Titration die Endreaktion weniger scharf eintrat, wie bei den anderen Extrakten und dass sich das Tüpfeln auf empfindliches Reagenspapier als Kontrolle nebenher bewährte; ferner dass sich während der Extraktion Alkaloidkrystalle in der Ätherlösung ausschieden und dass diese, um sie schliesslich alle zu gewinnen, in Weingeist gelöst werden mussten. Wie schon früher, hatte auch hier die Kalk-Methode vor dem Ammoniak-Verfahren den Vorzug, durch reinere Alkaloidlösungen die Endreaktion beim Titrieren leichter erkennen zu lassen.

Die vorstehenden Erfolge berechtigten zu dem Schlusse, dass der eingeschlagene Weg wohl geeignet sei, den Alkaloidgehalt in den narkotischen Extrakten ziemlich genau zu bestimmen; sie setzten aber auch ein sehr exaktes Arbeiten, vor allem ein vollständiges Aufschliessen des Extraktes voraus. Da durch ein zu rasches Hinzumischen des Kalkes zur Extraktlösung und die dadurch herbeigeführte zu schnelle Wasserentziehung ein Teil Alkaloid hätte un-aufgeschlossen und damit unextrahierbar bleiben können, glaubten wir, trotzdem die Resultate des Kalk- und Ammoniak-Verfahrens übereinstimmten, auch diese Frage noch durch besondere Beweise beantworten zu sollen.

Wir lösten zu diesem Zwecke das betreffende Extrakt in Normal-Ammoniak und vermischten dann mit Kalk, so dass die Alkaloidsalze durch das Ammoniak aufgeschlossen wurden und dem Kalk nur die Mission zufiel, Wasser und Farbstoff aufzunehmen und das aufgeschlossene Alkaloid durch feine Verteilung extraktionsfähig zu machen.

Die folgenden Versuche zeigen, was wir damit erreichten:

- | | | | |
|-----|-------------------------|---|---|
| 43) | 2,0 Aconit-Extrakt, | } | = 1,279 % Alkaloid.
Vergl. Versuche: 28—30. |
| | 2 cem Normal-Ammoniak, | | |
| | 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 44) | 2,0 Belladonna-Extrakt, | } | = 1,156 % Alkaloid.
Vergl. Versuche: 17, 18, 20, 21, 25. |
| | 2 cem Normal-Ammoniak, | | |
| | 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 45) | 2,0 Hyoseyamus-Extrakt, | } | = 0,766 % Alkaloid.
Vergl. Versuche: 34—36. |
| | 2 cem Normal-Ammoniak, | | |
| | 10,0 Ätzkalkpulver, | | |
| 46) | 1,0 Strychnos-Extrakt, | } | = 18,74 % Alkaloid.
Vergl. Versuche: 38—42. |
| | 2 cem Normal-Ammoniak, | | |
| | 10,0 Ätzkalkpulver, | | |

Wie der Vergleich zeigt, erhielten wir dieselben Werte wie vordem, so dass wir annehmen durften, dass die Anwendung von Ammoniak oder Kalk, oder beide gemeinsam sämtliches Alkaloid zur Extraktion geeignet machen. Die kleine Differenz beim Extractum Hyoseyami erklärt sich daraus, dass, als wir nach mehreren Monaten diese die Vorarbeiten abschliessenden Versuche vornahmen, nicht mehr das früher von uns benutzte Präparat am Lager war. Wir hatten leider übersehen, für unsere Untersuchungszwecke eine Probe zurückzubehalten.

Der ganze Entwicklungsgang der im nächsten Kapitel aufzustellenden Methode zur Alkaloidbestimmung in den narkotischen Extrakten spielte sich natürlich nicht so glatt ab, wie wir ihn in Vorstehendem schilderten. Um aber nicht zu viel Raum in Anspruch zu nehmen und den Leser nicht zu ermüden, beschränkten wir uns auf das zum Verständnis Notwendige. Wir glauben darin eher zu viel, wie zu wenig gethan zu haben, und werden uns daher um so mehr gestatten, die Methode in ihrer praktischen Anwendung so kurz wie nur möglich im folgenden Absatz zu behandeln.

II.

Der sich aus vorstehendem Kapitel ergebende Untersuchungsgang kann in vier Perioden eingeteilt werden und zwar:

1. Aufschliessen des Alkaloides,
2. Extrahieren mit Äther,
3. Abdampfen der ätherischen Lösung,
4. Titrieren.

Von den vier Nummern verlangt die dritte die grösste Aufmerksamkeit und demnächst die erste. Wir werden nicht verfehlen, bei der nun folgenden Methode das Verfahren genau zu beschreiben, und glauben, dass zum Gelingen dann nur noch das gewissenhafte Einhalten des von uns vorgezeichneten Weges notwendig ist.

Da das Extractum Strychni eine etwas andere Behandlung erfordert, muss hierfür ein besonderer Untersuchungsgang normiert werden.

a) Untersuchung von *Extractum Aconiti, Belladonnae, Conii, Hyoscyami*
auf den Alkaloid-Gehalt.

- 0,2 Calcariae causticae e marmore
verreibt man mit
- 3,0 Aquae destillatae,
löst darin
- 2,0 Extrakt
und vermischt damit recht sorgfältig
- 10,0 Calcariae causticae e marmore,

die man vorher zu Pulverrieb.

Man bringt die Mischung sofort in einen unten mit Watte verschlossenen Extraktions-Apparat*), setzt ein Dreiröhrensystem auf und fügt in eine Kochflasche ein, welche ungefähr

30,0 Äther
enthält.

Man klemmt nun die Kochflasche des Apparates in einen Halter ein, bringt sie über ein nicht zu heisses Wasserbad und reguliert den Gang der Extraktion dadurch, dass man die Entfernung zwischen dem Wasserbade und der den Äther enthaltenden Kochflasche vermindert oder vermehrt.

Bei *Extractum Aconiti, Belladonnae* und *Hyoscyami* extrahiert man 30, höchstens 45 Minuten, während *Conium-Extrakt* mindestens zwei Stunden beansprucht.

Der Vorsicht wegen extrahiert man mit Äther stets ein zweites Mal, falls durch die erste Extraktion auch bei Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit nicht alles Alkaloid gewonnen worden wäre. Diese zweite Lösung dampft man für sich ab und kontrolliert auf diese Weise den Erfolg der ersten Extraktion.

Die ätherische Alkaloidlösung giesst man in ein nicht zu kleines tariertes Porzellanschälchen, die Kochflasche zwei bis dreimal mit etwas Äthernachspülend, setzt

1 ccm *Aquae destillatae*
zu und verdunstet vorsichtig über dem zur Extraktion benützten Wasserbade bei höchstens 30°, wobei zu vermeiden ist, dass in der Nähe mit Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, überhaupt einer flüchtigen Säure gearbeitet wird.

Noch sicherer fährt man durch Behandlung in verdünnter Luft unter der Glasglocke, wobei man sich in Ermangelung einer Luftpumpe ganz gut eines Wasserstrahlapparates bedienen kann.

Man dampft bis zu einem Gewicht von

- 1,5
ab, setzt, um das Alkaloid zu lösen
- 0,5 ccm *Spiritus diluti*
zu und verdünnt mit
- 10 ccm *Aquae destillatae*.

Nach Hinzufügung von

ggt. 1—2 Rosolsäurelösung (1 : 100 *Spir. dil.*)

ditriert man mit

q. s. Hundertstel-Normalschwefelsäure

und berechnet aus dem Verbräuche die Alkaloidmenge nach folgenden Gleichungen:

*) *Pharm. Centralh.* 1886, S. 273.

1 ccm	}	0,00289 Atropin,
Hundertstel-		0,00289 Hyoscyamin,
Normalsäure =		0,00533 Aconitin,
		0,00127 Coniin.

Wie sich schon aus den Mitteilungen des vorigen Kapitels ergibt, könnte die Methode dahin abgeändert werden,

- 1,0 Extrakt
- in
- 2,0 Normal-Ammoniak
- zu lösen,
- 10,0 Calcariae causticae e marmore pulv.
- unterzumischen und die Mischung wie oben zu behandeln.

Die erstere Methode praktisch angewandt lieferte folgende Resultate:

bei Extractum Belladonnae:

47) 1,170 ‰ Alkaloid,	54) 1,142 ‰ Alkaloid,
48) 1,184 „ „	55) 1,156 „ „
49) 1,163 „ „	56) 1,170 „ „
50) 1,170 „ „	57) 1,184 „ „
51) 1,156 „ „	58) 1,170 „ „
52) 1,142 „ „	59) 1,170 „ „
53) 1,156 „ „	

bei Extractum Aconiti:

60) 1,305 ‰ Alkaloid,	63) 1,252 ‰ Alkaloid,
61) 1,252 „ „	64) 1,279 „ „
62) 1,279 „ „	65) 1,279 „ „

bei Extractum Hyoscyami:

66) 0,780 ‰ Alkaloid,	69) 0,751 ‰ Alkaloid,
67) 0,766 „ „	70) 0,751 „ „
68) 0,766 „ „	71) 0,766 „ „

bei Extractum Conii:

72) 0,609 ‰ Alkaloid,	75) 0,622 ‰ Alkaloid,
73) 0,597 „ „	76) 0,597 „ „
74) 0,622 „ „	77) 0,589 „ „

Die an der Spitze dieses Kapitels stehende Methode hätte damit ihre Feuerprobe bestanden; sehen wir nun, was sie in ihrer Modifikation beim Nachweis von Brucin und Strychnin leistet.

b) Untersuchung von Extractum Strychni auf den Alkaloid-Gehalt.

- 0,2 Calcariae causticae e marmore,
- 1,0 Extracti Strychni
- verreibt man möglichst fein mit einander, setzt
- 3,0 Aquae destillatae
- zu und mischt schliesslich recht gleichmässig
- 10,0 Calcariae causticae e marmore pulv.
- unter.

Genau wie bei der Methode a) extrahiert man die Mischung sofort mit
30,0 Äther

1 $\frac{1}{2}$ bis 1 $\frac{3}{4}$ Stunde lang, kontrolliert durch eine zweite Extraktion
den Erfolg der ersten, bringt die ätherische Alkaloidlösung in ein
nicht zu kleines tariertes Porzellanschälchen, spült die Kochflasche,
um das ausgeschiedene Alkaloid zu lösen, zweimal mit Weingeist
und schliesslich nochmals mit Äther nach, fügt

1 ccm Aquae destillatae

hinzu und verdunstet vorsichtig bei einer Temperatur von höchstens
30° und unter den bei a) angegebenen Kautelen bis zu einem Ge-
wicht von

1,5.

Man setzt nun

0,5 ccm Spiritus diluti

zu, verdünnt mit

10 ccm Aquae destillatae

und titriert nach Hinzufügung von

ggt. 2 Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.)

mit

q. s. Zwanzigstel-Normalschwefelsäure.

Wie schon früher erwähnt, tupft man, da die Endreaktion nicht sehr scharf
eintritt, zur Kontrolle derselben etwas der Flüssigkeit mittels Platindrahtes auf
empfindliches blaues Lackmuspapier und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort,
bis hier Rötung wahrgenommen wird. Man kann hierdurch den Neutralisations-
punkt sehr genau bestimmen.

1 ccm Zwanzigstel-Normalsäure entspricht, was hier wiederholt sein möge,
0,0182 g Alkaloid.

Ganz wie bei den anderen Extrakten könnte die Methode dahin abgeändert
werden, dass man

1,0 Extracti Strychni

mit

3 ccm Normal-Ammoniak

anrührte, dann

10,0 Calcariae causticae e marmore pulv.

zumischte und im übrigen wie oben verführe.

Die Anwendung der ersteren Methode lieferte folgende Resultate:

78)	10,3 ccm H ₂ SO ₄	$\frac{1}{20000}$	= 18,74 % Alkaloid
79)	10,4 „ „	„	= 18,92 „ „
80)	10,3 „ „	„	= 18,74 „ „
81)	10,2 „ „	„	= 18,56 „ „
82)	10,25 „ „	„	= 18,65 „ „

Die beim Strychnos-Extrakt gefundenen Werte sind gleichmässiger, wie wir
sie bei den anderen Extrakten erzielten; aber wir hatten, was wohl zu berück-
sichtigen ist, die zehnfache Menge Alkaloid vor uns.

Im grossen Ganzen dürfen wir, ohne unbescheiden zu sein, sagen, dass die
von uns ausgearbeitete Untersuchungsmethode ihrem Zwecke entspricht und die
Mittel an die Hand liefert, die narkotischen Extrakte auf ihren Wert zu prüfen.

Sie lässt dabei, wie dies nicht anders sein kann, unberührt, ob der Mindergehalt an Alkaloid von einer ungenügenden Bereitungsweise oder von einer Fälschung herrührt, und kommt erst zur Geltung, sobald wir von den in Frage stehenden Präparaten, ähnlich wie beim Opium, einen bestimmten Gehalt an Alkaloid beanspruchen.

Man wird der Methode vorwerfen können, dass sie umständlich und nicht von jedermann ausführbar ist. Wir können dem allerdings nicht widersprechen und gestehen zu, dass derartige Arbeiten nur von geübten Analytikern ausgeführt werden und nicht bei jeder Apotheken-Revision zur Anwendung kommen können. Wenn wir uns aber erinnern, dass die Verhältnisse bei Opium ganz ebenso liegen und dass man andererseits Chemikalien, welche in ihrer therapeutischen Bedeutung sehr oft hinter den Extrakten zurückstehen, mit grosser Peinlichkeit prüft, so wird nur die Sicherheit der Methode in Betracht kommen können.

Nur reine Chemikalien zuzulassen, ist gewiss ein hübsches Ziel, welches sich unsre Pharmakopöen stecken; als ungenügend muss es dagegen bezeichnet werden, wenn sie sich bei den Extrakten mit dem Freisein von Kupfer begnügen und alles andere als selbstverständlich voraussetzen. Die Wissenschaft giebt sicherlich die Mittel an die Hand, die pharmaceutischen Präparate ähnlich wie die chemischen auf die hauptsächlichsten Bestandteile zu untersuchen, wenn auch solche Prüfungen mühevoller sind und mehr Geschicklichkeit erfordern.

In unserem Bestreben, die pharmaceutischen Präparate in Bezug auf Kontrolle auf eine ähnliche Stufe wie die Chemikalien zu bringen, rechnen wir auf die Unterstützung und Zustimmung aller Apotheker.

Dezember 1886.

Zur Prüfung der Extrakte.*)

Eine ganze Reihe von Vegetabilien sind heute noch eine terra incognita in sofern, als wir nicht instande sind, die wirksamen Bestandteile, selbst wenn wir sie kennen, mit Leichtigkeit daraus herzustellen. Für alle diese Fälle bilden die Extrakte das nächstliegende Auskunftsmittel und gehören zum Teil zu den unentbehrlichen Arzneiformen.

Obschon der Verbrauch der Extrakte im Vergleich zu früheren Zeiten gering genannt und der Rückgang hauptsächlich der Vereinfachung der Therapie zugeschrieben werden muss, ist doch auch nicht zu verkennen, dass die Art der Herstellung lange Zeit eine ungenügende war und dass man erst neuerdings bemüht ist, das verlorene Feld durch rationellere Bereitung wieder zu gewinnen.

Wir wollen nicht einzeln aufzählen, inwiefern gesündigt wurde und es teilweise noch wird, wir wollen auch nicht die Gefahr verkennen, welche der Handel mit derartigen Präparaten in sich birgt; aber wir stehen auch nicht an, offen auszusprechen, dass die Herstellung der Extrakte ohne Vacuum-Apparat nicht mit dem übrigen allgemeinen Streben der Pharmacie, nur Bestes zu leisten, harmoniert.

Eines besonderen Beweises, dass die im Vacuum gewonnenen Präparate jene auf dem Dampfapparat erzeugten tief in den Schatten stellen, bedarf es nicht, da wir einer allseitig anerkannten Thatsache gegenüberstehen. Da aber die Vacuum-

*) Mitgeteilt Archiv der Pharmacie. 1887, S. 60.

Extrakte, wie wir sie kurz nennen wollen, nur in grösserem Massstabe hergestellt werden können und dadurch berufen sind, einen Handelsartikel zu bilden, so ist damit auch die Notwendigkeit gegeben, Methoden zur Prüfung zu schaffen.

Die Aufgabe, Extrakte zu analysieren, ist bekanntlich eine sehr schwierige und es steht kaum zu erwarten, dass das Ziel jemals vollkommen erreicht wird; wir halten es nichtsdestoweniger für verdienstlich, wenn zum mindesten ein Anfang gemacht wird, und glauben, dass eine neue Auflage der Pharmacopöe sich nicht mehr wird begnügen dürfen, die trübe oder klare Löslichkeit als ausschliessliches Kriterium aufzustellen.

Herr Dr. Schweissinger, welcher sich vielfach mit Untersuchung von Extrakten abgegeben und sich das Verdienst der Anregung erworben hat, machte uns gelegentlich eines mündlichen Austausches den Vorschlag, die Aschenbestimmung zu versuchen. Wir gingen sehr gern darauf ein und sogar noch um einige Schritte weiter, indem wir zugleich den Gehalt an Kalium-Karbonat, ferner die Menge des im Extrakt enthaltenen Wassers und das spez. Gewicht feststellten.

Natürlich konnte auf diese Weise nicht die organische Zusammensetzung bemessen oder beurteilt werden, ob das fragliche Extrakt mit den der Neuzeit zu Gebote stehenden technischen Hilfsmitteln und mit der nötigen Sorgfalt gewonnen sei, vielmehr richtete sich die Spitze in erster Linie gegen die Eventualität der Fälschung.

Die von uns eingehaltene Methode war folgende:

a) Zur Bestimmung des spez. Gewichtes lösten wir 1 Teil Extrakt in 2 Teilen Wasser, brachten die Flüssigkeit, event. mit Bodensatz, in ein Piknometer und wogen.

b) Das Gewicht des Trockenrückstandes und zugleich des Wassergehaltes gewannen wir dadurch, dass wir 3,0 Extrakt 3 Stunden bei 100° trockneten und den Prozess dadurch förderten, dass wir die sich oben bildende Haut öfters, aber mit Vermeidung eines Materialverlustes, mittelst Platindrahtes zerstörten. Das Gewicht des Trockenrückstandes vom ursprünglichen Gewichte subtrahiert ergab den Wassergehalt.

c) Die Asche wurde durch langsames Verbrennen gewonnen und auf 100 Extrakt berechnet.

d) Die gewonnene Asche behandelten wir mit Wasser, filtrierten und titrierten das Filtrat mit Normalsäure, aus dem Verbrauch der letzteren Kalium-Karbonat auf 100 Extrakt berechnend. Natronsalze waren, wie verschiedene Versuche zeigten, nur spurenweise vorhanden, weshalb wir sie übergehen zu dürfen glaubten.

Wir erhielten auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte:

	Spez. Gew. bei 20°.	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal.-Karbonat aus 100 Extr.
Extr. Absinthii	1,1263	22,40	18,63	8,05
.. Aconiti	1,1129	29,75	2,60	1,38
.. Aloës	—	4,23	2,50	0,34
.. Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
.. Calami	1,1153	22,25	6,56	0,92

	Spez. Gew. bei 20°.	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal-Karbonat aus 100 Extr.
Extr. CannabisIndic.	—	5,93	0,26	Spuren
„ Cardui bened.	1,1286	25,50	19,16	5,75
„ Cascariillae	1,1094	31,00	19,06	3,98
„ Centaurii	1,1273	24,80	10,20	3,45
„ Chelidonii	1,1254	21,60	19,56	13,11
„ Chinae aquos.	1,0958	26,43	7,06	2,30
„ „ spirit.	—	7,23	2,26	0,57
„ Colocyntid.	—	2,56	16,26	9,31
„ Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Cubeborum	—	7,10	0,16	Spuren
„ Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Dulcamarae	1,1173	29,50	13,10	2,76
„ Ferri pomat.	1,1292	20,06	11,60	1,03
„ Filicis	—	1,90	0,26	Nicht nachweisbar
„ Gentianae	1,1162	20,25	2,23	0,93
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
„ Helenii	1,1159	28,50	7,26	2,99
„ Hyosecyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Lactuae viros.	1,1144	24,40	23,20	10,12
„ Liquiritiae rad	1,1087	26,06	9,60	0,72
„ Malti spiss.	1,1172	19,06	1,23	0,23
„ Millefolii	1,1281	23,75	18,90	6,55
„ Opii	—	10,06	6,53	0,23
„ Quassiae	—	5,40	23,20	4,37
„ Rhei	—	7,73	4,43	2,30
„ Sabiniae	1,1030	15,40	2,63	1,26
„ Scillae	1,1064	18,50	0,70	0,23
„ Secalis cornuti	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Strychni spir.	—	2,70	3,26	0,92
„ Taraxaci	1,1372	18,23	12,93	4,71
„ Trifolii fibr.	1,1220	16,63	11,26	8,28
„ Valerianae	1,1124	17,10	4,93	2,76

Vergleichen wir die vorstehenden Resultate, so finden wir bei den Werten des spez. Gewichtes einen Spielraum von 1,1030 (Extr. Sabiniae) bis 1,1372 (Extr. Taraxaci), vielleicht genügend, um die Identität, nicht aber eine Fälschung zu beweisen.

Der Wasser- und hiermit korrespondierend der Trocken-Gehalt dürfte stets ein schwankender sein, da man den Abdampfprozess nicht so sicher beherrscht, um für einen bestimmten Wassergehalt garantieren zu können. Immerhin sind die Unterschiede unter den wässrigen und spirituösen Extrakten (von den mit

Ather und Atherweingeist bereitet abgesehen) recht erhebliche und schwanken zwischen 10,10 % (Extr. Conii) und 31,00 % (Extr. Cascariillae).

Ganz gewaltig differierten die Werte der Asche unter sich und bieten einen Spielraum von 0,16 % (Extr. Cubebar.) bis 23,20 % (Extr. Lactuc. vir. und Quassiae) oder, wenn wir nur die wässerigen mit den mit verdünntem Weingeist bereiteten Extrakten vergleichen, von 0,70 % (Extr. Scillae) bis 23,20 %.

Ähnlich wie bei der Asche liegt es mit ihrem Gehalt an kohlenstoffsaurem Kalium. Beide stehen in so verschiedenen Verhältnissen zu einander und gruppieren sich oft so charakteristisch, dass sie vorerst Beachtung verdienen.

Denken wir uns den Fall, dass, wie ihn Herr Dr. Schweissinger im Pharm. Kreisverein in Dresden im November 1886 vortrug, Extr. Digitalis mit seinem Gewicht Extr. Graminis gefälscht ist, und ziehen wir in diesem Sinne noch mehrere wichtige Extrakte zum Vergleich heran, so würden folgende Werte entstehen:

	Spez. Gew.	Proz. Wasser	Proz. Asche	Proz. Kal.-Karbon.
Extract. Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1261	25,40	8,50	4,60
Extract. Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1274	26,84	9,50	5,06
Extract. Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1268	18,50	12,53	8,22
Extract. Hyoscyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1278	23,30	13,50	6,67
Extract. Secalis cornut.	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1223	22,30	8,05	3,27

Wir sehen an den Durchschnitten, dass der Wassergehalt und das spez. Gewicht vollständig im Stiche lassen, während Asche und Kalium-Karbonat wohl geeignet sind, die Qualität eines Extraktes zu beurteilen.

Da die hier gemachten Analysen sich nur auf die augenblicklich am Lager befindlichen Extrakte erstrecken konnten, so macht es sich notwendig, auch alle in der Folge hier hergestellten Extrakte in gleicher Weise zu untersuchen, damit wir Durchschnittswerte erhalten. Dann erst wird es sich zeigen, ob wir auf dem eingeschlagenen Wege etwas zu erreichen vermögen.

Die quantitative Bestimmung des ätherischen Öles in den hundertfachen Essenzen.

Wie die Empirik überhaupt eine grosse Rolle in der galenischen Pharmacie spielt, so kennt man auch in den destillierten aromatischen Wässern nicht den

Gehalt an ätherischem Öl, obgleich derselbe je nach Qualität des verwandten Vegetabils nicht unbedeutend schwankt. Dieselbe Ungleichheit machte sich natürlich bei unsern hundertfachen Essenzen fühlbar, und wir waren bisher nicht in der Lage, die Stärke einer Essenz anders als durch Geruch und Geschmack in der Verdünnung zu beurteilen.

Die Jodadditionsmethode von Hübl, welche seit einem Jahre für fette Öle und Fette von uns angewandt und neuerdings von Bareuthin*) für ätherische Öle empfohlen wird, liefert die Mittel an die Hand, in der spirituösen Lösung eines ätherischen Öles die Ölmenge zu bestimmen. Wir waren bei Redaktion dieser Schrift nur zum Teil mit unserer diesbezüglichen Arbeit fertig und müssen uns daher auf diese vorläufige Notiz beschränken; wir hoffen aber, bald in extenso darüber berichten zu können.

Der Nutzen einer solchen quantitativen Kontrolle wird natürlich sein, dass die Präparate stets gleichmässig ausfallen müssen, bez. gestellt werden können.

Lanolin und Lanolin-Salben.

Wir verarbeiten ausschliesslich das von Jaffé & Darmstädter hergestellte Liebreich'sche Lanolin und können mit Anerkennung hervorheben, dass das Fabrikat im Laufe des letzten Jahres sehr an Qualität gewonnen hat.

Während wir früher für 1,0 zur Neutralisation der freien Säure 1,4 ccm Zehntel-Normalkalilauge verbrauchten, beanspruchten spätere Sendungen 0,23 ccm und die letzten sogar nur 0,15 und 0,10 ccm. Desgleichen ist die Asche von 0,44 % auf 0,05 und 0,04 % gesunken, Ammoniak konnte im Liebreich'schen Lanolin niemals nachgewiesen werden.

Die chemischen Eigenschaften waren also vollkommen befriedigend und sicher kein Hindernis für die Einführung; dagegen erregte der Geruch des Präparates zuweilen Anstoss und liess seine Verwendung, wenigstens bei empfindlichen Patienten, bedenklich erscheinen. Wie aber stets die Leistung durch die Anforderung reguliert wird, so haben die Herren J. & D. in neuester Zeit auch diesen Stein des Anstosses beseitigt mit Gewinnung eines absolut geruchlosen Präparates.

Ohne die technischen Leistungen der genannten Firma unterschätzen zu wollen, müssen wir doch noch einen Wunsch aussprechen dahingehend, dass die gelbliche Farbe den Weg des Geruches gehen möge. Wir sind überzeugt, dass die Herren Fabrikanten diesem ihnen bekannten Ziel mit ganzem Eifer nachstreben, und dürfen vielleicht hoffen, die Frucht ihrer Bemühungen bald kennen zu lernen.

Die mehrfach ausgesprochene Vermutung, das Lanolin könne die Keime der sibirischen Pest, des Milzbrandes etc. in sich bergen, können wir nicht teilen, nachdem die Fabrikation, soweit sie uns bekannt ist, diese Keime unfehlbar zerstören muss.

Die in unserm letzten Geschäftsbericht erwähnte Prüfung der Lanolinsalben auf ihre Haltbarkeit setzten wir im verflossenen Jahr fort. In folgender Zusammenstellung erlauben wir uns die erzielten Resultate wiederzugeben:

*) Archiv der Pharmacie. 1886, S. 848.

Lanolinsalben	Verbrauch an Zehntel-Normalkalilauge in cem pro 1,0 Salbe.				
	9. Dez. 1885	8. Jan. 1886	30. Jan. 1886	30. April 1886	31. Juli 1886
Lanoliment. Cerussae	0,96	0,96	0,96	0,70	0,45
„ diachylon	2,90	3,10	4,15	3,60	4,85
„ Hydrarg. alb.	1,40	1,40	1,40	0,80	0,70
„ „ ciner.	0,66	0,66	0,66	0,66	0,95
„ „ rubr.	0,80	0,80	0,63	zersetzt	—
„ Kalii jodat. 25 %	0,83	0,80	0,80	0,20	zersetzt
„ „ „ 10 %					
+ 0,5 % Natr. subsulf.	1,10	1,10	1,10	0,66	zersetzt
Lanoliment. Plumbi	1,80	1,80	1,93	2,10	2,60
„ „ + 8 %					
„ Glycerin	1,80	1,80	2,20	2,50	2,80
„ Tartari stibiati	1,55	1,55	1,55	1,55	1,40
„ Zinci	0,95	0,80	0,80	0,45	1,30

Als einen ausgezeichneten Erfolg müssen wir die Haltbarkeit der grauen Salbe bezeichnen. Wenn man bedenkt, dass Lanolin Wasser enthält und dass beim Verreiben des Quecksilbers noch eine Menge Luft in feinverteilter Zustand zugeführt wird, so sind die Bedingungen für Ranzigwerden im Überfluss vorhanden und es kommt die geringe Menge von freier Säure, welche sich nach 7—8 Monaten gebildet hat, kaum in Betracht. Als Gegensatz möge erwähnt sein, dass eine mit Fett bereitete graue Salbe nach 9 Monaten 1,15 cem $\frac{1}{1000}$ K H O verbrauchte.

Ein ähnlich günstiges Resultat zeigt die sehr empfindliche Hebra'sche Salbe, wenn wir die Ziffern damit vergleichen, welche unser vorjähriger Geschäftsbericht für das officinelle Ungt. diachylon angiebt. Dort brauchte 1,0 der frisch bereiteten Salbe 5,20 und nach 9 Monaten 13,60 cem Zehntel-Lauge.

Ganz in demselben Verhältnis zeigten auch die andern mit Lanolin bereiteten Salben eine zufriedenstellende, durchgehends aber eine bessere Haltbarkeit wie die Fettsalben.

Ein Zusatz von Fett zu den Lanolinsalben hat sich als praktisch erwiesen und kann mit 20 % als entsprechend beziffert werden. Die etwas zähe Beschaffenheit des Lanolin leistet dem Einreiben zu viel Widerstand und wird durch Fett oder Talg korrigiert. Weniger wie 20 % zu nehmen, ist nach den hier in reichem Masse gesammelten Erfahrungen nicht zu empfehlen.

Mel.

Bei der Untersuchung des Honigs wurde, wie im Jahre vorher, nach den Angaben von Dr. W. Lentz*) verfahren und die Zuverlässigkeit der angegebenen Zahlen aufs Neue bestätigt gefunden.

*) Repert. f. analyt. Chemie 4, 371 und Helfenberger Geschäftsbericht, April 1886.

Ein verfälschter Honig ist im Laufe des letzten Jahres nicht zur Beobachtung gekommen, wohl aber liess die Qualität der angebotenen Ware, nachdem Gährung ihren Einfluss geübt hatte, öfter zu wünschen übrig.

Es kamen 20 Posten deutschen und 4 Posten amerikanischen Rohhonigs zur Untersuchung, ausserdem die Depurate von beiden Sorten.

Das spez. Gewicht einer Lösung von 1 Teil Honig in 2 Teilen destillierten Wassers schwankte bei deutscher Ware zwischen 1,110 und 1,1210 und bei amerikanischer zwischen 1,1117 und 1,1145.

Das optische Verhalten war bei beiden Marken das gleiche und betrug die geringste Linksdrehung, welche beobachtet wurde, $6^{\circ} 2'$, die stärkste $8^{\circ} 8'$.

Der Gehalt an freier Säure war naturgemäss sehr verschieden und korrespondierte meistens mit dem Grad der Gährung, in welcher sich der Honig befand; ein Unterschied zwischen amerikanischem und deutschem Roh-Produkt existierte auch in diesem Punkt nicht. Zum Titrieren verbrauchten wir auf 10 g Honig 1,9—4,2 cem $\frac{1}{10000}$ KHO. Die Depurate enthielten ebenfalls noch Spuren von Säure, wie dies nicht anders sein kann, entsprachen sonst aber allen Anforderungen, welche man an eine Ia Ware stellen darf.

Oleum Cacao.

Wie die meisten Fette ist auch das Cacaoöl nie ganz frei von Säure und beansprucht 0,06—0,25 cem Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation pro 1 g. Um ein Urteil über die Haltbarkeit, welche man allgemein für eine charakteristische Eigenschaft dieses Körpers hält, zu gewinnen, nahmen wir die Säuremessung bei 3 Sorten frischen Cacaoöles vor, stellten die Öle in mit Pergamentpapier zugedrehten Gläsern zurück und wiederholten die Messungen nach 3 und 6 Monaten.

Wir erhielten auf diese Weise folgende Zahlen:

1,0 Oleum Cacao	Zehntel-Normalkalilauge in cem		
	frisch	nach 3 Monaten	nach 6 Monaten
I	0,06	0,15	0,22
II	0,16	0,30	0,38
III	0,12	0,20	0,30

Es scheint demnach, dass das Cacaoöl dem Ranzigwerden keinen grösseren Widerstand entgegensetzt, wie andere Fette, und dass die Säurebildung ganz gleichmässig fortschreitet.

Oleum Nucistae.

Das ausgepresste Muskatnussöl des Handels zeigt so grosse Verschiedenheit in seiner Beschaffenheit, dass es geboten schien, nach einer Prüfungsmethode zu suchen, welche befriedigendere Resultate, als sie nach den Angaben der Pharmakopöe zu erhalten sind, ergibt.

Als geeignet, weil auf wissenschaftlicher Grundlage beruhend, erschien das von Hübl auf Wachs angewandte Titrationsverfahren; um aber vor allen Dingen

ein Normalöl zu erhalten, extrahierten wir 1 kg bester Muskatnüsse mit Äther, destillierten letzteren ab und erhielten als Rückstand ein Präparat, welches dem äusseren Anschein nach die im Handel befindlichen Marken bei Weitem übertraf.

5,0 davon lösten wir durch Erwärmen in 150 ccm Alkohol, digerierten $\frac{1}{4}$ Stunde mit gereinigter trockner Knochenkohle, filtrierten unter Nachwaschen des Filters mit Alkohol und brachten das Filtrat auf 250 ccm.

Hiervon wurden 50 ccm, entsprechend 1,0 Öl, nach Hübl mit alkoholischer Kalilauge verseift und schliesslich mit Normalsäure zurücktitriert.

Auf diese Weise machten wir mit dem selbstbereiteten Öl 5 Versuche, die wir mit a bis e, und 3 dergleichen mit Ölen bestrenommierter Firmen, welche wir mit I, II, III bezeichnen werden. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Werte.

	Säurezahl	Ätherzahl	Verseifungszahl	Vorhältniszahl	Schmelzpunkt	Spez. Gew.	Löslichkeit in heissem Alkohol
a	22,4	134,4	156,8	6,0	51°	0,996	1 : 15
b	22,4	137,2	159,6	6,12			
c	22,4	131,6	154,0	5,87			
d	22,4	134,4	156,8	6,0			
e	22,4	134,4	156,8	6			
I	39,2	112,0	151,2	2,85	42°	0,945	1 : 12
II	33,6	106,4	140,0	3,16	45°	0,957	1 : 12
III	44,8	89,6	134,4	2,0	48°	0,966	1 : 10

Die Unterschiede zwischen dem selbstbereiteten und käuflichen Öl sind ganz bedeutende; doch weist schon Hager in seinem Handbuch II S. 486 darauf hin, dass das spez. Gewicht eines selbstbereiteten Öles höher wie das der Handelsware liege und dass es nicht unwahrscheinlich sei, „dass man im Vaterlande des Muskatnussbaumes beim Auspressen der Früchte noch irgend einen Zusatz eines anderen weicheren Fettes macht.“

Die Forderung der Pharmakopöe, dass das Filtrat der erkalteten spirituösen Lösung (1 : 10) auf Zusatz von Ammoniak keine rote Farbe annehmen und durch Ferrichlorid nur schmutzig braun gefärbt werden dürfe, hat sich bei uns als ungerechtfertigt erwiesen, da sowohl das selbstgefertigte als auch die gekauften dem äusseren Anschein nach guten Öle stark rotgelbe bez. grünbraune Färbungen ergaben.

Enthält Oleum Hyoscyami wirksame Bestandteile?

Der Grund, dass man in der modernen Medizin über die Wirksamkeit besagten Präparates Zweifel hegt, mag zumeist darin liegen, dass wir hier eine der ältesten und gewiss nicht der rationellsten Arzneiformen vor uns haben. Vor ungefähr 5 Jahren wurde zwar von einer angeblichen Vergiftung durch Oleum Hyoscyami berichtet (wo? ist uns nicht mehr erinnerlich) und damit eigentlich ein Gehalt des Öles an narkotischen Stoffen dokumentiert; da jene Notiz aber einfach das Faktum ohne alle Nebenumstände enthielt, so schien uns eine quan-

titative Bestimmung des Hyoscyamins im Öl eine ebenso interessante wie dankbare Aufgabe.

Wir wandten hierzu das von uns für die Alkaloidbestimmung bei den narkotischen Extrakten aufgestellte Verfahren*) an und wählten als Untersuchungsobjekt das seit mehreren Jahren von uns in den Handel gebrachte *Oleum Hyoscyami duplex* aus.

500,0 *Olei Hyoscyami duplcis*
schüttelten wir 4mal mit je

200,0 *Spiritus*,

gtt. 4 *Acidi sulfurici diluti*

aus, dampften die filtrierten Ausschüttelungen in tariierter Schale bei sehr gelinder Wärme (50—60°) bis auf

10,0 ab, brachten den Rückstand mit

50 *ccm Aquae*

in einen Glaszylinder, schüttelten kräftig durch, liessen einige Augenblicke absitzen und filtrierten durch genässtes Filter. Den im Cylinder verbliebenen Rückstand behandelten wir in der gleichen Weise mit

50 *ccm Aquae*.

Die vereinigten, sauer reagierenden Filtrate verdunsteten wir ebenfalls bei gelinder Wärme (50—60°), verrieben damit

0,2 *Calcariae causticae e marmore*,
fügten nach einigen Minuten noch

15,0 *Calcariae causticae e marmore pulv.*

hinzu, brachten, ganz wie wir es in der oben angezogenen Arbeit beschrieben, das gut gemischte Pulver in den Apparat und extrahierten mit Äther.

Den Ätherauszug versetzten wir mit

1 *ccm Aquae*,

dampften bei einer Temperatur, welche 30° nicht überstieg, sehr vorsichtig bis auf ein Gewicht von

1,5 ein, setzten zunächst

0,5 *ccm Spiritus diluti*

und dann

10,0 *ccm Aquae*

hinzu.

Nach Hinzufügen von

gtt. 1 *Rosolsäurelösung* (1 : 100 *Spir. dil.*)

titrierten wir und verbrauchten

3,5 *ccm Hundertstel-Normalschwefelsäure*.

Da 1 *ccm Hundertstel-Säure* gleich ist 0,00289 *Hyoscyamin*, so ergibt sich für 500,0 *Oleum Hyoscyami duplex*

0,010115 *Hyoscyamin*.

500,0 *Ol. Hyosc. dupl.* entsprechen 100,0 *Herb. sicc.*

500,0 trockenes Kraut (= 2500,0 frisch) geben 100 Extrakt.

*) Seite 13 und *Pharm. Centralh.* 1887, Nr. 3.

Obige Ausbeute an Hyoscyamin mit 5 multipliziert wäre daher der prozentische Hyoscyamin-Gehalt des Extraktes:

$$0,010115 \times 5 = 0,050575 \text{ pro } 100,0 \text{ Extr.}$$

Wie wir früher sahen, enthält aber das Extrakt 0,75 % im Minimum, so dass demnach das Öl nur ca. den 15. Teil des im Kraut enthaltenen Hyoscyamin gelöst hatte.

In einem zweiten Versuch konstatierten wir durch die Identitätsreaktionen, dass wir thatsächlich Hyoscyamin vor uns hatten.

Der Beweis für die Wirksamkeit des Oleum Hyoscyami dürfte damit wohl erbracht sein; ferner dürfen wir unsere schon früher ausgesprochene Ansicht bestätigt finden, dass der Schwerpunkt bei diesem Präparat nicht in der grünen Farbe, sondern in der Verwendung guter Materialien und in einer rationellen Bereitungsweise liegt.

Die Lösung der letzteren Frage gedenken wir zum Gegenstand einer weiteren Studie zu machen und hoffen, bald über die Resultate derselben berichten zu können.

November 1886.

Verbessertes Verfahren für die Herstellung von Oleum Hyoscyami.

Wir hatten durch Versuche festgestellt, dass sich verschiedene reine Alkaloide, bei gelindem Erwärmen leicht in Öl lösten und dass dies bei den Salzen nicht oder vielleicht nur spurenweise der Fall war. Wir mussten daraus schliessen, dass das Öl das im Bilsenkraut als Salz enthaltene Alkaloid nicht aufnehmen könne, wohl aber dann, wenn vorher eine Zersetzung des Alkaloidsalzes vorgenommen würde.

Wir stellten zu dem Zweck vor allem fest, wie viel Ammoniak nötig war, um 100 g Pulv. herb. Hyoscyami gross., welche wir eine Stunde vorher in Wasser suspendiert hatten, zu neutralisieren, und fanden 0,20 g hierzu hinreichend.

Wir vermischten nun

- a) 20,0 Liquoris Ammonii caustici,
750,0 Spiritus,

benetzten damit

- 1000,0 Herbae Hyoscyami gr. m. pulv.,

drückten das feuchte Pulver in eine Porzellanbüchse fest ein, verbanden dieselbe mit Pergamentpapier und liessen 12 Stunden stehen.

In einer grösseren Porzellanschale übergossen wir dann dieses Pulver mit

- 5000,0 Olei Olivarum Provinc.,

rührten gut durch und erhitzen unter zeitweiligem Rühren 2 Stunden lang im Dampfbad bei einer Temperatur von 90—95°.

Wir pressten dann aus und filtrierten.

- b) Wir arbeiteten in denselben Verhältnissen wie bei a, digerierten aber die Masse 10 Stunden lang in einer Temperatur von nur 50—60°, pressten dann aus und filtrierten.

Die Einwirkung der Temperatur durch 2 Versuche zu studieren sahen wir uns veranlasst, nachdem wir die Leichtzersetzlichkeit der Alkaloide durch höhere Temperatur bei der Untersuchung der narkotischen Extrakte kennen gelernt hatten.

Die gewonnenen Öle untersuchten wir nach der im vorigen Artikel angegebenen Methode und bekamen folgende Zahlen:

- a) 500,0 Olei Hyoseyami dupl. enthält 0,01936 Hyoseyamin,
 b) 500,0 „ „ „ „ 0,02774 „

Durch das mit Ammoniak bewirkte Aufschliessen des Hyoseyaminsalzes in Kraut und vorsichtige Anwendung der Temperatur enthält b fast dreimal so viel Hyoseyamin wie das Oleum Hyoseyami duplex, welches nach der Methode der Pharmakopöe bereitet wurde und laut vorigen Artikels eine Ausbeute von nur 0,010115 Hyoseyamin pro 500,0 Oleum duplex gab.

Wir gestatten uns nun, die neue Methode b hierdurch zu empfehlen und betonen als einen ihrer weiteren Vorzüge, dass man durch die Ammoniak-Neutralisation das Feuer des Chlorophyllgrün ganz eminent erhöht und dementsprechend ein lebhaft grünes Öl erhält.

Oleum Olivarum Provinciale et viride.

Der Verbesserung der Prüfungsmethoden für Olivenöle schenken wir auch im vergangenen Jahre alle Aufmerksamkeit und unterzogen alle in der Litteratur auftauchenden, dahin zielenden Vorschläge einer Kontrolle, ohne dass wir aber eine bessere als die von Hübl angegebene, von uns seit 1½ Jahren benutzte und bewährt befundene Jodadditionsmethode hätten finden können. Wir erlauben uns, über unsere in dieser Richtung gepflogene Thätigkeit in Nachstehendem zu referieren.

Audoynaud*) will binnen 15—20 Minuten fünf- und mehrprozentige Verfälschungen des Olivenöles sicher nachweisen dadurch, dass er 2 cem des Öles mit 0,10 zu Pulver geriebenem Kaliumbichromat versetzt, einige Augenblicke schüttelt, bis zum Volumen von 4 cem ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure hinzufügt und von neuem schüttelt. Die rotbraun gewordene Mischung überlässt er zwei Minuten der Ruhe, setzt bis zum Gesamtvolumen von 5 cem Ather zu und wiederholt das Schütteln. Nach einigen Minuten, nachdem die Flüssigkeit eine grünliche Färbung angenommen und sich in zwei Schichten getrennt hat, findet lebhaftes Aufbrausen statt, salpetrige Dämpfe entwickeln sich und das Öl kommt mit charakteristischer Färbung an die Oberfläche. Reines Olivenöl soll eine grüne Färbung zeigen, während dieselbe bei Gegenwart von 5% Arachisöl, Sesamöl, Baumwollsamens- oder Mohnöl ins Gelbgrüne bis Gelbe, selbst Rotgelbe übergeht. Um diese Farben besser beobachten zu können, soll man etwas Wasser zusetzen. Die Färbungen sollen einige Stunden anhalten.

Ogleich wir keine Freunde von all den Reaktionen sind, welche sich auf Farbnuancen stützen und in der Regel den Reagierenden in Zweifel darüber lassen, ob er sein Objekt z. B. als „gelbgrün“ oder „grüngelb“ ansprechen darf, so verfahren wir doch genau nach Angabe und erzielen mit reinen Ölen und mit Ölmischungen Färbungen, welche wir nach bestem Wissen und Gewissen kolorimetrisch nachstehend bezeichnen:

*) Rundschau 1885, Nr. 48 durch chem. Ztg.

A. Reine Öle.

Oleum Olivar. Prov. Nr. 00 . . .	blassgrün,
„ „ „ „ 0 . . .	blass gelblich grün,
„ „ viride	grünlich gelb,
„ Arachis	gelbgrün,
„ Gossypii	gelbbraun,
„ Helianthi	dunkelgelb,
„ Papaveris	dunkel gelbbraun,
„ Sesami	gelbbraun,
„ Raparum	schmutziggelb,
„ Ricini	blassbraun.
„ Jugland. nuc.	gelbbraun.

B. Mischungen von Provenceröl mit 25 % nachbezeichneter Öle.

Oleum Arachis	blass gelbgrün,
„ Gossypii	blassgelb,
„ Helianthi	desgl.
„ Jugland.	gelb,
„ Papaveris	bräunlich gelb,
„ Sesami	gelb,
„ Raparum	dunkelgelb,
„ Ricini	blassgelb.

Nachdem wir zumeist in Verlegenheit waren, für die gegebene Nuance den richtigen Ausdruck wenigstens annähernd zu finden, verstehen wir nicht, wie sich der Verfasser bei nur 5 % Zusätzen (wir hatten 25 % beigemischt) mit seinem Farbensinn hat abfinden können. Wir halten die Methode zur Prüfung von Ölmischungen für unbrauchbar und können ihr höchstens eine Stelle unter den Identitätsreaktionen einräumen.

Ein anderes Verfahren von Bechi*) richtet sich nur gegen die Verfälschungen des Olivenöles durch Baumwollsesamenöl. Man hat dazu folgende 2 Reagentien nötig:

- I. 1,0 Argenti nitrici
gelöst in
200,0 ccm Alcoholis,
40,0 ccm Ätheris.

Die Lösung wird filtriert und soll schwach sauer reagieren.

- II. Reiner Amylalkohol vermischt mit 15 % Rüböl,
und verfährt in nachstehender Weise:
10 ccm des zu untersuchenden Öles,
1 ccm Reagens I,
12 ccm „ II

mischt man in einem Kälbehen und erwärmt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Dampfbad. Tritt eine dunkle Färbung ein, so ist Baumwollsesamenöl gegenwärtig, im Zweifelfall macht man Gegenprobe mit 8 ccm reinen Olivenöles und 2 ccm Baumwollsesamenöles.

Es wurden hier immer je 2 Proben, die eine mit reinem, die andere mit 20 % Baumwollsesamenöl versetzt, neben einander behandelt; doch trat die ange-

*) Pharm. Zeit. 1886, Nr. 62.

gebene Reaktion stets sehr langsam und undeutlich ein. Wesentlich bessere Resultate wurden erzielt, als man von der Silberlösung 3 anstatt 1 cem nahm und die Mischung im kochend heissen Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzte.

Auf diese letztere Weise kann man eine Beimischung von 10 % Baumwollsesamenöl noch sicher erkennen, erreicht dies aber viel schneller und mit derselben Sicherheit durch Mischen gleicher Volumina Öl und Salpetersäure von 1400 spez. Gewicht.

Ist Baumwollsesamenöl vorhanden, so tritt nach kurzer Zeit Braunrotfärbung ein.

Alle derartige Methoden können nur ein sekundäres Interesse beanspruchen, nachdem man bei der Hübl'schen Jodadditionsmethode mit bestimmten Werten zu rechnen imstande ist.

Wir führten nach der letzteren im verflossenen Jahr über 80 Titrationen aus und erhielten dabei Zahlen, welche sich stets innerhalb der von Hübl angegebenen Grenzen bewegten, so dass wir mit den nebenbei von uns gemachten Elaidinproben eigentlich etwas Überflüssiges vollbrachten.

Eine uns von befreundeter Seite zur Untersuchung zugesandte Probe Oleum Hyoscyami zeigte nach Hübl die Jodzahl 93,4 und durfte als mit Arachisöl verfälscht angesprochen werden.

Fassen wir unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete zusammen, so dürfen wir der Hübl'schen Methode den Vorzug vor allen anderen geben und sie als massgebend bezeichnen. Zur Ergänzung sei dann noch die Elaidin- und die Salpetersäure-Probe empfohlen.

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

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

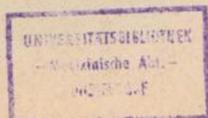
Die damals erbrachten Beweise berechtigten uns zur Behauptung, dass es die Pharmakopée mit dem „saepius conquasse“ dem Analytiker bedingungslos in die Hand gebe, seinem Opium 3 % mehr oder weniger Morphin zuzuerkennen.

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

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

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

Vortrag von E. Dieterich auf der 59. Naturforscher-Versammlung in Berlin (Pharm. Centrall. 1886, Nr. 41).



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

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

Nebestehende Tabelle enthält die Resultate unserer Arbeit.

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

Es lässt sich diese Behauptung durch folgende These begründen:

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

Beweis:

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

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

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

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

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

September 1886.

Beitrag zur Opium-Prüfung.*)

Ein Thema, welches von den berufensten Kräften und in der eingehendsten Weise abgehandelt worden ist, wiederholt kritisch zu berechnen, muss als ein

*) Pharm. Centralh. 1883, Nr. 16—19.

**) Mitgeteilt Pharm. Centralh. 1886, Nr. 43 und 44.

Die Einwirkung der Schüttelbewegung etc.

Ver- suchs- reihe	Behandlung der mit Spir., Äth. und Ammoniak versetzten Optimauszüge.	Einzelne Versuche	Niederschlag nach 12 Stunden. Gehalt an Calcium-Bimekonat.	Niederschlag nach weiteren 12 Stunden (24 Stunden). Gehalt an Calcium-Bimekonat.	Niederschlag nach weiteren 12 Stunden (36 Stunden). Gehalt an Calcium-Bimekonat.	Gesamt-Gewicht des Niederschlags. Gehalt an Calcium-Bimekonat.	Ausbeute an Morphium nach Abzug des Calcium-Bimeko- nates.
I.	Ohne zu schütteln.	a.	0,107 (= 2,675 %); enthält 0,00148 Calcium-Bimekonat.	0,227 (= 5,675 %); enthält 0,02266 Calcium-Bimekonat.	0,048 (= 1,200 %); enthält 0,0148 Calcium-Bimekonat.	0,382 (= 9,550 %); enthält 0,01924 Calcium-Bimekonat.	0,3627 = 9,009 %
		b.	0,177 (= 4,425 %); enthält 0,00148 Calcium-Bimekonat.	0,142 (= 3,550 %); enthält 0,00444 Calcium-Bimekonat.	0,053 (= 1,325 %); enthält 0,01776 Calcium-Bimekonat.	0,372 (= 9,300 %); enthält 0,02368 Calcium-Bimekonat.	0,3483 = 8,705 %
II.	In den ersten 12 Stunden vorständig geschüttelt, dann 2 mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,390 (= 5,750 %); enthält 0,00148 Calcium-Bimekonat.	0,113 (= 2,825 %); enthält 0,02266 Calcium-Bimekonat.	0,057 (= 1,425 %); enthält 0,0222 Calcium-Bimekonat.	0,400 (= 10,000 %); enthält 0,02664 Calcium-Bimekonat.	0,3738 = 9,834 %
		b.	0,289 (= 6,325 %); enthält 0,00148 Calcium-Bimekonat.	0,093 (= 2,300 %); enthält 0,02266 Calcium-Bimekonat.	0,048 (= 1,200 %); enthält 0,02368 Calcium-Bimekonat.	0,398 (= 9,825 %); enthält 0,02812 Calcium-Bimekonat.	0,3648 = 9,122 %
III.	In den ersten 12 Stunden zweistündlich geschüttelt, dann 2 mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,330 (= 8,250 %); enthält 0,00296 Calcium-Bimekonat.	0,058 (= 1,325 %); enthält 0,0148 Calcium-Bimekonat.	0,021 (= 0,525 %); enthält 0,00788 Calcium-Bimekonat.	0,404 (= 10,100 %); enthält 0,02812 Calcium-Bimekonat.	0,3668 = 9,172 %
		b.	0,315 (= 7,875 %); enthält 0,00296 Calcium-Bimekonat.	0,065 (= 1,625 %); enthält 0,0133 Calcium-Bimekonat.	0,022 (= 0,550 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,402 (= 10,060 %); enthält 0,02812 Calcium-Bimekonat.	0,3738 = 9,347 %
IV.	In den ersten 12 Stunden elastisch geschüttelt, dann 2 mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,358 (= 8,950 %); enthält 0,00444 Calcium-Bimekonat.	0,077 (= 1,925 %); enthält 0,133 Calcium-Bimekonat.	0,021 (= 0,525 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,455 (= 11,400 %); enthält 0,02960 Calcium-Bimekonat.	0,4264 = 10,660 %
		b.	0,365 (= 9,125 %); enthält 0,00592 Calcium-Bimekonat.	0,066 (= 1,650 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,020 (= 0,500 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,451 (= 11,275 %); enthält 0,02960 Calcium-Bimekonat.	0,4234 = 10,535 %
V.	In den ersten 12 Stunden halbständig geschüttelt, dann 2 mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,387 (= 9,675 %); enthält 0,00592 Calcium-Bimekonat.	0,070 (= 1,750 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,009 (= 0,225 %); enthält 0,0133 Calcium-Bimekonat.	0,455 (= 11,650 %); enthält 0,02960 Calcium-Bimekonat.	0,4849 = 10,874 %
		b.	0,382 (= 9,550 %); enthält 0,00592 Calcium-Bimekonat.	0,061 (= 1,625 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,012 (= 0,300 %); enthält 0,0118 Calcium-Bimekonat.	0,455 (= 11,375 %); enthält 0,02960 Calcium-Bimekonat.	0,4254 = 10,635 %
VI.	In den ersten 12 Stunden dauernd geschüttelt, dann 2 mal 12 Stunden der Ruhe überlassen.	a.	0,439 (= 10,975 %); enthält 0,0207 Calcium-Bimekonat.	0,047 (= 1,175 %); enthält 0,00788 Calcium-Bimekonat.	0,002 (= 0,050 %); enthält 0,02266 Calcium-Bimekonat.	0,488 (= 12,200 %); enthält 0,03266 Calcium-Bimekonat.	0,4504 = 11,386 %
		b.	0,483 (= 10,825 %); enthält 0,0207 Calcium-Bimekonat.	0,048 (= 1,200 %); enthält 0,00788 Calcium-Bimekonat.	0,002 (= 0,050 %); enthält 0,02266 Calcium-Bimekonat.	0,483 (= 12,075 %); enthält 0,03266 Calcium-Bimekonat.	0,4504 = 11,261 %

gewagtes Unternehmen erscheinen, weil es den Leser schliesslich ermüdet und dem Kritiker zu leicht den Vorwurf des „Kritikers“ zuzieht. Und doch ist die Kritik von um so höherem Wert und um so mehr liefert sie Gelegenheit zu Schlüssen und Spekulationen, folglich auch die Basis für Verbesserungen, je spezieller sie geübt wird.

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

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

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

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

A.

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

Nachdem der Flückiger'sche Gang nach allen Richtungen durchprobiert war und zu irgend welchen Schlüssen keinen Anhalt mehr zu bieten schien, musste an Veränderungen desselben gedacht werden. Winke hierzu fanden sich in den vortrefflichen Arbeiten von Geissler†) und Flückiger††), deren erstere sich besonders dadurch auszeichnet, dass sie eine Reihe von Zahlenbelegen bringt und Vergleiche ermöglicht, während letztere, wenn sie auch dieses Vorzugs entbehrt, sehr genau charakterisiert und die Vorteile und Nachteile der Flückiger'schen Methode gewissenhaft abwägt.

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

*) Geschäftsbericht, April 1885, S. 39.

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

***) Geschäftsbericht, April 1886, S. 58—60, ferner Mitteilungen auf der 59. Naturforscherversammlung in Berlin (Pharm. Centralh. 1886, Nr. 41).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Desgleichen blieb die Flückiger'sche Wismutprobe ohne Resultat. Beim Verbrennen des Niederschlags hinterblieb keine wägbare Menge von Asche, so

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

dass höchstens Spuren von mineralischen Bestandteilen vorhanden gewesen sein können.

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

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

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

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

d) Die von dem auskrystallisierten Morphin abfiltrierte Flüssigkeit ergab nach 2 bis 4 Tagen einen pulverförmigen, schweren, weissen Bodensatz, welcher, aus zehn verschiedenen Versuchen gesammelt, im Durchschnitt 0.7% des angewandten Opiums betrug.

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

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

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

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

Nach dem Versetzen des Filtrates mit der entsprechenden Menge Chlorammonium schied sich nach 24 Stunden eine sehr geringe Menge einer flockigen Ausscheidung ab, die unter dem Mikroskop irgend krystallinische Gebilde nicht erkennen liess. Es musste also angenommen werden, dass Morphin wenigstens

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

soweit, als dies mit den heute zu Gebote stehenden Mitteln kontrolliert werden konnte, nicht vorhanden war.

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

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

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

Für die Ausarbeitung desselben fragte es sich aber weiter:

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

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

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

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

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

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

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

Die geeignetste Menge Normal-Ammoniak zur Ausscheidung des Morphins ist nach obigen 28 Versuchen offenbar mit 4 ccm (s. Versuche 15—22) beziffert, so dass nach Hinzurechnung der zur Neutralisation notwendigen 2 ccm im ganzen 6 ccm zur Anwendung kommen müssen. Ein Mehr und ein Weniger bringen geringere Ausbeuten, rufen Schwankungen hervor und verlangsamen die Ausscheidung, während bei zusammen 6 ccm 6 Stunden zur Abscheidung voll auf genügen.

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

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

Die Ausbeuten betragen bei:

Nr. 33. 8,57 ‰ Morphin.

„ 34. 8,17 „ „

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

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

Ad 4. In Bezug auf die Einwirkung der Schüttelbewegung haben angestellte Versuche ergeben, dass eine solche nicht stattfindet. 4 Proben, angestellt

wie 15—22, d. h. mit 2 cem Normal-Ammoniak neutralisiert und nach der Filtration mit je 10,0 Äther und 4 cem Normal-Ammoniak versetzt, gaben nach 12stündigem Schütteln folgende Morphinwerte:

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

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

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

Die Aufgabe des nächsten Artikels wird es daher sein, den in Vorstehendem bereits vorgezeichneten Untersuchungsgang fest zu normieren, ihn in seiner Anwendung auf Opium, Extrakt und Tinktur zu besprechen, der Morphinbestimmung durch Titration und der Anwendung von Normal-Kalilauge an Stelle des Normal-Ammoniaks zu gedenken.

B.

I. Untersuchungsgang bei Opium.

- 6,0 lufttrocknen Opiumpulvers
maceriert man unter zeitweiligem Umschütteln mit
60,0 destillierten Wassers
12 Stunden lang und filtriert.
50,0 des Filtrates
versetzt man mit
2 cem Normal-Ammoniak,
mischt gut und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter
von 10—12 cm Durchmesser.
44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium
versetzt man in einem genau tarierten, mit weiter Öffnung versehenen
Erlenmeyer'schen Kölbchen mit
10,0 Äther,
fasst das Kölbchen am Hals und bringt den Inhalt ungefähr eine Minute
lang in schaukelnde Bewegung (man „schwenkt“ die Flüssigkeit), so
dass eine vollständige Äthersättigung des Opiumauszuges stattfindet.
Man fügt nun
4 cem Normal-Ammoniak
hinzu, mischt wieder durch Umschwenken und stellt 6 Stunden bei
Zimmertemperatur zurück.

Nach dieser Zeit bringt man vor allem die Ätherschicht möglichst

vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, giebt zu der im Kölbchen zurückbleibenden Opiumlösung nochmals

10,0 Äther,

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

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

5 cem äthergesättigten Wassers nach.

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

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

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

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

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

In folgender Zusammenstellung mögen die gewonnenen Werte Platz finden:

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

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

II. Untersuchungsgang bei Extrakt.

- 3,0 Opiumextrakt
 löst man in
 42,0 Wasser,
 lässt eine Stunde stehen, versetzt dann mit
 2 cem Normal-Ammoniak
 und filtriert durch ein bereitgehaltenes Filter.
 30,7 des Filtrates — 2,0 Extrakt
 behandelt man in der bei Opium angegebenen Weise, indem man
 zuerst mit
 10,0 Äther
 und dann mit
 4 cem Normal-Ammoniak
 versetzt.

Man überlässt nun 6 Stunden der Ruhe und verfährt weiter wie beim Opium.
 Zur Untersuchung kam ein auf Lager befindliches Extrakt, das mit dem
 ebenfalls dem Lager entnommenen Opium „Smyrna I“ nicht in Beziehung stand.
 Der Vorsicht wegen wurden einige Versuche mit 12stündigem Stehenlassen
 und dann mit vermehrter Ammoniakmenge gemacht.

Erzielt wurden folgende Resultate:

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

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

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

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

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

- 50,0 Opiumtinktur (simplex od. crocata)
 dampft man auf die Hälfte ein, bringt mit destilliertem Wasser
 wieder aufs ursprüngliche Gewicht, versetzt nun mit

2 ccm Normal-Ammoniak,
mischt und filtriert durch ein bereit gehaltenes Filter.
44,2 dieses Filtrates = 4,0 Opium

werden weiter behandelt, wie bei Opium beschrieben wurde.
Eine dem Lager entnommene ältere Tinctura simplex gab, auf 100 Tinctur
berechnet, folgende Werte:

Nr. 75. 1,16 % Morphin.

„ 76. 1,16 „ „

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

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

Nr. 77. 1,20 % Morphin.

Nr. 79. 1,21 % Morphin.

„ 78. 1,22 „ „

„ 80. 1,22 „ „

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

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

Nr. 81. 0,902 % Morphin.

„ 82. 0,920 „ „

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

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

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

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

Zusatz von Kalilauge:	Morphin-Ausbeute:	Zusatz von Kalilauge:	Morphin-Ausbeute:
Nr. 83. 2,0 ccm	9,57 %	Nr. 88. 3,0 ccm	12,17 %
„ 84. 2,0 „	10,22 „	„ 89. 3,5 „	11,90 „
„ 85. 2,5 „	11,65 „	„ 90. 3,5 „	12,07 „
„ 86. 2,5 „	11,57 „	„ 91. 4,0 „	10,45 „
„ 87. 3,0 „	12,20 „	„ 92. 4,0 „	10,80 „

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

Durch Titration die Morphinmenge zu bestimmen, führte bis jetzt zu
keinem befriedigenden Ergebnisse, da die Farbenübergänge bei den hier versuchten

Indikatoren: Lackmus, Cochenille, Rosolsäure und Tropaeolin, nicht scharf genug waren; von Phenolphthalein musste ohnehin ganz abgesehen werden.

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

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

C.

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

Als Vorzüge der Methode möchten wir hervorheben:

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

b) Die Einfachheit des Verfahrens und Unabhängigkeit vom Schütteln.

c) Die ziemlich scharfe Trennung der einzelnen Bestandteile.

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

Andererseits war das ausgefällte Narkotin frei von Morphin.

d) Die Gleichmässigkeit der Resultate.

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

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

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

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

e) Die fast vollständige Gewinnung des Morphins.

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

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

Je

0,5 bei 100° getrocknetes Morphin löste man in

1,7 ccm Normal-Schwefelsäure
und

42,0 Wasser.

Man versetzte die Lösung wie beim Opium mit

10,0 Äther,

4 ccm Normal-Ammoniak

und stellte 6 Stunden zurück.

Die Morphin-Ausbeute betrug bei

Nr. 93. 95,00 % des angewandten Morphins,

„ 94. 95,70 „ „ „ „

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

50,0 Auszug

her, neutralisierte mit

2 ccm Normal-Ammoniak

und filtrierte.

Je

22,1 des Filtrates = 2,0 Opium von 12,5 % Morphingehalt
versetzte man mit

0,25 reinen Morphins,

gelöst in der nötigen Menge Normal-Schwefelsäure und destilliertem Wasser.

Jeder der Proben fügte man nun l. a.

10,0 Äther,

4 ccm Normal-Ammoniak

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

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

„ 96. 0,497 = 12,42 „ „

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

Oktober 1886.

Pulpa Tamarindorum.

Nach dem Vorgang der früheren bestimmten wir auch im letzten Jahre in den Roh-Tamarinden und in der von uns hergestellten Pulpa die Säure und berechneten aus dem Verbrauch von Normal-Ammoniak Weinsteinsäure. So fanden wir, dass durchschnittlich die Rohpulpa 12,75 % und das Präparat 9,99 % Weinsteinsäure enthielt. Nach Angaben Müllers*) wären diese Werte in hohem Grad zufriedenstellend.

Um aus solchen Werten Nutzen zu ziehen, beurteilen wir die Güte der Rohpulpa darnach und verwerfen beim Einkauf jede derselben, welche einen Mindergehalt von 12 % aufweist.

*) Pharm. Centralh. 1882. Nr. 49 u. 50.

Sapo unguinosus und seine Anwendung als Salbenkörper.

Die gemeinsame Anwendung von Seife und unverseiftem Fett ist zwar nicht neu und besonders in Krätzsalben älteren und neueren Datums gebräuchlich; sie blieb aber zumeist auf die genannte Gattung von Salben beschränkt. Die Bedeutung einer überfetteten Seife wurde bekanntlich erst von Herrn Dr. Unna hervorgehoben und seinem Erfindungsgeist verdanken wir sowohl überfettete Natron- als auch Kali-Seife.

Wir bereiten die **Sapo unguinosus** seu **leniens** nach folgender Vorschrift:

1000,0 Kalii carbonici puri

kochen wir mit

600—800,0 Calcariae ustae,

q. s. Aquae

zu Lauge, dampfen diese auf ein spez. Gew. 1,180 ein und vermischen mit

4000,0 Adipis suilli,

das Ganze $\frac{1}{2}$ Stunde rührend.

Wir fügen nun

400,0 Spiritus

hinzu, bedecken das Gefäss, digerieren 12 Stunden bei 50—60°

und setzen schliesslich

1500,0 Glycerini

zu.

Die so hergestellte Seife bildet einen sehr geschmeidigen Salbenkörper, der sich ziemlich rasch in die Haut einreibt und der äusseren Beschaffenheit nach wohl geeignet erscheint, dem Zwecke zu entsprechen.

Es musste aber doch die Frage aufgeworfen werden, mit welchen Stoffen das neue Präparat in Verbindung gebracht werden dürfe und wo die Grenze für seine Verwendung zu ziehen sei. Wir machten daher die in folgender Tabelle zusammengestellten Salben, prüften sie sofort nach der Bereitung und nach vierwöchentlichem Aufbewahren in verschlossenen Glasbüchsen. Als Vorbilder für die Zusammensetzungen dienten uns die gebräuchlichen Salben und medizinischen Seifen. Die Zusätze wurden in verriebenem und trockenem Zustand gemacht.

Zusammensetzung	Verhalten in frischem Zu- stand	Verhalten nach 4 Wochen
10,0 Boracis pulv., 90,0 Sap. unguinos.	normal.	roch stark ranzig und hatte ein gelbes Liquidum abgesondert.
10,0 Acidi carbonici, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	sehr schaumig und fast geruchlos.
10,0 Chrysarobini, 90,0 Sap. unguinos.	dunkelrotbraun, aber homogen.	zersetzt.
10,0 Natr. sulfo-ichthyol., 90,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.

Zusammensetzung	Verhalten in frischem Zu- stand	Verhalten nach 4 Wochen
10,0 Kalii jodati, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	anscheinend normal, doch hatte sich freie Fettsäure gebildet und bedurfte dieselbe pro 1 g Mischung 0,95 ccm KHO $\frac{1}{10000} = 5,3$ mg. KHO zur Neutralisation.
10,0 Kalii jodati, 1,0 Jodi puri, 89,0 Sap. unguinos.	normal.	wurde nach 6 Tagen farblos und stellte nach 4 Wochen eine schaumige Masse vor. Bei der Prüfung auf freie Fettsäuren ergab sich, dass 1 g der Mischung 2,10 ccm KHO $\frac{1}{10000} = 11,76$ mg KHO zur Neutralisation bedurfte.
10,0 Kreosoti, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	ziemlich gut erhalten, nur etwas gelblich.
10,0 Picis liquidae, 5,0 Kalii sulfurati, 85,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Picis liquidae, 5,0 Sulfuris praecip., 85,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Resorcini, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	zersetzt.
10,0 Kalii jodati, 2,5 „ sulfurati, 5,0 „ bromati, 82,5 Sap. unguinos.	normal.	es bildete sich, wie bei allen mit Kalium- oder Natrium-Sulfid versetzten Seifen durch die Berührung mit der Luft eine dünne farblose Schicht an der Oberfläche. Im übrigen war die Mischung normal.
10,0 Thymoli, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Zinci oxydati, 10,0 Ammon. sulfo-ichthyol. 80,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Zinci oxydati, 5,0 Acidi carbolici 85,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.

Zusammensetzung	Verhalten in frischem Zu- stand	Verhalten nach 4 Wochen
5,0 Camphorae, 95,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Olei betulini, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	Oberfläche hatte sich dunkler gefärbt, sonst normal.
5,0 Balsami Peruviani, 95,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
5,0 Tannini, 95,0 Sap. unguinos.	missfarbig.	zersetzt.
10,0 Lapidis Pumicis plv., 90,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Kalii sulfurati, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	oberste Schicht ausgebleicht, sonst normal.
10,0 Chlorati hydrati, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	riecht nach Chloroform. Bei der Bestimmung der freien Fettsäure verbrauchte 1 g 2,95 cem KHO $\frac{1}{100000} = 16,5 \text{ mg KHO}$ zur Neutralisation.
25,0 Chloroformii, 75,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
25,0 Styracis depurati, 75,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.
10,0 Jodoformii, 90,0 Sap. unguinos.	normal.	normal.

Wir ersehen aus Vorstehendem, dass die Verwendung der Salbenseife nur eine bedingte, aber doch in vielen Fällen, besonders wenn es sich um einen zuverlässigen Ersatz der medizinischen Seifen handelt, empfehlenswert ist.

Sie kann mit folgenden Stoffen in Verbindung gebracht werden:

Balsanum Peruvianum,	Kalium jodatum in Vereinigung mit Kal. sulfuratum,
Camphora,	Oleum betulinum (Ol. Cadi),
Chloroform,	Pix liquida,
Ichthyol,	Styrax liquidus,
Jodoform,	Sulfur. praecipitatus,
Kalium, Natrium oder Ammonium sulfuratum,	Thymol,
Kreosot,	Zincum oxydatum.
Lapis Pumicis.	

Ohne Zweifel können ferner haltbare Mischungen gemacht werden mit:

Acid. arsenicosum u. arsenicum,
 Arnicatinktur,
 Cantharidin,
 Hydrargyrum metallicum,
 Naphtol,

Natrium salicylicum,
 „ subsulfurosum,
 Pflanzen-Extrakten,
 Toluol,
 Xylol.

Leider hat sich, wie die Säurebestimmung zeigte, die mit Kaliumjodid hergestellte Mischung, trotzdem sich die Farbe nicht veränderte, als nicht haltbar erwiesen; es ist dies um so bemerkenswerter und überraschender, weil gerade diese Zusammensetzung sich einer besonderen Empfehlung von seiten des Herrn Dr. Mielck in Hamburg^{*)}, welcher allerdings nur nach der äusseren Beschaffenheit geurteilt zu haben scheint, zu erfreuen hatte.

Fassen wir die erzielten Resultate zusammen, so scheint uns die Salbenseife vor allem geeignet zu sein, als Körper für weiche medizinische Seifen zu dienen. Für den Apotheker bietet sie für diesen Zweck den Vorteil, dass er sich derartige Zusammensetzungen selbst bereiten und in Opodeldokbüchsen abgefasst zum Verkauf bringen kann. In Verbindung mit metallischem Quecksilber bildet sie die Mercurialseife, welche zu Schmiekuren manche Vorteile vor der grauen Salbe hat und bereits seit Jahren fabrikatorisch von uns hergestellt wird. Von den Metalloxyden bleibt nur das Zincum oxydatum unzersetzt in der mit der Salbenseife hergestellten Verreibung, während die Oxyde des Quecksilbers und des Bleis, ferner der weisse Präcipitat ausgeschlossen sind.

Sebum.

Wie bekannt kommen hier jährlich sehr bedeutende Mengen von Hammel- und Rindstalg zum Auslassen und bieten vielfache Gelegenheit zu vergleichenden Untersuchungen. Da wöchentlich dreimal ausgelassen und jeder Posten untersucht wird, so erhalten wir in einem Jahr eine ganze Unsumme von vielfach gleichlautenden Werten. Unter denselben wählten wir eine kleine Kollektion, deren einzelne Nummern sich bei der einen oder andern Bestimmung von einander unterscheiden, aus und legen sie in folgender Tabelle vor.

	Spez. Gewicht	Schmelzpunkt	Verbrauch von $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ccm pro 1 g
Sebum bovinum	0,946	48°	0,22
	0,943	47,5°	0,07
	0,944	48°	0,09
	0,947	47°	0,10
	0,944	48,5°	0,09
	0,952	48°	0,20
	0,951	49°	0,30
	0,950	48,5°	0,30
	0,949	49,5°	0,28
	0,950	49°	0,30
Sebum ovile	0,952	49°	0,30
	0,950	50°	0,35
	0,949	49°	0,30
	0,949	49°	0,25
	0,947	49°	0,27
	0,943	49°	0,30
	0,937	50°	0,24
	0,953	50,5°	0,24
	0,950	49,5°	0,30
	0,948	48,5°	0,30
0,950	49°	0,25	

^{*)} Monatsh. f. prakt. Deaur. 1886 Nr. 8, S. 356.

Beim Rindstalg schwankt das spez. Gewicht von 0,943—0,952, der Schmelzpunkt von 47—48 ° C., der Verbrauch an Zehntellauge von 0,7—0,22 ccm.

Der Hammeltalg giebt dagegen folgende Schwankungen: Spez. Gewicht 0,937—0,953, Schmelzpunkt 48,5—49°, Verbrauch an Zehntellauge 0,24—0,35 ccm.

Mit einer einzigen Ausnahme (0,937) hat der Hammeltalg ein etwas höheres spez. Gewicht, einen etwas höheren Schmelzpunkt, vor allem aber mehr freie Säure, wie der Rindstalg. Absolut säurefrei, wie es die Pharmakopöe verlangt, ist keine der Talgarten von Natur aus.

Tincturen.

Im Anschluss an unsere früheren Arbeiten bestimmten wir auch im Laufe des Jahres 1886 von jeder fertiggestellten Tinktur das spez. Gewicht, den Trockenrückstand und, um noch um einen Schritt weiterzugehen, die Menge der Asche. Bei der Feststellung des Trockenrückstandes wichen wir insofern von unserem früheren Verfahren ab, als wir die im Dampfbad gewonnene Remanens 3 Stunden lang einer Temperatur von 100° aussetzten und die sich oben bildende Haut unter Vermeidung eines Materialverlustes öfters mit einem Platindraht zerstörten.

Die erhaltenen Durchschnittszahlen stimmen mit den früheren sehr gut überein, wogegen es als auffällig bezeichnet werden muss, dass die von der Pharmakopöe-Kommission des Deutsch. Ap.-Ver. für die Tinkturen angegebenen spez. Gewichte zumeist niedriger sind, als wir sie seit einer Reihe von Jahren erhalten. Sollte dies daher kommen, dass wir die auszuziehenden Substanzen möglichst zerkleinern, ja sogar pulvern, wenn nicht ein Verlust an flüchtigen Stoffen zu fürchten ist? Wenn unsere Annahme richtig ist — Beweise für die Unterschiede gedenken wir später beizubringen —, dann wäre in dieser Richtung Remedur zu schaffen, da die Tinktur möglichst alle löslichen Stoffe enthalten soll.

Folgende Tabelle enthält die Durchschnittswerte des letzten Jahres:

	Spez. Gewicht	% Trockenrückstand bei 100°	% Asche
Tinct. Absinthii	0,907—0,908	2,50—3,28	0,33
„ Aconiti	0,907—0,910	2,20—3,11	0,10
„ Aloës	0,890—0,894	13,63—14,60	0,06
„ „ comp.	0,906	3,63—3,80	0,05
„ amara	0,918—0,919	5,11—5,56	0,16
„ Arnicae	0,902—0,910	1,10—1,50	0,14
„ aromatica	0,904	2,10—2,15	0,12
„ Asae foetidae	0,855—0,858	9,50—9,73	0,01
„ Aurantii cort.	0,919—0,921	5,40—7,25	0,22
„ Benzoës	0,885	16,93	nicht wägbar
„ Calami	0,910—0,911	5,51	0,15
„ Cantharidum	0,838—0,839	2,23—2,25	0,03
„ Capsici	0,837—0,842	1,20—1,46	0,04
„ Catechu	0,935—0,938	9,5—10,05	0,08
„ Cannabis Ind.	0,840	4,45	0,04

	Spez. Gewicht	% Trockenrückstand bei 100°	% Asche
Tinct. Chinae	0,911—0,918	4,13—4,90	0,04
„ „ comp.	0,911—0,913	4,60—6,36	0,14
„ Chinoidini	0,925	11,0—12,01	0,09
„ Cinnamomi	0,903—0,905	1,90—2,23	0,03
„ Colchici	0,905	0,55—0,95	0,07
„ Colocynth.	0,842—0,847	0,93—1,60	0,03
„ Digitalis	0,909—0,910	2,90—3,15	0,26
„ Gallarum	0,949—0,952	11,40—14,38	0,11
„ Gentianae	0,923	5,90—6,78	0,04
„ Ipecacuanhae	0,901	1,75—1,86	0,08
„ Lobeliae	0,899—0,905	1,50—1,91	0,17
„ Myrrhae	0,843—0,849	5,2—6,05	0,005
„ Pimpinellae	0,908—0,913	3,3—4,13	0,12
„ Ratanhae	0,915—0,918	4,00—5,20	0,04—0,05
„ Rhei vinos.	1,047—1,052	20,85	0,48
„ Scillae	0,945—0,950	14,25	0,11
„ Strychni	0,900—0,902	1,20—1,39	0,005
„ Spilanth. comp.	0,916	4,35	0,87
„ Valerianae	0,912—0,918	3,90—4,69	0,10
„ „ aeth.	0,817—0,819	1,90—2,22	0,02
„ Veratri	0,898	2,07	0,04
„ Zingiberis	0,899—0,900	0,75—0,92	0,10

Die Bildung freier Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser.

Nachdem wir in den vorhergehenden Jahren vielfache Versuche über die Haltbarkeit der verschiedensten Salbenmischungen gemacht und veröffentlicht hatten, erübrigt noch, den Einfluss eines Wassergehaltes, wie er von Unna aus therapeutischen Gründen bei den Kühlalben für notwendig erklärt wird, zu studieren.

Wir verfahren in der Weise, die nachverzeichneten Fette und Salben mit 10 % Wasser zu vermischen, den Gehalt an freier Säure direkt nach der Be-
 reitung, sodann nach 3 und 6 Monaten durch Titration mittels Zehntel-Normal-
 kalilauge zu bestimmen und das Plus, welches sich aus dem Verbrauch einerseits
 bei der frischen Mischung und andererseits nach 6 Monaten ergab, festzustellen.
(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Analog den früher von uns erhaltenen Resultaten zeigt auch hier die Benzoë
 ihre konservierende Wirkung. Sehr interessant ist das Verhalten des Hammel-
 talges; seine Haltbarkeit steht der des Rindstalg weit nach und bestätigt sich
 damit eine bereits vor vielen Jahren von Hager gemachte und öfter wiederholte
 Behauptung, dass der Rindstalg dem Hammeltalg wegen seiner besseren Halt-
 barkeit vorzuziehen sei, vollkommen. Wir selbst bekannten uns früher nicht zur
 Hager'schen Ansicht, müssen jetzt aber auf Grund der von uns erbrachten Zahlen-
 belege die Richtigkeit derselben unbedingt anerkennen.

Mit 10 % Wassergehalt	ccm KHO $\frac{1}{10000}$ pro 1 g Substanz			
	frisch	nach 3 Monaten	nach 6 Monaten	Mehrverbrauch nach 6 Monaten
Adeps suillus	0,20	0,30	0,40	0,20
„ „ benzoinat.	1,50	1,50	1,60	0,10
Sebum bovinum	0,22	0,22	0,45	0,23
„ ovile	0,30	0,33	1,20	0,90
„ „ benzoinat.	1,80	1,80	1,95	0,15
Unguentum cereum	1,20	1,30	1,30	0,10
„ Cerussae	0,20	0,20	0,12	—
„ diachylon	4,90	5,10	8,20	3,30
„ Hydrarg alb.	0,22	0,33	0,35	0,13
„ „ ciner.	0,18	0,18	0,45	0,27
„ „ rubr.	0,20	0,20	zersetzt	—
„ Tartari stib.	0,20	0,20	0,35	0,15
„ Zinci	0,20	0,25	0,60	0,40

Bei Ungt. Cerussae wurde nach 6 Monaten weniger Kalilauge gebraucht, wie nach 3 Monaten, was auf die Bildung von Bleioleat zurückzuführen ist. Wir erhielten schon früher derartige Resultate bei Gegenwart von Bleiweiss, so u. a. bei Lanolimentum Cerussae*).

Ganz vorzüglich hielt sich Ungt. cereum, so dass man zu dem Schluss kommen möchte, dass dies der geeignetste Körper für die Bleisalbe sei.

Im Ganzen genommen hätten wir uns den ungünstigen Einfluss des Wassers — Unguentum diachylon ausgenommen — schlimmer gedacht; wir glauben deshalb, dass dem Verlangen Unna's, wasserhaltige Kühsalben herzustellen, ohne irgendwelchen Nachteil stattgegeben werden kann.

Der quantitative Nachweis des ätherischen Senföls.

Entsprechend dem Grundsatz, dass man gute Präparate nur aus guten Rohmaterialien erzielt, darf auch zu Senfpapier nur bester Senfsamen verarbeitet werden. Bei Beurteilung eines solchen ist man aber bis jetzt auf das äussere Ansehen und den — Preis beschränkt, so dass man bei einer Konkurrenz, wie sie bei grösseren Abschlüssen gebräuchlich, sehr oft in Zweifel ist, welcher Sorte man den Vorzug geben soll.

An der Hand der einschlägigen Litteratur suchten wir nach Mitteln, das unter Einwirkung von Wasser entwickelte ätherische Senföl quantitativ zu bestimmen, und begegneten hierbei vor allem der Flückiger'schen Thiosinamin-Methode**) und an derselben Stelle dem Vorschlag, aus dem mit Senföl gebildeten Schwefelkupfer die Senfölmenge zu berechnen. Ein anderes Verfahren besteht darin, den Schwefel des Senföls durch Kaliumpermanganat zu Schwefelsäure zu oxydieren, diese aus Baryumsulfat und hieraus die Senfölmenge festzustellen.

*) Siehe Seite 32.

**) Hagers Handbuch der Pharm. Praxis III. S. 1106.

Wir verfahren, um uns vor allem mit den Methoden vertraut zu machen, derart, dass wir ätherisches Senföl in Wasser lösten, und nach obigen Methoden zu bestimmen suchten. Alle 3 Methoden gaben aber, wenigstens bei kleinen Quantitäten, unbestimmte Resultate und eigneten sich nicht für unsere Zwecke, weil bei der Prüfung von Senfsamenmustern, um die es sich in erster Linie handelt, nur kleine Materialmengen zur Verfügung stehen. Im Interesse des Raumes unterlassen wir es, unsere diesbezüglichen Misserfolge mit Zahlen zu belegen.

Um keine Unterlassungssünde zu begehen, machten wir noch eine Reihe von Versuchen mit der Silbernitrat-Probe, die Hager*) kurz erwähnt und ihr „sekundären Wert“ beilegt.

Wir lösten 1 Teil Senföl in 2000 Teilen Wassers, teilten die Lösung in 6 ungleiche Teile von bestimmtem Gewicht und Senfölgehalt, machten jede Partie mit Ammoniak stark alkalisch und fällten mit Silbernitrat in geringem Überschuss aus. Nach 12stündigem Stehen filtrierten wir durch gewogenes Filter, wuschen den Niederschlag gut aus, trockneten und wogen. Da nach Hager**) der mindeste Schwefelgehalt des Senföles 30 % beträgt, so giebt das Gewicht des Schwefelsilbers mal 0,4301 den Gehalt an Senföl.

Mit obigen 6 Proben erhielten wir folgende Zahlen:

Senfölgehalt der Lösung:	aus Schwefelsilber berechnet:
0,0977	0,0959
0,0488	0,0481
0,0195	0,0199
0,0564	0,0550
0,0564	0,0532
0,0564	0,0548

Wenn man bedenkt, dass die Arbeit mit einem so flüchtigen Körper wie Senföl stets geringe Verluste mit sich bringt und dass wir die Bestimmung sehr kleiner Mengen Senföls anstreben, so müssen die gefundenen Werte zufriedenstellend genannt werden.

Eine grosse Zahl Senfsamen-Untersuchungen, die wir dadurch ausführten, dass wir das 24 Stunden mit Wasser angerührte Senfmehl abdestillierten, das Destillat in ammoniakhaltigem Wasser auffingen und nun mit Silbernitrat in geringem Überschuss versetzten, gab durchaus übereinstimmende Resultate; wir sehen aber davon ab, sie hier ziffermässig aufzuführen, da sie wohl instruktiv für den Fabrikanten, nicht aber allgemeines Interesse beanspruchen können.

Die Anwendung der Methode auf verschiedene Senfpapiere des Handels dürfte dagegen um so mehr interessieren, und sie eingehend zu beschreiben, ist der Zweck der folgenden Zeilen:

Bei der Beurteilung eines Senfpapieres kommen 3 Punkte in Frage: 1) die rasche, 2) die nachhaltige Entwicklung und 3) die Quantität des entwickelten Senföles. Diesen drei Punkten zu genügen, ist für den Fabrikanten durchaus nicht leicht und setzt vor allem eine vorsichtige, besonders aber radikale Entölung des zur Herstellung von Senfpapier bestimmten Senfmehles voraus. Genügt der Fabrikant diesen strengen Anforderungen, dann muss das entölte Senfmehl

*) Untersuchungen 1. Aufl. Band 1, S. 593.

**) Untersuchungen 1. Aufl. Band 1, S. 594.

mehr als doppelt so viel ätherisches Senföl liefern, wie die verarbeitete unentölte Rohware.

Es hätte keinen Zweck und ist auch nicht unsere Aufgabe, auf die Cautelen der Entölung, die wir als Fabrikationsgeheimnisse betrachten, näher einzugehen.

Um die rasche und fortschreitende Senfölenwicklung beurteilen zu können, mussten wir die Mittel besitzen, die Gärung beliebig und zugleich vollständig unterbrechen zu können, und fanden dieses im Alkohol. 10 % davon dem Wasser zugesetzt genügen, jede Senfölgärung unmöglich zu machen bez. aufzuheben. Wir waren dadurch imstande, bei den uns vorliegenden Senfpapieren das entwickelte Senföl nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten quantitativ zu bestimmen und die gefundene Menge sowohl auf 100 qcm Fläche des betreffenden Senfpapieres als auch nach Prozenten auf das vom Senfpapier abgeschabte Senfmehl zu berechnen.

Unser Verfahren ist folgendes:

1 Blatt Senfpapier

misst man und notiert die Fläche; man zerschneidet es in 20—30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillierkolben mit

50 ccm Wasser von 20—25° C.,

lässt unter sanftem Schwenken

x Minuten

einwirken und unterbricht dann die Gärung durch Hinzufügen von 5 ccm Alkohol.

Man fügt nun, um das sonst beim Erhitzen eintretende Aufschäumen zu verhüten,

2,0 Olei Olivarum Provincialis

hinzu, legt unter Einschaltung eines Liebig'schen Kühlers ein Kölbchen von 100 ccm Gehalt mit

10,0 Liquoris Ammonii caustici

vor und destilliert

25—30,0

über.

Mit Wasser auf

100 ccm

verdünnt setzt man

q. s. Silbernitratlösung

bis zu einem geringen Überschuss hinzu, sammelt nach 12- bis 24stündigem Stehen den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht ihn aus und trocknet bei 100°.

Das Gewicht des Schwefelsilbers mit 0,4301 multipliziert giebt die Menge des vorhandenen Senföles.

Diese letztere Menge rechneten wir, wie schon erwähnt, auf 100 qcm, wenn das in Untersuchung genommene Senfpapier nicht ursprünglich diese Fläche hatte, um, stellten aber ausserdem noch an einigen andern Blättern die auf dem Papier enthaltene Senfmehlmenge fest, um weiter durch Berechnung die Senfölmenge für 100 Teile des Senfmehles zu ermitteln.

Zur vergleichenden Untersuchung zogen wir in- und ausländische Fabrikate heran, können aber natürlich die Konkurrenzfirmen nicht nennen und beschränken uns auf die Angabe des Vaterlandes. Sämtliche Proben kontrollierten wir und

No.	Senfpapier	Senfmehl- menge eines Plattes von 100qm Fläche	x g Senfol eines Plattes Senfpapier von 100 qcm Fläche										% Senfol auf Senfmehl berechnet:				
			nach 1 Minute	nach 2 Minut.	nach 3 Minut.	nach 4 Minut.	nach 5 Minut.	nach 10 Minut.	nach 1 Minute	nach 2 Minut.	nach 3 Minut.	nach 4 Minut.	nach 5 Minut.				
I	aus feinem Mehl. Deutsch. Fabrikat (Helfenberg).	1,89 g	0,0279	0,0288	0,0299	0,0311	0,0320	0,0331	1,357	1,366	1,427	1,459	1,505	1,548			
II	aus grobem Mehl. Deutsch. Fabrikat (Helfenberg).	2,50 g	0,0326	0,0330	0,0340	0,0361	0,0363	0,0369	1,340	1,355	1,374	1,400	1,459	1,500			
III	aus feinem Mehl. Deutsches Fabrikat.	1,15 g	0,0150	0,0163	0,0180	0,0186	0,0190	0,0198	1,227	1,301	1,378	1,408	1,467	1,511			
IV	aus feinem Mehl. Deutsches Fabrikat.	1,27 g	0,0107	0,0120	0,0129	0,0133	0,0137	0,0142	0,946	1,022	1,098	1,141	1,217	1,255			
V	aus grobem Mehl. Deutsches Fabrikat.	3,44 g	0,0137	0,0159	0,0170	0,0178	0,0181	0,0198	0,359	0,384	0,423	0,548	0,557	0,597			
VI	aus mittelstem Mehl. Österreichisches Fabrikat.	4,33 g	0,0069	0,0073	0,0082	0,0103	0,0133	0,0150	0,165	0,173	0,196	0,221	0,248	0,267			
VII	aus grobem Mehl. Französisches Fabrikat.	2,88 g	0,0202	0,0215	0,0236	0,0239	0,0291	0,0344	0,743	0,790	0,800	0,867	0,995	1,264			
VIII	aus mittelstem Mehl. Amerikanisches Fabrikat.	3,75 g	0,0236	0,0258	0,0270	0,0274	0,0275	0,0279	0,597	0,653	0,686	0,702	0,772	0,789			

nahmen davon den Durchschnitt, wobei bemerkt sein möge, dass grössere Abweichungen in den Zahlen nicht vorkamen.

Die **vorstehende Tabelle** zeigt die Unterschiede, welche in Bezug auf Qualität zwischen den verschiedenen Senfpapieren existieren.

Im Anschluss an obige Arbeit machten wir noch 3 Versuche mit künstlichem Senföl und erhielten folgende Werte:

Künstliches Senföl:	aus Schwefelsilber berechnet:
0,0625	0,0650
0,0630	0,0650
0,0300	0,0325

Der Schwefelgehalt des künstlichen Öles scheint demnach etwas höher wie der des Naturproduktes zu sein; doch weichen die gefundenen Zahlen nicht hinreichend ab, um auf diesem Weg Fälschungen nachweisen zu können.

Im Ganzen genommen behauptet auch in dieser Arbeit die quantitative Analyse ihren hohen Wert und giebt die Mittel an die Hand, die Güte sowohl eines Senfsamens als auch eines Senfpapieres genau festzustellen.

