

Helfenberger Annalen

1888.

Herausgegeben von der

Papier- und chemischen Fabrik

EUGEN DIETERICH

in

Helfenberg

bei Dresden.



YQ a 69/1888

BERLIN

Verlag von Julius Springer.

1889.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med. Abt. -
DÜSSELDORF

2148-V

Vorwort.

Als wir vor nunmehr 20 Jahren die hiesige Fabrik mit dem Bestreben gründeten, die pharmazeutisch-galenische Technik, die damals fast ausschliesslich nur in den Laboratorien der Apotheken zu Haus war, maschinell auszuüben, und so mit den modernen Hilfsmitteln der Grossindustrie Präparate zu schaffen, welche denen der pharmazeutisch-chemischen Technik in Bezug auf vorzügliche Beschaffenheit, Schönheit des Aussehens und Billigkeit würdig zur Seite gestellt werden konnten, da begegneten wir manchem Zweifel ob der Ausführbarkeit unseres Unternehmens und ob der Berechtigung unseres Daseins.

Es war für uns nicht leicht, diese Zweifel zu widerlegen und schliesslich jene Anerkennung und jenen Erfolg zu erringen, denen wir das allmähliche Wachsen unseres Unternehmens zu danken haben.

Haben wir nun zwar beides in erster Linie der Thatsache zuzuschreiben, dass es uns möglich war, in Bezug auf die Beschaffenheit der von uns gelieferten Präparate unsere Absicht zu erreichen, so glauben wir in dieser Hinsicht auch dem Umstande eine wichtige Bedeutung beimessen zu dürfen, dass wir nach wenigen Jahren des Bestehens unserer Fabrik ein analytisches Laboratorium gründeten mit der Absicht, die eigene Fabrikation analytisch zu beaufsichtigen und die fertiggestellten Präparate zu prüfen. Auch dies Beginnen erschien damals gewagt; mussten doch zur Prüfung galenischer Produkte Aussehen, Geruch und Geschmack genügen, während an der Vervollkommnung der Prüfungsmethoden für die chemischen Präparate die hervorragendsten Geister des Standes thätig waren!

Dieser Schritt ist für uns und wie wir hoffen auch für die Allgemeinheit von Bedeutung gewesen. Waren wir selbst auch stets in der Lage, mit Hilfe dieser Einrichtung die eigenen Präparate analytisch beurteilen zu können, so haben wir es doch, gerade weil wir das Bewusstsein haben, das Beste zu liefern, immer als lästig empfunden, dass der deutsche Apotheker noch nicht in der Lage ist, die Mehrzahl der galenischen Präparate einer ähnlichen Wertschätzung wie die chemischen zu unterziehen; wir haben deshalb der Thätigkeit unseres analytischen Laboratoriums ein zweites Ziel gesteckt, nämlich jene Lücke nach Kräften auszufüllen!

Wohl sind wir noch weit davon entfernt, dieses unser Ziel auch nur annähernd erreicht zu haben, allein wir können doch immerhin auf Manches mit Befriedigung zurückblicken. Wer hätte z. B. vor 10 Jahren daran gedacht, die Extrakte, besonders die narkotischen anders zu prüfen, als in Hinsicht auf Aussehen, Konsistenz, Geruch und Abwesenheit von Kupfer! Jetzt ist die pharmazeutische Welt auf Grund von Arbeiten, zu denen auch wir unser Scherflein beigetragen haben, in der Lage, ihre Anforderungen zu erhöhen und zum Teil sogar zu beziffern.

Das Bestreben, Untersuchungsverfahren für die galenischen Präparate zu finden, gehört der Neuzeit an; wir stehen daher bei vielen Präparaten, wie dies seiner Zeit bei der Frage der Prüfung des Trinkwassers der Fall war, noch in dem Stadium, Material zur Aufstellung von Grenzzahlen beschaffen zu müssen, auf welche sich dann erst Schlussfolgerungen aufbauen lassen. Nach dieser Richtung hin werden sich viele der nachfolgenden Mitteilungen bewegen.

Die Anordnung des Stoffes haben wir nach dem Vorbild der früheren Annalen getroffen; die alphabetische Reihenfolge, so unwissenschaftlich sie auch ist, liess sich nicht umgehen.

Der Beschreibung der angewandten Prüfungsverfahren haben wir in diesem Jahre eine grössere Ausführlichkeit gegenüber den früheren Jahren gewidmet. Es ist dies geschehen einerseits, um vielen, stetig wiederkehrenden schriftlichen Anfragen darnach zu genügen, anderseits, weil wir vielfach auf dem Wege des schriftlichen Meinungs-austausches die auf anderen Gebieten — wir erinnern nur an die Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier,

oder neuerdings im Rohglycerin — längst bekannte Erfahrung machten, dass die Ergebnisse einer Untersuchung sehr oft von der angewendeten Methode abhängen; dass wir hierbei im Interesse der Vollständigkeit häufig auf früher von uns Veröffentlichtes oder auf Bekanntes zurückgreifen mussten, mag nicht Wunder nehmen.

Im Anschluss an die Prüfungsverfahren bringen wir in diesem Jahre die Abbildung und Beschreibung einiger, bei uns gebräuchlicher, von unserem Herrn G. Barthel konstruierter, höchst praktischer Apparate, die gewiss Vielen sehr willkommen sein werden.

Für die zahlreichen Anregungen und Unterstützungen, die uns hinsichtlich unserer Bestrebungen von Seiten der Fachgenossen zu teil wurden, sagen wir an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank; in Gleichem können wir es nicht unterlassen, auch der Thätigkeit unserer beiden Abteilungsvorstände, der Herren Chemiker G. Barthel und Apotheker Dr. E. Bosetti in höchst anerkennender Weise hier zu gedenken.

Unsere Bemühungen finden in den letzten Jahren mehr und mehr Anklang und Unterstützung; es entspricht dies nur der sich langsam aber stetig Bahn brechenden Anschauung, dass man die galenischen Präparate nicht länger als Stiefkinder pharmazeutischer Wertschätzung behandeln könne, dass man vielmehr im therapeutischen Interesse an die Güte und an die beste Beschaffenheit derselben die nämlich hohen Anforderungen wie an die chemischen Präparate stellen müsse und zwar, wie bei jenen, ohne die bisherige Rücksichtnahme auf die Leistungsfähigkeit eines Apotheken-Laboratoriums. Als jüngstes Beispiel in dieser Richtung möchten wir erwähnen, dass auf einem ärztlichen Kongress die Forderung gestellt wurde, nur die im Vacuum bereiteten Extrakte für zulässig zu erklären.

Die Ph. Germ. ed. II hat einen allerdings kleinen Schritt gethan, dieser Ansicht gerecht zu werden, indem sie gewisse galenische Präparate, deren Anfertigung das Apothekenlaboratorium nicht in allen Fällen gewachsen ist, ohne Herstellungsvorschrift aufnahm und sich auf die Prüfung beschränkte; hoffen wir, dass eine dritte Auflage des pharmazeutischen Gesetzbuches diesen von der heutigen Zeitrichtung getragenen Anschauungen gerecht werden möge!

Was uns betrifft, so glauben wir der Pharmazie die besten Dienste zu erweisen, wenn wir, die wir selbst von unserer Kundschaft für unsere Präparate Treu und Glauben fordern, uns fleissigen, letztere immer weniger in Anspruch zu nehmen; wir hoffen dies durch unsere Beteiligung an dem Bestreben zu erreichen, dass der deutsche Apotheker in die Lage versetzt wird, auch die galenischen Präparate einer auf Analyse begründeten Prüfung zu unterziehen!

Das ist unsere Absicht, und in diesem Sinne bitten wir die folgenden, bescheidenen Mitteilungen aufzufassen!

Helpenberg bei Dresden.

Die Herausgeber.

A.

Teils zur Beaufsichtigung des Betriebes, teils im allgemein-pharmazeutisch-wissenschaftlichen Interesse erstreckte sich die Thätigkeit unseres analytischen Laboratoriums im verflossenen Jahre auf die nachfolgenden Stoffe; es wurden ausgeführt bei

	quantitative Bestimmungen:	qualitative Bestimmungen:
Aceta medicinalia	20	—
Acida diversa	19	130
Äther	—	14
Balsame, Harze und Gummiharze	82	—
Cera alba und flava	132	—
Ceresin	31	31
Charta exploratoria	14	—
„ sinapisata	38	—
Essenzen	21	—
Extrakte	397	99
Extractum Malti	504	—
Eisenpräparate	50	65
Glycerinsuppositorien (Schmelzpunkt)	35	—
Kalisalze	14	18
Lanolin	6	6
Liquores der Ph. Germ. II.	62	188
Lithargyrum	28	56
Mel.	30	30
Natrium bicarbonicum	—	50
Olea aetherea	120	—
Oleum Cacao	20	—
„ Olivarum	41	41
„ Ricini	5	10
Opium und dessen Präparate	99	—
	1768	738

	quantitative Bestimmungen:	qualitative Bestimmungen:
	Übertrag: 1768	738
Paraffinum liquidum et solidum	20	40
Pulpa Tamarindorum	44	11
Pulveres	76	—
Sapones	92	—
Sebum u. Adeps	199	—
Spiritus aromatica decemplices	12	—
Syrupus Ferri jodati decemplex	5	—
Tincturae	208	—
Fette Oele	72	—
Verschiedene	128	103
	Insgesamt: 2624	892

B.

Eingehaltene Prüfungsverfahren.

Wir bringen an dieser Stelle nur jene Methoden, welche ganz neu oder welche nicht überall gebräuchlich sind. Dass neben denselben auch die Prüfungen der Pharmakopöe, soweit sie nicht überholt sind, vorgenommen werden, ist selbstverständlich. Es erschien uns am übersichtlichsten, zunächst die einzelnen Stoffe und ihre analytische Behandlung und dann diejenigen Prüfungen, welche mehr eine allgemeinere, sich auf ganze Gruppen von Körpern erstreckende Anwendung finden, der Besprechung zu unterziehen.

Balsame, Harze, Gummiharze.

Bei den Gummiharzen bestimmen wir die spirituslöslichen Teile, ferner die Asche und untersuchen im Übrigen alle Stoffe dieser Gruppe nach dem von Kremel hierfür empfohlenen Hübl'schen Verseifungsverfahren.

Bestimmung der spirituslöslichen Teile. Wir zerkleinern 3,0 des in Frage kommenden Gummiharzes und extrahieren im Barthel'schen Extraktionsapparat mit Rückflusskühlung (s. S. 32) bis zur Erschöpfung. Den weingeistigen Auszug lassen wir im Wasserbad in einem tarierten Becherglas verdunsten und trocknen den Rückstand 3 Stunden lang bei 100 ° C.

Die **Aschebestimmung** machen wir durch einfaches Verbrennen von

2,0 Substanz

in einer Platinschale.

Das **Hübel'sche Verfahren nach Kremel**. Man löst

3,0 Substanz

in

40,0 Alkohol,

fügt einige Tropfen Phenolphthaleïn hinzu und versetzt dann vorsichtig mit

q. s. alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge

bis zum Eintritt der Rotfärbung. Der Verbrauch an mg KHO , berechnet für 1,0 Substanz, giebt die „Säurezahl“.

Die „**Esterzahl**“ erhält man dadurch, dass man dieselbe bereits titrierte Lösung mit

20–30 cem alkoholischer $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge

versetzt, die Mischung eine halbe Stunde im Dampf- oder Wasserbad unter öfterem Umschütteln erhitzt und nach dem Erkalten mit Hilfe von Phenolphthaleïn mit

q. s. $\frac{1}{2}$ N.-Säure

zurücktitriert.

Die Addition der Säure- und Esterzahl liefert die „**Verseifungszahl**“.

Substanzen, welche sich in kaltem Alkohol nur unvollständig lösen, werden etwas erwärmt und dann behufs Feststellung der „Säurezahl“ sofort titriert. Man hat nicht zu fürchten, dass bei einer nur einigermaßen vorsichtigen Behandlung eine Verseifung eintritt.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass man beide Zahlen mit ein und derselben spirituösen Lösung gewinnen kann und dass es nicht notwendig ist, zweimal je eine Menge Substanz in Arbeit zu nehmen.

Bei dunkeln Körpern löst man, um die Endreaktion beim Titrieren besser erkennen zu können, nur 1,0 Substanz in Alkohol.

Aus den Gummiharzen gewinnt man eine alkoholische Lösung durch erschöpfende Extraktion.

Charta (Linteum) sinapisata.

Für die Wertschätzung des Senfpapieres ist es wichtig, nicht nur zu wissen, wie viel Senföl, sondern in welcher Zeit es dasselbe entwickelt. Um die Senfölmengen festzustellen, welche sich nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten entwickeln, muss die Gärung nach diesen Perioden unterbrochen werden, was durch Zusatz von Alkohol geschieht. Bei dem vor einigen Jahren von uns ausgearbeiteten Untersuchungsgang*) geht man von einer gemessenen Fläche Senfpapier aus und verfährt folgendermassen:

1 Blatt Senfpapier von bekanntem Mass
zerschneidet man in 20 bis 30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillierkolben mit

50 ccm Wasser von 20—25 ° C.,

lässt unter sanftem Schwenken

x Minuten

einwirken und fügt, wenn man nicht die Gesamtmenge des äth. Senföles zu bestimmen, sondern die Gärung zu unterbrechen wünscht,

5 ccm Alkohol

hinzu.

Um das beim Erhitzen auftretende Aufschäumen zu verhüten, giebt man

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 24-stündigem 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.

Man rechnet diese auf 10 qcm Senfpapier um, stellt aber ausserdem noch an einigen Blättern des fraglichen Fabrikates das Gewicht des aufgetragenen Senfmehles fest und ermittelt mit Berücksichtigung der Fläche die Senfölmenge für 100 Teile Senfmehl.

Extracta,

Bestimmung von Trockenrückstand, Asche, Kaliumcarbonat, Säure, Alkaloid.

Die Untersuchung der Extrakte auf ihren Gehalt an Wasser, Asche bzw. Kaliumcarbonat behielten wir bei, bestimmten aber im letzten Jahr noch die im Extrakt enthaltene freie Säure und bezeichneten für 1 g Extrakt den Verbrauch an mg KHO als „Säurezahl“. Für letztere ist unser Verfahren folgendes:

3,0 Extrakt

löst man in

30,0 dest. Wassers

und neutralisiert die Lösung mit

q. s. $\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak.

Die Endreaktion bestimmt man durch Tüpfeln mit einem dünnen Glasstab auf rotes Lackmus-Postpapier, das mindestens eine Empfindlichkeit von 1:40 000 NH_3 besitzt. Nach Abspülen mit Wasser ist die Einwirkung der Extraktlösung auf den Farbstoff des Papiers leicht zu erkennen.

Wir möchten uns hier hervorzuheben erlauben, dass zum Tüpfeln besonders dunkler Flüssigkeiten, wie sie Extraktlösungen oder Tinkturen darstellen, ein mit Lackmus gefärbtes Filtrierpapier nicht verwendet werden kann. Auch bei anderen Arbeiten ist die Farbenveränderung auf dem von der Flüssigkeit nicht durchdrungenen Untergrund des Postpapiers viel schärfer zu erkennen, wie auf ungeleimtem Papier. So bringt, um ein Beispiel anzuführen, ein Tropfen Blut auf letzterem keine Veränderung hervor, während auf dem roten Lackmus-Postpapier nach dem Abspülen mit Wasser ein intensiv blauer Fleck sichtbar ist.

Das Gewicht des Trockenrückstandes und zugleich des Wassergehaltes gewinnen wir dadurch, dass wir 3,0 Extrakt 3 Stunden

bei 100° trocknen und den Prozess dadurch ördern, dass wir die sich oben bildende Haut öfters, aber mit Vermeidung eines Materialverlustes, mittelst Platindrahtes zerstören. Das Gewicht des Trockenrückstandes vom ursprünglichen Gewichte subtrahiert ergibt den Wassergehalt.

Der Bestimmung der Asche wird ein besonderer Artikel gewidmet werden. (S. 26).

In den narkotischen Extrakten stellen wir den Gehalt an Alkaloid fest und wenden wie früher das von uns ausgearbeitete Kalk-Äther-Verfahren an. Der Vollständigkeit wegen führen wir es hier so, wie wir es bei Extract. Aconiti, Belladonnae, Conii und Hyoscyami einhalten, auf:

Man löst

2,0 Extrakt

in

3,0 dest. Wassers,

vermischt, ohne stark zu drücken, mit

10,0 Marmor-Ätzkalk,

welche man vorher zu gröblichem Pulver rieb, und füllt die Mischung sofort in den unten mit einem 2 cm hohen Wattepfropfen verschlossenen Barthel'schen Extraktions-Apparat (s. S. 32). Man fügt nun den Apparat, nachdem man das dazu gehörige Dreiröhrensystem aufgesetzt hat, mittelst durchbohrten Korkes in eine Kochflasche von 150 bis 200 ccm Inhalt, in welche man

30,0 säurefreien Äthers

wog, ein, klemmt den Hals der Kochflasche in einen Halter und bringt sie über ein nicht zu heisses Wasserbad. Die Entwicklung der Ätherdämpfe und damit verknüpft die Extraktion wird nun sofort beginnen und wird dadurch geregelt, dass man die Entfernung zwischen Wasserbad und Kochflasche vermehrt oder vermindert.

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 drei mal mit etwas Äther nachspülend, setzt

1 cem 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 sichererer 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 cem Spiritus diluti

zu und verdünnt mit

10 cem Aquae desillatae.

Nach Hinzufügung von Blauholzinktur titriert man mit q. s. Hundertstel-Normalschwefelsäure und berechnet aus dem Verbräuche die Alkaloidmenge nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ cem} \\ \text{Hundertstel} \\ \text{Normalsäure} = \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 0,00289 \text{ Atropin,} \\ 0,00289 \text{ Hyoseyamin,} \\ 0,00533 \text{ Aconitin,} \\ 0,00127 \text{ Coniin.} \end{array} \right.$$

Bei dem verschiedenen Wassergehalte der Extrakte kann es vorkommen, dass die für 2 g Extrakt vorgesehenen 10 g Kalk zu niedrig bemessen sind. Man erkennt dies daran, dass die Masse nicht krümelich, sondern mehr klebrig ist und — was nicht sein soll — am Pistill anklebt. In diesem Fall setzt man noch 1—2 g Kalkpulver zu.

Bei Extract. Strychni verfährt man so, das man

1,0 Strychnos-Extrakt

fein verreibt, mit

3,0 dest. Wasser

anrührt und mit

10,0 Marmorkalkpulver

mischt. Die weitere Behandlung ist der oberen gleich. Bei der Titration entspricht 1 cem $\frac{1}{20}$ N.-Säure 0,0182 g Alkaloid (zu gleichen Teilen Strychnin und Bruoin angenommen).

Wir benützten früher Rosolsäure als Indikator; im weiteren Verfolg unserer Arbeiten über die Empfindlichkeit der Indikatoren und Reagenspapiere *) fanden wir aber, dass die Blauholzinktur eine viel schärfere Endreaktion wie alle anderen Indikatoren zeigt. Sie schien deshalb bei der Titration der Alkaloide besonders geeignet und bewährte sich in diesen Fällen thatsächlich so ausgezeichnet, dass wir bereits seit über einem Jahr bei den immer wiederkehrenden Untersuchungen der narkotischen Extrakte nur noch den genannten Indikator verwenden. Man bereitet die Tinktur aus 1 Teil geraspelttem Blauholz und 20 Teilen Spiritus, neutralisiert aber das an und für sich saure Filtrat durch tropfenweises Zusetzen von N.-Ammoniak; die Endreaktion erkennt man an dem Dunkelwerden der Farbe.

Es eignet sich zu dieser Tinktur sowohl naturelles wie fermentiertes Blauholz (wenigstens konnten wir keinen Unterschied zwischen beiden Marken in unserem Fall erkennen), dagegen nur 90 prozentiger Weingeist. Eine mit verdünntem Weingeist bereitete Tinktur verliert schon nach einigen Tagen ihre Empfindlichkeit, während die aus 90-prozentigem Alkohol gewonnene — soweit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen — bis $1\frac{1}{2}$ Jahr unverändert bleibt.

Während nun hier mit unserer Kalk-Äther-Methode (dieselbe ist bereits über 300 mal ausgeführt) immer unter sich übereinstimmende Resultate erzielt wurden, hat sie zu unserem Erstaunen nicht überall in demselben Masse befriedigt und ist von kompetenten Seiten als nicht immer zuverlässig befunden worden. Wenn wir auch den Einwurf, dass sich die Alkaloide bei 1- bis 2 tägiger Berührung mit dem Kalk zersetzen, als unsere Methode, die ein sofortiges Extrahieren vorschreibt, nicht angehend auf sich beruhen lassen können, so war es doch auffällig, dass mehrfach beklagt wurde, es gehe Kalk in den Ätherauszug mit über. Wir führen seit Jahren alle Extraktionen mit dem von unserm Herrn Gustav Barthel konstruierten Extraktions-Apparat aus und wenden letzteren auch für die Untersuchung der narkotischen Extrakte an. Zumeist arbeitet man aber mit dem Soxhlet'schen Apparat. Erst nachdem festgestellt worden war, dass die abweichenden Ergebnisse nicht in der Verschiedenheit des Kalkes ihre Ursache hatten, lenkte sich unsere Aufmerksamkeit auf die Apparate. Soxhlet lässt bekanntlich die auszuziehende Masse in eine Papierpatrone, welche unten eine lockere Schicht Watte enthält, bringen, während Barthel den Hals seines Apparates mit einem ungefähr 2 cm hohen Wattefröpfchen

ziemlich fest verstopft und die Masse ohne Umhüllung, welche hier nicht notwendig ist, in den Apparat einfüllt. Vergleichende Proben haben nun ergeben, dass das Filtrierpapier der Soxhlet'schen Patrone thatsächlich feine Kalkteile, besonders gegen Ende der Extraktion durchlässt und dass dadurch entweder direkt zu hohe oder indirekt durch Filtrieren und Verlust zu niedere Zahlen gewonnen werden. Wie schon erwähnt, sind diese Übelstände beim Barthel'schen Apparat hier niemals beobachtet worden, was um so mehr in die Wagschale fallen dürfte, weil derartige Bestimmungen zu den laufenden Arbeiten des hiesigen Laboratoriums gehören. Da beide Apparate nicht im Prinzip, sondern nur äusserlich verschieden sind, so wurde der Soxhlet'sche Apparat in der von Barthel eingeführten Weise angewandt, d. h. es wurde als Filtriermaterial nicht lockere Watte in einer Papierpatrone, sondern ein dichter Wattepfropfen benützt. Der Erfolg entsprach durchaus unsern Erwartungen, der Auszug enthielt keine Kalkteile und ergab bei der Titration normale Zahlen.

Um demnach in allen Fällen befriedigende Ergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, der richtigen Festigkeit und Lage des Wattepfropfens eine gewisse Sorgfalt angedeihen zu lassen; ehe man daher den Extraktionsapparat mit der Kalk-Extraktmischung füllt, überzeuge man sich dadurch von der richtigen Dichtigkeit des Wattepfropfens, dass man letzteren mit einer 2 cm hohen Schicht Äther übergiesst. Ist der Wattepfropfen entsprechend, so müssen unterhalb desselben 3 bis 4 Tropfen in der Sekunde abtropfen.

Weiter ist noch zu betonen, dass nur Äther als Extraktionsmittel benützt werden darf. Ersetzt man denselben durch eine bei höherer Temperatur siedende Flüssigkeit, z. B. Chloroform, so löscht sich der Kalk während des Extrahierens ab und zerfällt zu so feinem Pulver, dass sich der Apparat verstopft und das Durchsickern der Extraktionsflüssigkeit aufhört. Ganz der gleiche Fall tritt ein, wenn man das mit Kalk verriebene Extrakt nicht sofort, sondern erst nach 1 bis 2 Tagen (!) extrahiert.

Wir sind überzeugt, dass nach diesen Darlegungen unsere Methode auch in anderen Händen, wie es teilweise schon der Fall ist, stets übereinstimmende Zahlen liefern wird, wollen aber noch ausserdem an besonderer Stelle eine Beschreibung und Abbildung des Barthel'schen Apparates bringen.

Extractum Malti.

2,0 Malzextrakt

werden zur Bestimmung der Trockensubstanz, beziehentlich des Wassers verwendet, das getrocknete Extrakt dient zur Ermittlung der Asche und letztere zur Bestimmung der Phosphorsäure.

10,0 Extrakt

werden in etwa

50,0 Wasser

gelöst und die vorhandene freie Säure mit

$\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak

gemessen unter Verwendung von empfindlichem Lackmus-Postpapier als Indicator.

Zur Ermittlung der Eiweissstoffe werden 2,0 Extrakt scharf getrocknet, in denselben der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt und die erhaltene Zahl mit 6,25 multipliziert.

Maltose.

Eine Lösung von

1,0 Malzextrakt

wird zu

100 ccm

aufgefüllt und die Maltose in derselben gewichts- und mass-analytisch mit Fehling'scher Lösung bestimmt.)*

Es ist bekannt, dass die Ermittlung des Maltosegehaltes im Bier und Malzextrakt nach den gebräuchlichen Methoden immer nur eine annähernde ist, da in diesen Präparaten Körper vorhanden sind, welche das Resultat beeinflussen, im vorliegenden Falle Fehling'sche Lösung reduzieren. Um zu erfahren, welchen Einfluss Dextrin auf die Ergebnisse dieses Verfahrens auszuüben vermag, stellten wir folgenden Versuch an:

Eine Auflösung von Dextrinum purissim. wurde mit Alkohol in langsamen Strahle versetzt, der entstandene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen, wieder in Wasser gelöst und mit demselben diese Operation noch zweimal wiederholt; nach dem Abfiltrieren wurde er im luftverdünnten Raume bei 40° schnell getrocknet. 1,0 dieses derartig von Traubenzucker befreiten Dextrins wurde in folgender Weise mit Fehling'scher Lösung aufgekocht und das ausgeschiedene Kupferoxydul gewogen. Es wurden erhalten:

Nach einmaligem Aufkochen 24 mg Cu	= 1,30 %	Traubenzucker
Nach fünf Minuten langem Kochen 29 mg Cu	= 1,55 „	„
Nach fünfzehn Minuten langem Kochen 37 mg Cu	= 1,94 „	„

*) Schmidt. Pharm. Chemie. II. S. 642 u. 646.

Unsere Voraussetzung hat sich demnach bestätigt; immerhin fallen die Differenzen bei kleineren Dextrinmengen, wie sie in guten Malzextrakten vorhanden sind, nicht in die Wagschale.

Dextrin.

Die Bestimmung des Dextrins neben der Maltose pflegt nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren in der Weise ausgeführt zu werden, dass das Dextrin durch Erhitzen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt, letzterer aus der Differenz der Bestimmungen vor und nach dem Invertieren durch Fehling'sche Lösung ermittelt und dann auf Dextrin berechnet wird.

Die nach diesem Verfahren zur Überwachung des Betriebes vorgenommenen Bestimmungen führten zu überraschenden Ergebnissen. Es zeigte sich nämlich, dass die Summe der für die Maltose und für das Dextrin erhaltenen Zahlen in keinem Einklange zu dem für den Trockenrückstand ermittelten Werte stand; meist war letzterer sogar kleiner als erstere, allein auch im umgekehrten Falle war der Unterschied so gering, dass dieser Wert unmöglich die übrigen im Malzextrakt noch vorhandenen Körper umfassen konnte! Nachfolgende Tabelle mag dies veranschaulichen.

In 100 Teilen:

Trockenrückstand	28.45	40.60	44.05	46.50	50.05	56.10	55.20	58.12	34.80	49.35	44.90
Maltose	21.50	28.05	33.05	37.75	37.75	42.05	43.55	46.80	23.25	32.05	27.40
Dextrin	8.14	13.36	12.91	14.53	15.80	14.50	14.44	14.94	10.48	16.00	16.74

Unserer wiederholt durchgeprüften Lösungen sicher, konnten wir die Ursache dieser Unterschiede nur darin vermuten, dass bei dem Invertieren des Dextrins andere, den Bestandteilen des Malzextraktes entstammende Körper auftreten, welche ebenfalls auf alkalische Kupferlösung reduzierend einzuwirken vermögen. Wollten wir daher auf unser Streben, auf analytischem Wege zu einer befriedigenden Wertschätzung des Malzextraktes zu gelangen, nicht Verzicht leisten, so mussten wir uns der Aufgabe unterziehen, ein besseres Bestimmungsverfahren des Dextrins im Malzextrakte ausfindig zu machen.

Das Dextrin durch starken Alkohol abzuscheiden und als solches zur Wägung zu bringen, eine Methode, die in der Brennereipraxis sehr beliebt ist, versuchten wir zunächst; wir erhielten auf diese Art Zahlen, die zwar augenscheinlich weit besser, als die früheren mit den wirklichen

Verhältnissen im Einklang standen, allein trotzdem immer noch zu hoch gegriffen sein mussten, da sich ergab, dass durch den Zusatz von Alkohol mit dem Dextrin auch die Eiweisskörper gefällt wurden. Der Umstand ferner, dass sich auch geringe Mengen von Maltose in dem mit Alkohol gewonnenen Niederschlage befanden, konnte die Genauigkeit dieses Verfahrens nicht vermehren.

In befriedigender Weise gelang uns jedoch die Bestimmung des Dextrins dadurch, dass wir den durch Alkohol erhaltenen Niederschlag nochmals in Wasser lösten, die Lösung aufkochten, filtrierten, nunmehr mit Fehling'scher Lösung vor und nach dem Invertieren titrierten und die Differenz beider Bestimmungen in Rechnung brachten.

Dass es uns gelungen ist, auf diese Weise jene oben erwähnten, alkalische Kupferlösung reduzierenden Körper unschädlich zu machen, zeigen folgende Versuche:

1,0 Malzextrakt

lieferte bei direkter Titration mit Fehling'scher Lösung 63,20 % Maltose.

1,0 Malzextrakt

wurde mit HCl invertiert, titriert und die Differenz gegen die vorige Bestimmung auf Dextrin berechnet: 5,67 % Dextrin.

5,0 Malzextrakt

wurde in der im vorigen Absatz unter „Maltose“ beschriebenen Weise mit Alkohol gefällt, das ausgeschiedene Dextrin in Wasser gelöst, die Flüssigkeit durch Einstellen der Schale in ein Vakuum der Fabrik bei 50° — feuchtes Dextrin erleidet über 70° erhitzt eine teilweise Umwandlung in Traubenzucker*) — auf ein kleines Volumen eingedampft und das Dextrin noch zweimal der Fällung mit Alkohol und weiteren Behandlung in derselben Weise unterworfen. Das so von jeder Beimengung von Traubenzucker befreite Dextrin wurde vor und nach dem Invertieren mit Fehling'scher Lösung titriert und ergab nunmehr im ersteren Falle kein Resultat, im letzteren 2,3 % Dextrin.

Um den Beweis zu erbringen, dass diese Zahl nicht deshalb so niedrig sei, weil vielleicht durch den Alkohol nicht alles Dextrin gefällt wurde, vereinigten wir sämtliche alkoholische Flüssigkeiten, in denen jener Fehlbetrag enthalten sein musste, dampften dieselben in oben beschriebener Weise im Vakuum ein und bestimmten im Rückstande den Maltosegehalt vor und nach dem Invertieren; die Differenz beider Bestimmungen wurde auf Dextrin berechnet. Es wurden gefunden: 63,80 % Maltose, 0,992 % dextrinartige Körper.

Ob dieser Körper Dextrin ist, welches der Fällung entgangen, können wir nicht entscheiden, es scheint uns dies jedoch sehr unwahrscheinlich; wir glauben vielmehr, dass wir denselben als einen kleinen Teil

*) Schmidt, Pharm. Chemie. II. S. 633.

jener oben erwähnten, durch das Invertieren des Dextrins bei Gegenwart aller im Malzextrakte vorhandenen Bestandteile sich bildenden Körper, welche die Fehling'sche Lösung stärker reduzieren und infolge dessen jene zu hohen Zahlen veranlassen, anzusprechen haben. Wir wählten deshalb dafür die Bezeichnung „dextrinartige Körper“.

Was die Bestimmungen nach unserem Verfahren wesentlich genauer macht, als die alte Methode, das ist der wichtige Umstand, dass durch die Trennung des Dextrins von der Maltose die Möglichkeit geschaffen ist, eine fünfmal grössere Menge von Extrakt in Arbeit nehmen zu können, sodass die richtige Konzentration der Lösung, das Haupterfordernis zur Erzielung genauer Ergebnisse mittelst Fehling'scher Lösung auch dem Dextrin zu Gute kommt.

Mit Vorstehendem glauben wir den Beweis für die Richtigkeit unserer Behauptungen erbracht und unsere Methode gefestigt zu haben; nachfolgende Analysen mögen den Unterschied in den Ergebnissen des alten und des neuen Bestimmungsverfahrens noch weiterhin darthun:

In 100 Teilen:

Trockenrückstand	77.60	71.00	76.50	
Asche	1.30	1.30	1.42	
Maltose	68.60	62.50	70.30	
Dextrin	Nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren bestimmt	11.80	9.60	7.50
	Durch Fällen mit Alkohol und Trocknen ermittelt	10.40	9.20	6.20
	Nach unserem neuen Verfahren erhalten	6.10	4.50	2.60

Der Gang unseres neuen Verfahrens zur Bestimmung des Dextrins im Malzextrakt ist folgender:

- 5,0 Malzextrakt
- werden in
- 25,0 Wasser
- gelöst, mit
- 400,0 absoluten Alkohols
- unter Umrühren im langsamen Strahl versetzt und 12 Stunden zum Absetzen bei Seite gestellt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird filtriert, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit Alkohol nachgewaschen, in etwa
- 60,0 Wasser
- gelöst, die Lösung aufgeköcht, filtriert, abgekühlt und zu
- 100 ccm
- aufgefüllt.
- 50 ccm dieser Lösung
- werden zu direkter Titration mit Fehling'scher Lösung zur Bestimmung

der mit dem Dextrin ausgefallten Maltose benutzt, die übrigen

50 ccm

werden mit

0,5 ccm Salzsäure

versetzt, 3 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, sodann mit Natronlauge genau neutralisiert und wiederum mit Fehling'scher Lösung titriert.

Die Differenz beider Bestimmungen wird auf Dextrin berechnet.

Die Reduktionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung, welche Dextrin selbst besitzt, kommt, wie schon früher angedeutet, hier nicht in Betracht, sie würde im allerungünstigsten Falle der unter „Maltose“ beschriebenen Versuche bei einem Gehalte von 5 % Dextrin 0,097 %, bei einem solchen von 16 % den Betrag von 0,31 % zu Gunsten der Maltose ausmachen.

Diastase.

Zur Bestimmung des Diastasegehaltes bedienen wir uns der Methode von Dunstan und Dimmock, *) da diese einerseits bereits Eingang gefunden hat — mit derselben erzielte Ergebnisse liegen vor von Geissler und von Schweissing — andererseits sich durch Einfachheit und leichte Ausführbarkeit auszeichnet. Man arbeitet nach diesem Verfahren mit einer von uns getroffenen Abänderung folgendermassen:

Eine Anzahl von Reagensgläsern füllt man mit je 10 ccm einer 1 %igen Stärkelösung und setzt dazu eine 10 %ige Malzextraktlösung in der Weise, dass man zum Inhalt des ersten Glases 0,2 ccm, zu dem des zweiten 0,3 ccm u. s. w. der Malzextraktlösung hinzufügt. Die so vorbereiteten Gläser bringt man in geeigneter Weise in ein Wasserbad und erhitzt drei Stunden lang auf eine Temperatur von 60 °. Nach Verlauf dieser Zeit prüft man den Inhalt der Gläser auf vorhandene Stärke durch Zusammenbringen eines Tropfens derselben mit einem Tropfen Jodlösung.

Die ursprüngliche Vorschrift von Dunstan und Dimmock schreibt die Anwendung einer Stärkelösung von 0,1 : 100,0 vor; man muss dann an Stelle der Reagensgläser kleine Kölbchen verwenden, von denen man bei den gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen eine grössere Anzahl nicht auf einmal in einem Wasserbade unterbringen kann. Diese Unannehmlichkeit wird vermieden durch die von uns beschriebene Abänderung, die wir trafen, nachdem wir uns durch Versuche überzeugt hatten, dass die Konzentration der Stärkelösung innerhalb der Grenzen von 1 : 20 bis 1 : 1000 unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ohne

*) Hager. Handb. d. pharm. Praxis. Ergänzt.-Band. S. 696.

wesentlichen Einfluss auf das analytische Ergebnis des Prüfungs-Verfahrens ist.

Die Untersuchungsergebnisse werden meist derartig ausgedrückt, dass man sagt: ein Teil Malzextrakt zersetzt x Teile Stärke; will man den Prozentgehalt an Diastase ausdrücken, so legt man die Berechnung zu Grunde, dass 1 Teil Diastase 2000 Teile Stärke zersetzt.

Fette und Oele.

Die Untersuchung derselben zerfällt in folgende Teile:

Bestimmung

- a) des spez. Gew. bei festen Fetten nach der Hager'schen Schwimmprobe und in geschmolzenem Zustand bei 90° C.; bei flüssigen Fetten mit der Mohr'schen Wage bei 15 und bei 90° C.;
- b) der freien Fettsäuren nach Hofmann;
- c) der Jodzahl nach Hübl;
- d) Anwendung der Elaïdinprobe, besonders bei Olivenölen.

Während die Verfahren von a, b und c weiter unten besonders besprochen werden sollen, wollen wir hier nur der Elaïdinprobe gedenken und erwähnen, dass wir diese Probe neben Feststellung der Jodzahl ganz regelmässig machen, aber gefunden haben, dass gleichmässige Ergebnisse nur dann erzielt werden, wenn man in bestimmten Gewichts- oder Volumverhältnissen arbeitet.

Wir verfahren so, dass wir

3 ccm Oel,

2 ccm Salpetersäure sp. G. 1,185,

0,5 Kupferspäne

in eine Probierröhre von 2 cm Durchmesser bringen und hier sich selbst überlassen.

Wir geben diesem Verfahren vor der Anwendung der rauchenden Salpetersäure wegen der ungleichmässigen Zusammensetzung der letzteren den Vorzug.

Ferrum.

Indifferente Eisenoxydverbindungen.

Ferrum oxydatum saccharatum. — — dextrinatum — — lactosaccharatum. — — mannitatum. Ferrum peptonatum.

Der Eisengehalt wird durch Veraschen, Glühen, Ausziehen der Alkalien und nochmaliges Glühen bestimmt; im wässrigen Auszuge wird der Alkaligehalt durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Schwefelsäure ermittelt.

Wir geben der Bestimmung des Eisens auf diese Weise der bequemeren Ausführung wegen den Vorzug vor der massanalytischen, besonders auch weil nach unseren Versuchen die Resultate beider hinreichend genau mit einander übereinstimmen.

Liquor Ferri albuminati — — peptonati.

Bestimmung des Eisengehaltes durch Eindampfen, Trocknen und Veraschen in der im Vorstehenden beschriebenen Weise.

Liquor Ferri oxychlorati. — — dialysati.

Bestimmung des Eisengehaltes, wie oben. Ermittlung des Säuregehaltes nach folgendem Verfahren: 10,0 liquor. werden in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 150 ccm Wasser verdünnt und mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak versetzt; der Kolben wird sodann zur Marke aufgefüllt und der Inhalt filtriert. 100 ccm des Filtrates werden mit $\frac{1}{2}$ N.-Schwefelsäure titriert und das auf diese Weise ermittelte, zur Sättigung der vorhandenen Säure verbrauchte Ammoniak auf Chlorwasserstoff berechnet. (1 ccm $\frac{1}{2}$ N. $\text{NH}^3 = 0,01825 \text{ HCl}$.)

Syrupus Ferri jodati.

Bestimmung des Eisengehaltes: 2,0 des Syrups werden im Trockenschranke völlig ausgetrocknet und sodann im Porzellantiegel verascht. Die völlige Veraschung erfordert ein $1\frac{1}{2}$ —2stündiges Glühen.

Mel.

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

1. 30,0 der gut gemischten Honigprobe werden in 60,0 Wasser gelöst, die Lösung durch ein trocknes Filter filtriert und das

*) Repert. f. anal. Chemie 4, 371.

Filtrat zur Bestimmung des spez. Gew. verwendet. Dasselbe darf nicht unter 1,1111 betragen.

2. 50 cem dieser Lösung werden mit etwas Knochenkohle (nach der ursprünglichen Vorschrift von Lenz mit 3 cem Liquoris Plumbi subacetici und 2 cem Natriumkarbonatlösung) versetzt, filtriert und zur Bestimmung der Drehung im Polarisationsapparat bei 22 cm langer Röhre benutzt. Die Drehung der Polarisationssebene muss mindestens $6^{\circ} 3'$ nach links betragen. Ist die Drehung geringer oder nach rechts, so muss auf Rohrzucker und Traubenzucker in folgender Weise geprüft werden:

- a) Man bestimmt die Menge des vorhandenen Zuckers mit Fehling'scher Lösung vor und nach der Inversion und berechnet die Differenz beider Ergebnisse auf Rohrzucker; die Menge des letzteren soll 8,5 % nicht übersteigen.
- b) Man ermittelt die Menge der unvergärbaren, aus dem Stärke-zucker herrührenden Bestandteile nach Sieben*), indem man zunächst vorhandenen Rohrzucker durch halbstündiges Erhitzen der Honiglösung mit etwas Salzsäure in Invertzucker überführt, letzteren und den vorher vorhandenen nach dem Abstumpfen der Säure durch Kochen mit einem geringen Überschuss an Fehling'scher Lösung zerstört, darnach die Flüssigkeit wieder sauer macht, nochmals eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt und den jetzt neugebildeten, aus den unvergärbaren Bestandteilen des Stärke-zuckers herrührenden Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Es soll hierbei höchstens so viel reduzierende Substanz vorhanden sein, als 5 mg reduzierten Kupfers entspricht.

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

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

Pulpa Tamarindorum.

Die Untersuchung der rohen und der gereinigten Pulpa erstreckt sich auf die Ermittlung des Säuregehaltes, des Zuckers, der Cellulose und des Wassergehaltes; ersterer wird durch Titration mit $\frac{1}{2}$ N.-Ammoniak bestimmt und auf Weinsäure berechnet, der Zuckergehalt wird durch Titration mit Fehling'scher Lösung, das Wasser durch Trocknen bei 100° ermittelt. Die Cellulose wird in der gereinigten Pulpa durch Auswaschen des Löslichen und Trocknen des Rückstandes bei 100° durch Wägen festgestellt; in der rohen Pulpa ermitteln wir den Extraktgehalt, da die Cellulosebestimmung wegen der darin enthaltenen vielen Kerne zu ungenau ist, auf folgende Weise:

100,0 eines Durchschnittsmusters

werden mit etwa

400,0 Wasser

in einem Mörser durchgearbeitet, im Wasserbade erhitzt, die Lösung nach dem Absitzen vom Bodensatz aus Kernen und Schalen in einen Literkolben hinein abgossen, dies Verfahren noch einige Male wiederholt und der Kolben schliesslich bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm einer solchen filtrierten Lösung werden in tariierter Schale eingedampft, drei Stunden lang bei 100° getrocknet und gewogen.

Sapones.

Die Prüfung der Seifen beschränkt sich auf die Ermittlung der freien Fettsäure und des freien Alkalis; beide werden gleichzeitig neben einander in folgender Weise bestimmt:

1,0 der Seife

löst man, je nach der Art der Seife, in

20 bis 50,0 Wasser,

versetzt die Lösung mit so viel Chlornatrium, dass ein kleiner Rest des letzteren ungelöst bleibt, filtriert die ausgesalzene Seife, wäscht mit etwas gesättigter Chlornatriumlösung nach, löst den Filtrerrückstand in Wasser, salzt die Seife nochmals in derselben Weise aus und bestimmt in den beiden vereinigten Filtraten durch Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Schwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator das freie Alkali.

Die zweimal ausgesalzene Seife löst man in
30 ccm absoluten Alkohols

durch Erhitzen im Wasserbade, versetzt die Lösung mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, bestimmt durch Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Kalilauge die freie Säure und berechnet dieselbe als Ölsäure. Da der Alkohol absolutus immer geringe Mengen Phenolphthaleinlösung entfärbender Substanz enthält, so bestimmt man in besonderer Probe diejenige Menge $\frac{1}{100}$ N.-Kalilauge, welche jene 30 ccm Alkohols zur Rötung der Phenolphthaleinlösung erfordern und zieht dieselben von denen der ersten Bestimmung ab.

Die Bestimmung der Asche in aus Pflanzenteilen gewonnenen Extrakten, Tinkturen und Pulvern.

Die Bedeutung, welche die Aschebestimmung für die Wertschätzung von Rohdrogen, wie auch galenischer Präparate gewonnen hat und voraussichtlich noch mehr gewinnen wird, lässt es vielleicht nicht unerwünscht erscheinen, wenn wir im Folgenden über diesen Gegenstand, über welchen sich auch vor kurzem G. Kassner*) in einem längeren Aufsätze verbreitete, unsere eigenen Erfahrungen mitteilen, umsomehr, als letztere für die Notwendigkeit des vom genannten Verfasser vorgeschlagenen Hilfsmittels durchaus nicht sprechen.

Wir bedienen uns zu unseren Veraschungen nicht der althergebrachten Form des Platintiegels, sondern benutzen dazu kleine flache Platinschälchen von etwa 2 cm Höhe und 5 cm Durchmesser; solche Schälchen sind nicht teurer als mittelgrosse Platintiegel, lassen sich angenehmer als letztere reinigen, gestatten der Luft mehr Zutritt und gewähren hinreichenden Raum für das Aufblähen, welches viele Substanzen beim Veraschen zeigen. Eine Reihe solcher Schälchen und eine gewöhnliche Spirituslampe ohne doppelten Luftzug bilden die Hilfsmittel, mit denen wir die in unserem Laboratorium vorkommenden zahlreichen Aschebestimmungen, welche erst wieder in den letzten Monaten um die der Fluidextrakte und der vegetabilischen Pulver vermehrt worden sind, ausführen. Das Verfahren selbst ist folgendes:

*) Pharm. Zeit. 1888. Nr. 101 u. 102.

Die zu veraschende, völlig trockne Substanz — Extrakte, Tinkturen u. s. w. sind vorher im Trockenschanke vollkommen auszutrocknen — verteilt man, wenn sie pulverförmig ist, durch gelindes Rütteln gleichmässig auf dem Boden des Schälchens, stellt letzteres auf ein Platindreieck und erhitzt den Boden der Schale auf einer Seite, knapp am Rande, bis die Destillationsprodukte verflüchtigt sind und der Rückstand an dieser Stelle an zu glimmen beginnt; sobald dieser Augenblick eingetreten ist, entfernt man die Flamme und wiederholt diese Thätigkeit an der der ersten Stelle gegenüberliegenden Seite des Schälchens. Ist die Verbrennung beendet, so bestreicht man mit gross brennender Flamme langsam den Rand des Schälchens vom Boden aus und bringt dadurch den hier haftenden, durch die trockene Destillation entstandenen schwarzbraunen Beschlag zur vollständigen Verbrennung.

Benutzt man zur Ausführung der Bestimmung einen Tiegel, so legt man letzteren schräg und erhitzt so, dass die Substanz von oben herab verbrennen muss.

Bei einer Reihe organischer Substanzen, nämlich solcher, deren Asche reich an Kalkiumsalzen, auch an Eisenoxyd ist, wird dieser einfache Handgriff meist genügen, eine kohlefreie Asche zu erzielen, bei der grösseren Anzahl jedoch hinterbleibt hierbei eine poröse, mehr oder minder stark aufgeblähte Kohle. Mit dieser verfährt man nun folgendermassen:

Man erhitzt mit ganz kleiner Flamme den Boden des Platinschälchens derart, dass derselbe schwach rotglühend erscheint; die poröse Kohle wird nach kurzer Zeit zusehends kleiner werden, zusammensinken und schliesslich — es gehören hierher Wein- und Bierextrakte, Tinkturentrockenrückstände, Getreidemehle, Eigelb, Pepton — vollkommen verbrennen. Wesentlich gefördert wird die Veraschung dadurch, dass man nach gewisser Zeit die poröse Kohle mit einem Platindrahte durchsticht oder auch sie vorsichtig damit umwendet; trotzdem kommt es vor, dass einzelne von Salzen umschlossene Kohleteilchen der Verbrennung hartnäckig widerstehen; auch diese verbrennen schliesslich, wenn man sie durch Befeuchten mit Wasser freilegt, dann trocknet, wiederum zum Glühen bringt und diese Massnahmen nötigenfalls nochmals wiederholt.

Eine weitere Anzahl organischer Substanzen setzt auch diesem Verfahren Widerstand entgegen, nämlich solche, deren Asche, wie die ge-

wisser Pflanzenextrakte, so reich an Alkalisalzen ist, dass dieselbe schmilzt und dabei die Kohleteilchen völlig eingeschlossen hält. Derartige Rückstände behandelt man nach dem Erkalten mit Wasser, bringt dadurch die Salze in Lösung, filtriert, wenn nötig, durch ein kleines Filter, trocknet Rückstand und Filter, bringt beides in gewöhnlicher Weise zur Veraschung, die nun leicht vor sich geht, setzt den wässrigen Auszug wieder hinzu und dampft nochmals ein. Auf diese Weise gelingt es leicht, derartige Körper zu veraschen, ohne grössere Hitze, die hier unfehlbar einen Verlust an Alkalisalzen durch Verflüchtigung mit sich bringen würde, anzuwenden.

Da der Schwerpunkt vorstehenden einfachen Verfahrens in der richtigen Anwendung der Temperatur liegt — bei sorgsam geleiteter Erhitzung erfolgt die Veraschung in verhältnismässig kurzer Zeit und ohne jeden Verlust an Alkalisalzen, während zu starke Glut sie weit zu verzögern vermag —, so ist es ratsamer, sich einer Spiritus- und nicht einer Gasflamme, die von Natur heisser und daher schwerer zu regeln ist, zu bedienen, weiterhin bedarf es aber, um in allen Fällen befriedigende Zahlen zu erlangen, immerhin einer gewissen Geschicklichkeit und eines durch Erfahrungen geschärften Blickes; beide oder doch mindestens das Bestreben, sich letzteren anzueignen, muss man aber von Jedem, der sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt, voraussetzen. Wir müssen von diesem Standpunkte aus alle Vorschläge verwerfen, welche darauf hinauslaufen, die scheinbaren Schwierigkeiten, welche Veraschungen bieten, durch Zusatz fremder Körper zu beseitigen, da wir uns von deren Notwendigkeit nicht zu überzeugen vermögen; dies gilt auch von den Vorschlägen Kassners, der zu veraschenden Substanz Silberpulver oder Eisenoxydul zuzusetzen. Auch das gebräuchliche Verfahren, die Veraschung durch Zusatz von Ammoniumnitrat zu beschleunigen, können wir nicht empfehlen; durch diesen Zusatz wird die Asche qualitativ und quantitativ verändert, es entstehen Nitate, deren völlige Zersetzung eine Temperatur erfordert, bei der auch die Verflüchtigung von Alkalisalzen beginnt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Verfahren machen keinen Anspruch darauf, als „neu“ zu gelten; wir hoffen jedoch, dass die Mitteilungen über die Art der Ausführung Manchem nicht unwillkommen sein wird.

Bestimmung der freien Fettsäuren in Fetten und Ölen nach F. Hoffmann und die Hübl'sche Verseifungsprobe.

Zur Bestimmung der freien Fettsäuren in den Fetten und Ölen nach F. Hoffmann *) löst man

3,0 bei Adeps und Sebum,

5,0 bei ol. cacao

in der zehnfachen Menge säurefreien Äthers und titriert mit $\frac{1}{10}$ N.-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Als „Säurezahl“ bezeichnen wir den Verbrauch von mg KOH für 1,0 Adeps und Sebum, für 10,0 ol. cacao.

Die Hübl'sche Verseifungsprobe**) zum Nachweis von Verfälschungen des Wachses ist eine Erweiterung der vorstehenden Methode; sie gründet sich auf den Umstand, dass das Wachs infolge seiner Zusammensetzung einer bestimmten Menge Alkali bedarf, einerseits zur Sättigung der freien Cerotinsäure, anderseits zur Verseifung des palmitinsäuren Myricilalkohols, dass die so erhaltenen Werte in einem gewissen Verhältnisse stehen und dass die verschiedenen Wachssurrogate — Stearinsäure, Talg, Ceresin, Harz u. s. w. — entweder der einen oder der anderen Zahl nicht genügen.

Zur Ausführung der Prüfung übergießt man in einem Kölbchen 3,0 Substanz mit etwa 20 ccm 95 %igen Alkohols, erhitzt im Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols und bestimmt in der unter „Balsame, Harze, Gummiharze“ beschriebenen Weise mit $\frac{1}{2}$ N.-Kalilauge Säurezahl und Esterzahl; die Summe beider ergiebt die Verseifungszahl.

*) Journ. f. prakt. Chemie. 24. S. 506.

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

Die Hübl'sche Jodadditions-Methode.

Die Hübl'sche Jodadditions-Methode*) zur Prüfung der einzelnen Fette — besonders des Olivenöls — auf Beimengung anderer stützt sich darauf, dass fast alle Fette, und zwar die einzelnen in verschiedenen Mengenverhältnissen, Glyceride gesättigter und Glyceride ungesättigter Fettsäuren enthalten, von denen die letzteren, sowohl im freien wie im gebundenen Zustande eine für jede dieser Säuren bestimmte Menge Jod bei Gegenwart von Quecksilberchlorid und in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Wege der Addition aufzunehmen vermögen.

Zur Herstellung der Jod-Quecksilberchloridlösung werden einerseits etwa 25,0 Jod in 500 ccm 95 $\frac{0}{10}$ gen Alkohols, andererseits 30,0 Quecksilberchlorid in 500 ccm 95 $\frac{0}{10}$ gen Alkohols gelöst, letztere Lösung filtriert, beide Flüssigkeiten vereinigt und der Titer dieser Jod-Quecksilberchloridlösung mittelst Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Die Prüfung wird folgendermassen ausgeführt:

0,3 der trocknenden,

0,4 der nicht trocknenden Oele,

1,0 der festen Fette

werden in etwa 10 ccm Chloroform gelöst und mit 20 ccm der Jodlösung versetzt; ist die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht vollkommen klar, so muss noch etwas Chloroform zugefügt werden, tritt nach kurzer Zeit Entfärbung ein, so muss noch Jodlösung hinzugesetzt werden. Die Flüssigkeit muss nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheinen; nach dieser Zeit setzt man zu derselben 10 bis 15 ccm einer Jodkalium-Lösung (1:10), verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser und titriert mit Natriumthiosulfat unter Zusatz von Stärkekleister das ungebundene Jod zurück. Die auf diese Weise aus der Differenz ermittelte, vom Fett gebundene Menge Jod wird auf 100 Teile des Fettes berechnet und dann als die „Jodzahl“ des betreffenden Fettes bezeichnet.

Der Titer der Jodlösung ist veränderlich und muss daher vor jeder Bestimmung nachgeprüft werden.

Über die Jodzahl des Olivenöls und der zur Verfälschung benutzten Öle siehe Helfenb. Geschäftsbericht 1885. S. 30.

*) Dinglers Journal d. Pharm. Post 1884. Nr. 45 — 47.

Bestimmung des spezifischen Gewichts bei Wachs und bei festen Fetten.

Die Bestimmung des spez. Gew. beim Wachs geschieht nach der Hager'schen Methode wie folgt:

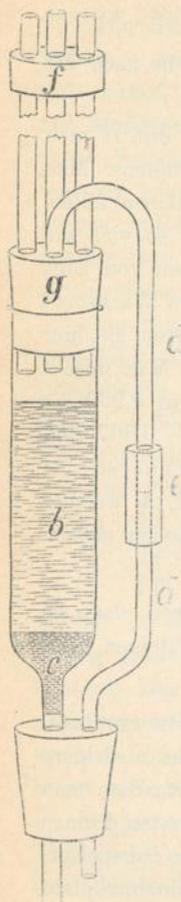
„Am Rand einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches, mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, nähert aber das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes so viel wie möglich, weil ein Herabfallen aus der 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. Gew. von 0,960 — 0,961 — 0,962 — 0,963 — 0,964 — 0,965 — 0,966 — 0,967 und lässt die Wachspelren der Reihe nach in diesen Verdünnungen bei 15 ° C. schwimmen. Das spez. Gew. derjenigen Flüssigkeit, in welcher sich die Perlen in der Schwebe halten — also weder zu Boden sinken, noch obenauf 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.“

Das spez. Gewicht fester Fette wird in derselben Weise ermittelt, nur mit der Abweichung, die der im Vergleich zum Wachs niedrigere Schmelzpunkt von Fetten, wie Adeps und Sebum, erfordert, dass man etwa 5,0 in einem Schälchen schmilzt, mittelst einer erwärmten dünnen Glasröhre etwas Fett aufsaugt, und nun letzteres in ganz naher Entfernung vom Niveau in auf 5 ° abgekühlten Weingeist hineintröpfeln lässt. Nach 12 Stunden nimmt man die Perlen heraus und verfährt wie oben.

Über die Bestimmung des spez. Gew. bei 90 ° siehe unter C.

Der Barthel'sche Extraktionsapparat. *)



Zur Aufnahme der auszuziehenden Substanz dient der abgesprengte untere Teil einer Bürette oder ein vor der Lampe nach nebenstehender Zeichnung passend ausgezogenes weites Glasrohr *b*, welches nach unten in einem auf ein Kölbchen zu setzenden Kork steckt, nach oben durch einen vierfach durchbohrten Kork *g* verschlossen ist, in letzterem befinden sich 3 etwa 1 bis 1,5 m lange, dünnwandige (in der Skizze abgebrochen gezeichnete) Glasrohre, die oben, um ihnen mehr Halt zu geben, nochmals durch eine Korkscheibe *f* verbunden sind. Durch die vierte Durchbohrung des erwähnten Verschlusskorkes *g* geht ein Glasrohr *d*, das den Extrakteur mit dem Kölbchen, welches die zur Extraktion dienende Flüssigkeit enthält, verbindet. Die Verbindung besteht aus zwei Teilen *d* und *d'*, deren genau auf einander passende Enden durch einen darüber geschobenen Kork *e* bei Äther- und Chloroform-Extraktionen (bei Weingeist-Extraktionen kann man sich auch eines Stückchens Gummischlauch bedienen) vereinigt werden.

Um den Apparat in Gang zu setzen, schiebt man den zuletzt erwähnten Verbindungskork *e* nach oben oder unten, bis die Enden der beiden Glasröhrchen frei liegen, lüftet den das Dreiröhrensystem enthaltenden Kork *g* und nimmt ihn mit diesem ab. Das zur Aufnahme der Substanz dienende Rohr *b* verschliesst man nach unten, bei *c*, durch einen ungefähr 2 cm hohen und festgestopften Wattepfropfen und erprobt die hier notwendige Dichtigkeit des Pfropfens durch Übergiessen

desselben mit der zum Extrahieren zu verwendenden Flüssigkeit; es müssen unterhalb drei bis vier Tropfen in der Sekunde ausfließen. Man schichtet alsdann die zu extrahierende Substanz locker darauf und schliesst den Apparat in der dem Öffnen entsprechenden Weise. Die ganze Vorrichtung setzt man auf ein passendes Kölbchen, klemmt letzteres in einen Halter und bringt es über ein Wasserbad. Nach kurzer Zeit werden die sich entwickelnden Dämpfe durch das dünne Röhrchen emporsteigen, in dem als Luftkühler dienenden Dreiröhren-Systeme abgekühlt werden und die Substanz gleichmässig

*) Zu beziehen durch Dr. Rob. Müncke, Berlin, Luisenstrasse.

durchfeuchten und ausziehen. Man reguliert den richtigen Gang des Apparates dadurch, dass man die Entfernung zwischen dem Wasserbad und dem Kölbchen vermindert oder vergrößert.

Der vorstehend beschriebene Apparat zeichnet sich vor dem bis jetzt wohl für den vollkommensten erachteten Soxhlet'schen Extraktionsapparat dadurch aus, dass er nicht so leicht zerbrechlich ist wie dieser und dass alle seine Teile, wenn sie zerbrechen, leicht durch eine nur einigermaßen geschickte Hand ohne Hilfe eines Glasbläfers wiederhergestellt werden können. Die einzelnen Verhältnisse des Apparates sind so gewählt, dass die Substanz von den über ihr befindlichen vier Öffnungen aus vollständig durchfeuchtet wird; es wird dadurch dasselbe erreicht, was der Soxhlet'sche Apparat dadurch erzielt, dass die Substanz immer mit dem Extraktionsmittel bedeckt ist.

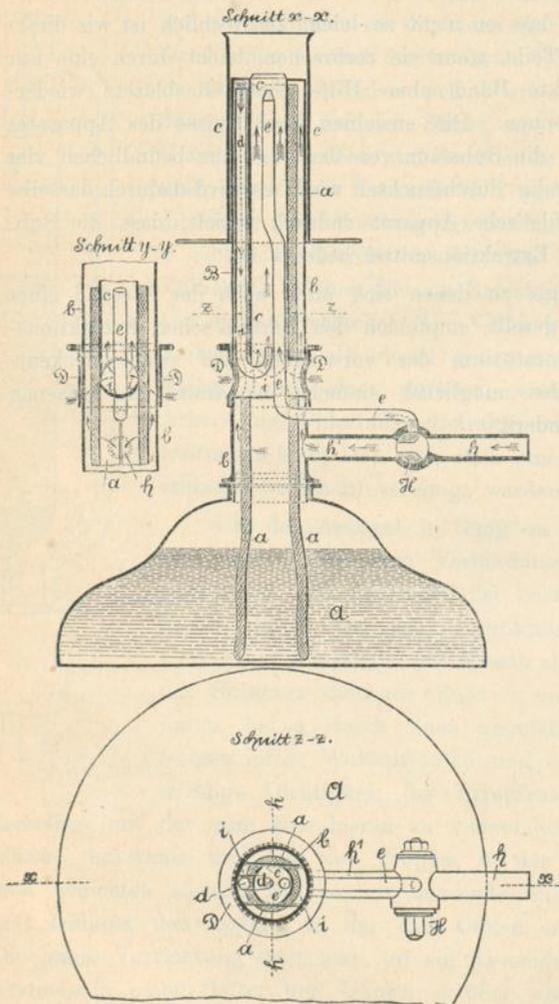
Alle diese Vorzüge, zu denen sich auch noch der Wegfall einer Kühlung mit Wasser gesellt, empfehlen den Barthel'schen Extraktionsapparat für das Laboratorium des vorwiegend auf zwar zweckentsprechende, aber dabei möglichst einfache Apparate angewiesenen Apothekers ganz besonders.

Eine neue, einfache Heiz- und Gebläselampe für Benzin,

(zum Patent angemeldet) konstruiert von Gustav Barthel.*)

Die Lampe besteht aus dem mit Benzin angefüllten Behälter A und dem Brenner B, welcher dem Bunsenbrenner insofern ähnelt, als

derselbe, wie dieser, unten die Luftregulierungshülse D trägt. Innerhalb des Brennerrohres b befindet sich ein zweites Rohr c, an welches ein von oben nicht sichtbarer, nach unten in den Behälter A hinreichender Docht sich so eng anlegt, dass zwischen ihm und dem äusseren Brennerrohre b noch genügend Raum bleibt, um einen durch das Rohr h kommenden Luftstrom hindurch zu lassen. Ein solcher kann jedoch nach oben hin nicht frei austreten, denn daselbst ist das innere Rohr c mit dem äusseren Rohre b fest verbunden, sondern muss von dort aus durch ein im Docht-raum liegendes Rohr d seinen Weg nach dem innern Teil c des



Brenners nehmen. Der Luftstrom wird geliefert, entweder durch eines der gebräuchlichen Wasserstrahlgebläse oder durch den kleinen Barthel'schen

*) Die Anfertigung der Lampe haben die Herren Kaeher & Martini in Berlin W, Wilhelmstrasse, übernommen.

elektrischen Gebläseapparat (siehe den nächst beschriebenen Apparat); er geht durch den Hahn H, der so durchbohrt ist, dass er bei der gezeichneten Stellung sämtliche Luft in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung hindurchlässt, bei einer Umdrehung jedoch einen Teil derselben durch das Rohr e ableitet. Die das Rohr h durchströmende Luft steigt neben dem Dochte a aufwärts, beladet sich hier mit den leicht flüchtigen Dämpfen des Benzins, strömt durch das Rohr d wieder abwärts in den unteren Teil des Brenners, mischt sich hier mit einem regulierbaren, durch D eintretenden Luftstrom und brennt am oberen Ende des Brennerrohres wie Leuchtgas, d. h. leuchtend oder blau, je nachdem man durch D mehr oder weniger atmosphärische Luft hinzutreten lässt. Die über das äussere Brennerrohr b verschiebbar befestigte Hülse C wird durch die Flamme selbst erhitzt und wirkt ihrerseits auf den Docht erwärmend ein, sodass auch die schwerer flüchtigen Teile des Benzins zur Verflüchtigung und Verbrennung gelangen.

Will man den Brenner in Gang setzen, so verbindet man das Ansatzrohr h mit einem der bezeichneten Gebläseapparate, zündet das sich entwickelnde Gas an der Spitze des Brennerrohres b an, reguliert die Höhe der Flamme durch Auf- und Abschieben der Hülse C und die Luftzufuhr durch die Hülse D. Um eine Gebläseflamme zu erzielen, sperrt man die Luftzufuhr bei D nach Bedarf ab und dreht den Hahn H in die der vorigen entgegengesetzte Stellung; man leitet dadurch, wie schon erwähnt, einen Teil der Luft durch das Rohr e derart ab, dass man denselben zur Erzeugung einer sehr heissen Stichflamme benutzt.

Beide Flammen besitzen eine bedeutende Heizkraft; in der Heizflamme schmilzt Kupferdraht von 2 mm Dicke, in der Gebläseflamme solcher von 4 mm Stärke sofort zu einer Kugel zusammen.

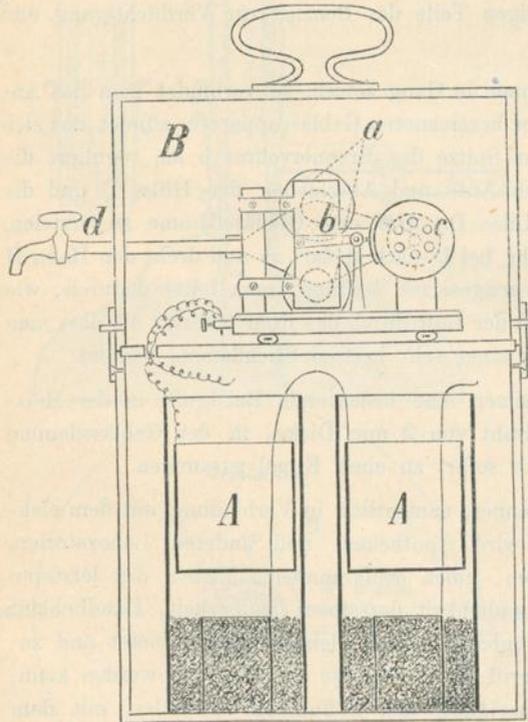
Der Barthel'sche Brenner, namentlich in Verbindung mit dem elektrischen Gebläseapparat wird Apotheken- und anderen Laboratorien, welche ohne Gas arbeiten, einen willkommenen Ersatz des letzteren bieten, da er die Annehmlichkeit desselben: Sauberkeit, Handlichkeit und augenblickliche Verfügbarkeit, auf kleinem Raume bietet und zugleich durch einen Handgriff in ein Gebläse umgewandelt werden kann; er ist aber auch dazu geeignet, den Wünschen so vieler, mit dem denaturierten Spiritus unzufriedener, praktischer Apotheker entgegenzukommen, da er jede Weingeistlampe in der Leistung übertrifft. Der Barthel'sche Brenner, im hiesigen Laboratorium entstanden, ist daselbst in verschiedenen Exemplaren in Anwendung; die Erfahrung hat hierbei gelehrt, dass es einen billigeren Heizapparat nicht giebt — die Unter-

haltungskosten betragen nicht ganz 2 Pfennige für die Stunde bei einer Heizflammenhöhe von 12 cm — dieselben sind demnach niedriger wie bei Gas oder Weingeist. Die Anschaffung macht sich deshalb in kurzer Zeit bezahlt.

Elektrischer Gebläseapparat,

konstruiert von G. Barthel. *) (Zum Patent angemeldet).

Die Einrichtung des höchst einfachen Apparates dürfte leicht aus untenstehender Zeichnung ersichtlich sein. Im unteren Teile des abgebildeten Kastens befinden sich vier kleine Meidinger'sche Elemente,



wie sie, nur in grösserer Form, in der Telegraphie verwendet werden, welche den Strom zum Betriebe des im oberen Teile des Kastens befindlichen Gebläses liefern. Letzteres ist folgendermassen eingerichtet: Ein Elektromagnet (mit *a* bezeichnet) und ein davorliegender Anker *b*

mit Stromunterbrecher sind derartig angeordnet, dass die vibrierende Bewegung, in welche der Anker, wenn der Strom geschlossen ist, versetzt wird, dazu

benutzt wird, eine blasebalgartige Luftpumpe zu treiben. Zu diesem Zwecke besitzt der Anker *b* eine in eine Scheibe endigende Fortsetzung,

*) Die Anfertigung haben die Herren Kaehler & Martini in Berlin W, Wilhelmstrasse, übernommen.

die mit einer anderen gleich grossen, feststehenden Scheibe durch ein luftdicht darüber gespanntes Gummihütchen verbunden ist. Die eine dieser Scheiben ist mit einem Saug-, die andere mit einem Druckventil verbunden. Der ganze Apparat befindet sich in einem Kasten mit Handgriff und besitzt nur eine Höhe von ca. 25 cm.

Wird der Strom geschlossen, so gerät der Anker in die bekannte vibrierende Bewegung, wie wir sie an den elektrischen Läutwerken kennen, und überträgt letztere auf den Blasebalg, bringt dadurch die Ventile zum Spielen und erzeugt so einen gleichmässigen Luftstrom, der durch ein zum Regulieren mit Hahn versehenes Rohr abgeführt wird und sich sehr bequem zur Erzeugung eines Spiritus- oder Gasgebläses, ferner zu Lötrohrarbeiten und zum Betriebe der vorher beschriebenen Heiz- und Gebläselampe eignet.

Die Füllung der Meidinger'schen Elemente (Kupfervitriol und schwefelsaure Magnesia) reicht bei täglich zweistündigem Gebrauche ein Jahr aus und verursacht etwa 1,50 Mark Betriebskosten für den gleichen Zeitraum.

Erklärung der Zeichnung:

- A. Unterer Teil des Kastens, enthaltend 4 Meidinger'sche Elemente, von denen 2 sichtbar sind.
- B. Oberer, den Gebläseapparat enthaltender Teil des Kastens; derselbe ist leicht abnehmbar.
 - a. Elektromagnet.
 - b. Davorliegender Anker.
 - c. Bewegliche, am Anker befestigte Metallscheibe.
 - d. Rohr zum Abführen der erzeugten Gebläseluft.

C.

Untersuchungs-Ergebnisse.

Acetum Scillae.

In den vorigen Annalen S. 7 erlaubten wir uns, die Aufmerksamkeit auf die Schwankungen im Essigsäuregehalt des Meerzwiebeleessigs zu lenken und die Vermutung auszusprechen, dass das Auspressen und Filtrieren Verluste an dieser flüchtigen Säure mit sich bringen könne. Wir würden kein Gewicht auf diese Umstände legen, wenn nicht die Pharmakopöe einen Gehalt von 5,1 Prozent Essigsäure verlangte und eine Prüfung hierauf vorschriebe. Wir hatten im vorigen Jahre noch die Menge der in der Meerzwiebel enthaltenen Säure bestimmt und gefunden, dass dieselbe, auf Essigsäure berechnet, den Gehalt an dieser um 0,04 bis 0,05 Prozent erhöht. Im Jahre 1888 verfahren wir nun derart, dass wir eine Probe nach 8 tägiger Maceration, eine weitere nach dem Auspressen und schliesslich eine solche nach dem Filtrieren titrierten.

In vier verschiedenen Fällen erhielten wir nachstehende Zahlen:

	I	II	III	IV	
Spez. Gew. b. 15 °	1,024	1,022	1,022	1,023	
Nach der Maceration	5,10 ‰	5,10 ‰	5,16 ‰	5,16 ‰	Essigsäure
Nach dem Pressen	5,07 „	5,04 „	5,16 „	5,04 „	„
Nach dem Filtrieren	5,07 „	4,98 „	5,10 „	5,04 „	„

Obwohl bei der Herstellung alle Sorgfalt auf genaues Wägen verwendet worden war (die erste Reihe der Essigsäurezahlen beweist dies) so können kleine Schwankungen dabei doch kaum vermieden werden; bezeichnend ist aber, dass der Essigsäuregehalt während der Arbeit des Auspressens und Filtrierens zurückgeht.

Unsere diesbezügliche Vermutung hat sich also wohl bestätigt und der von der Pharmakopöe verlangte Gehalt von 5,1 Prozent Essigsäure dürfte zumeist nur auf dem Papiere stehen.

Für die Revision der Pharmakopöe möchten wir uns deshalb den Vorschlag erlauben, unsere Beobachtungen zu berücksichtigen und nur 5 oder noch besser 4,9—5,1 Prozent Essigsäure im Meerzwiebeleessig zu beanspruchen.

Acidum tartaricum.

Die Weinsäure kam in 16 Posten zur Untersuchung und gab zu Beanstandungen keine Veranlassung. Denn während in früheren Jahren metallische Verunreinigungen in der „bleifreien“ Ware zum Öfteren auftauchten, waren die letzteren Lieferungen immer metallfrei. Auch die Prüfungen auf Oxalsäure, Schwefelsäure und Kalk ergaben stets negative Resultate. Ein Ozongeruch, wie ihn Abt*) beobachtete, wurde hier noch niemals bemerkt, obwohl wir reichlich Gelegenheit hierzu haben. Wir vermuten daher, dass die von Abt berichtete Erscheinung einem Zufall zuzuschreiben ist.

Acidum oleïnicum.

Wir verwenden die Ölsäure in ziemlich grossen Mengen zu unserem Heftpflaster „Marke Dieterich“ und müssen besonders darauf achten, dass das Nebenprodukt der Stearinsäurefabrikation keine allzugrossen oder schwankende Mengen unzersetzter Glyceride enthält.

Wir titrieren zu diesem Zweck die weingeistige Ölsäurelösung unter Benützung von Phenolphthaleïn als Indikator mit spirituöser N.-Kalilauge. Auf diese Weise erhielten wir im verflossenen Jahre folgende Zahlen:

1. 94,00 % Ölsäure,
2. 94,47 „ „
3. 94,00 „ „
4. 94,00 „ „
5. 94,50 „ „
6. 94,50 „ „
7. 94,00 „ „
8. 94,00 „ „
9. 96,82 „ „
10. 96,38 „ „
11. 96,82 „ „

Man darf also einen Prozentsatz von 93—97 annehmen.

Im allgemeinen Interesse stellten wir auch nach Hübl die Jodzahl zu verschiedenen Malen fest und fanden sie bei 74—76. Wir gedenken auf diesen Punkt später nochmals zurückzukommen.

*) Pharm. Ztg. 1888. Nr. 66.

Adeps suillus.

Das Schweinefett gelangte in 15 Posten zur Untersuchung. Von diesen waren 8 selbst ausgelassen und 7 gekauft unter der Marke „Radbruch“. Wie wir bereits in den Annalen 1887 berichteten, zeigt ein aus Schmer gewonnenes Fett ein von dem aus Speck bereiteten verschiedenes Verhalten. Der Schmelzpunkt des letzteren ist etwas niedriger und umgekehrt ist die Jodzahl höher. Wir benutzen die Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass die Verschiedenheit, welche die Konsistenz eines im Sommer und eines im Winter ausgelassenen Fettes zeigt, nur rein physikalische Ursachen zu haben scheint, da beide Fette, wenn sie einige Zeit der Temperatur des Eiskellers ausgesetzt sind, denselben Schmelzpunkt haben.

Zur Kontrolle des nach der Hager'schen Schwimmprobe bestimmten spez. Gew. stellten wir dasselbe auch bei 90 ° C. fest. Nachstehende Tabelle enthält die gewonnenen Werte:

		Spez. Gew. bei 15° C.	Spez. Gew. bei 90° C.	Schmelz- punkt	Säure- zahl	Jod- zahl
Aus Schmer selbst ausgelassen	1.	0,942	—	43° C.	1,1	49,0
	2.	0,932	—	44° C.	1,4	51,5
	3.	0,933	—	44° C.	1,1	50,7
	4.	0,935	—	43° C.	1,1	50,7
	5.	0,940	—	44° C.	1,1	52,0
	6.	0,929	0,897	43° C.	1,4	50,5
	7.	0,933	0,895	44° C.	1,1	50,5
	8.	0,930	0,892	44° C.	1,1	52,0
„Radbruch“	9.	0,937	—	40° C.	1,4	61,8
	10.	0,937	—	41° C.	1,3	61,80
	11.	0,930	—	39° C.	1,7	61,9
	12.	0,936	0,897	39° C.	1,7	61,3
	13.	0,930	0,899	38° C.	3,9	63,0
	14.	0,939	0,897	37° C.	0,7	63,4
	15.	0,937	0,897	37° C.	0,7	59,1

Auf Grund unserer früheren Beobachtungen können wir die Marke „Radbruch“ nicht als ein reines Schmerfett ansprechen und möchten eher vermuten, dass wir darin ein aus Speck gewonnenes Fett vor uns haben, von welchem, um es etwas konsistenter zu machen, ein Teil seiner flüssigen Bestandteile (das „Schmalzöl“) abgepresst ist. Als sehr

erfreulich darf die Gleichmässigkeit des Schmelzpunktes und der Jodzähl in jeder Gruppe für sich bezeichnet werden; vergleicht man dagegen die einzelnen Fettproben in Bezug auf das spez. Gew. bei 15 ° und bei 90 °, so ergeben sich solche Verschiedenheiten, dass die Schlussfolgerung, die Bestimmung des spez. Gew. bei 15 ° sei in diesem Falle ziemlich ungenau, recht nahe liegt. Wir werden diesem Punkte im nächsten Jahre weiter Aufmerksamkeit schenken.

Von den mit Schweinefett vorgekommenen und publizierten Verfälschungen möchten wir nur die folgenden erwähnen:

A. H. Allen berichtet *) von einem Kokosnussölgehalt und will denselben durch die verschiedenen Verseifungszahlen nachweisen, indem er durchschnittlich für Schweinefett 289 und für Kokosnussöl 219 annimmt.

Hübl und Benedikt,**) beide Autoritäten auf diesem Felde, beziffern erstere dagegen mit 196 und letztere mit 261,3.

Entweder liegt hier ein Irrtum vor oder Allen schlägt zur Feststellung des Verseifungswertes ein vom Hübl'schen verschiedenes Verfahren ein.

Ein weit schärferer Nachweis scheint uns übrigens in der Abweichung der Hübl'schen Jodzähl zu liegen. Dieselbe beträgt nach Hübl bei Kokosnussöl 8,9 und nach unseren Untersuchungen bei Schweinefett aus Schmer 47,0 bis 56,0, bei solchem aus Speck 63,0 bis 66,0.

Eine Bestimmung der Jodzähl wird also ganz sichere Schlüsse zulassen. Ausserdem ist bemerkenswert, dass selbst das beste Kokosnussöl viel mehr freie Fettsäure wie Schweinefett enthält.

Weiter berichtet Ambühl***) von 43 Fälschungen mit Baumwollensamenöl unter 77 Proben Schweineschmalz. Zum Nachweis bestimmte er a) die scheinbare Dichte bei 100 °, b) machte er die Bechi-Hehner'sche Reaktion und c) stellte er die Temperaturerhöhung nach Maumené beim Zusammenbringen mit konz. Schwefelsäure fest. Wir glauben nach den von uns gemachten Erfahrungen nur dem letzten Verfahren eine Bedeutung beimessen zu sollen, müssen aber auch hier wieder die Verschiedenheit der Jodzahlen, die nach Hübls und auch nach unseren Bestimmungen 105—108 für Baumwollensamen und 47,0—56,0, bezw. 63,0—66,0 für Schweinefett betragen, betonen.

*) Zeitschrift f. angewandte Chemie. 1888. Heft 24. S. 716.

***) Durch Kremel, Pharm. Post. 1889. Nr. 1.

***) Chem. Ztg. 1888. Nr. 92.

Es wurde verschiedentlich die Vermutung ausgesprochen, dass die Fälschungen mit Baumwollsesamenöl durch Talgzusätze ermöglicht würden, so dass das sogenannte Amerikanische Schweineschmalz eine Mischung von Schweinefett einerseits und Talg und Baumwollsesamenöl andererseits sei.

Nach unserer Ansicht ist dagegen ein Ölzusatz dadurch ermöglicht, dass die vom Schweinefett abgepressten flüssigen Teile, das schon genannte „Schmalzöl“, höher im Preise stehen, wie das Fett selbst und besonders wie das Kottonöl. Es ist also kein übles Geschäft, das teure Schmalzöl abzupressen und es durch billiges Kottonöl zu ersetzen. Uns sind die erwähnten Verfälschungen bisher nicht unter die Hände gekommen, ebensowenig konnten wir Schlüsse auf Talgzusatz ziehen; es mag dies aber daher kommen, dass wir zu Pflastern nur die anerkannt gute Marke „Radbruch“, für Salben dagegen nur selbst ausgelassenes Fett verwenden.

Äther.

Während wir in den vorigen Annalen von einem säurehaltigen Äther und den Versuchen, ihn zu reinigen, zu berichten hatten, dürfen wir in der diesmaligen Ausgabe mitteilen, dass 14 zur Untersuchung gelangte Posten Äther ohne Tadel waren. Übrigens können wir die von verschiedenen Seiten berichtete Beobachtung, dass sich Äther durch Einfluss des Tageslichtes zersetzt und zunächst sauer wird, aus Erfahrung bestätigen. Es ist dies besonders bemerkenswert, weil bei der Titration ätherhaltiger oder ätherischer Lösung die Verwendung sauren Äthers zu Fehlern Veranlassung geben muss.

Balsame, Harze, Gummiharze.

Die Natur der hiesigen Fabrikation bringt es mit sich, dass Gummiharze, Styrax und Kolofonium am häufigsten zur Prüfung gelangen. Wir fanden daher in den früheren Jahren zumeist nur bei den genannten Stoffen Gelegenheit, die von Kremel für Balsame, Harze und Gummiharze empfohlene Hübl'sche Verseifungsmethode in Anwendung zu bringen. Unsere in den vorigen Annalen zum zweiten Mal mitgeteilten, in gedachter Richtung erzielten Ergebnisse waren nicht befriedigend ausgefallen und zogen uns den Vorwurf der Ungerechtigkeit zu*), weil wir das Verfahren nicht auch auf Balsame angewandt hatten.

Dass uns nichts ferner lag, als eine Ungerechtigkeit zu begehen, dürfen wir hier bestimmt versichern und hinzufügen, dass es uns leid thut, uns gerade Herrn Kremel gegenüber, den wir zu den Besten des pharmaceutischen Standes zählen, gedachten Vorwurf zugezogen zu haben. Um Versäumtes nachzuholen, bringen wir heute eine Reihe von Untersuchungen, welche bestimmte Schlüsse über die Grenzen, bis zu welchen die Kremel'sche Empfehlung Berechtigung hat, zulassen dürften. Die nachstehende Tabelle enthält die gewonnenen Werte, wozu nur zu bemerken ist, dass wir mit Ausnahme von Styrax und Terpentin die Balsame speziell zum Zweck der Untersuchung von 3 verschiedenen Handlungshäusern bezogen.

Harze und Gummiharze	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Ammonicum v. h. depurat.	132,0	73,0	205,0
Colofonium	157,0	—	—
	162,4	—	—
	168,0	—	—
	168,0	—	—
	169,6	—	—
	168,0	—	—
Benzoë Siam	140,0	35,0	175,0
Benzoë Sumatra	112,0	51,4	163,4

Von den Gummiharzen liessen wir nur die eine Sorte der Untersuchung unterziehen, da wir in Anbetracht der wenig übereinstimmenden Werte von Anwendung des Hübl'schen Verfahren bei den Gummiharzen absehen zu sollen glaubten.

*) Pharm. Post 18-8. Nr. 14. S. 219.

Balsam	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	In Spiritus lösliche Teile nach Prozenten
Canada —, naturell I	84,0	—	—	—
„ „ II	86,8	—	—	—
„ „ III	85,8	—	—	—
Copaiva —, Marac. I	77,4	—	—	—
„ „ II	86,8	—	—	—
„ „ III	73,7	—	—	—
„ Ostind. I	7,4	11,2	18,6	—
„ „ II	6,5	10,3	16,8	—
„ „ III	6,5	10,3	16,8	—
„ Para I	53,2	—	—	—
„ „ II	53,2	—	—	—
„ „ III	52,3	—	—	—
Mecca —, naturell I	42,7	—	—	—
„ „ II	43,8	—	—	—
„ „ III	43,8	—	—	—
„ gereinigt	40,1	—	—	—
Peru —, I	53,2	201,6	254,8	—
„ II	58,8	196,0	254,8	—
„ III	50,4	196,0	246,4	—
Tolu —, naturell I	126,0	55,0	181,0	—
„ „ II	121,0	60,6	181,6	—
„ „ III	124,1	49,0	173,1	—
„ gereinigt I	158,6	14,0	172,6	—
„ „ II	154,0	32,6	186,6	—
Styrax —, roh	83,0	115,0	198,0	73,21
„ „	72,0	102,0	174,0	74,04
„ „	79,0	95,0	174,0	65,84
„ „	64,4	134,0	198,4	72,10
„ „	70,0	87,0	157,0	72,20
„ „	87,0	162,4	249,4	56,40
Terebinth. commun.	108,2	—	—	—
„ venet.	78,4	—	—	—

Mit ganz wenig Ausnahmen stimmen die Werte gut unter sich überein. Ungefähr die gleichen Säurezahlen haben Canada-, Maracaibo-, Copaivabalsam, Styrax und venetianischer Terpentin; die 3 Marken Copaivabalsam unterscheiden sich erheblich von einander, so dass die

Verfälschung des einen mit dem andern erkennbar erscheint; bemerkenswert ist hier besonders, dass der ostindische Balsam im Gegensatz zu Maracaibo und Para Ester enthält.

Die drei Proben Perubalsam lieferten sehr gut übereinstimmende Zahlen, ebenso der Tolubalsam. Grössere Abweichungen bemerken wir dagegen beim Styrax, der hier bei der Bemusterung und bei Ankunft der gekauften Ware zur Untersuchung gelangte. Es ist dies um so bemerkenswerter, weil wir stets beste Qualität einlegen.

Die wenigen Proben können selbstredend keine Normativzahlen liefern, aber sie zeigen doch die Brauchbarkeit der Methode und ermuntern zur Fortsetzung. Grosse Handlungshäuser scheinen uns am ehesten berufen, die Angelegenheit weiter zu verfolgen und würden damit der Allgemeinheit und nicht minder sich selbst einen Dienst leisten.

Mit gutem Beispiel gehen in dieser Beziehung die Herren Gehe & Co. in Dresden voran. Sie bringen in ihrem April-Bericht 1887 21 nach Kremel ausgeführte Untersuchungen von Perubalsam, die nicht übel unter sich übereinstimmen, von den unseren dagegen sehr erheblich abweichen. Bei einem so dunkelfarbigem Körper hat das Erkennen der Endreaktion beim Titrieren einige Schwierigkeit. Wir suchen dieser dadurch zu begegnen, dass wir die Lösung von 1 g Perubalsam auf 100 ccm verdünnen.

Wir machen hierbei darauf aufmerksam, dass die Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel, welche Kremel gestattet, nicht zulässig ist, weil man dann je nach der Dauer des Erhitzens verschiedene Resultate erhält; die Kalilauge wirkt auf das Chloroform in bekannter Weise zerlegend ein.

Zur Prüfung des Tolubalsams empfiehlt Cripps*), denselben in Schwefelkohlenstoff zu lösen, die Lösung zu filtrieren und das abgedampfte Filtrat mit konzentrierter Schwefelsäure zu versetzen. Reiner Tolubalsam soll eine deutlich rosenrote Färbung zeigen, während ein Zusatz von Styrax oder Harz eine Bräunung hervorruft. Sehr richtig bemerkt hierzu der f—Berichterstatter der Pharm. Zeitung, dass es auch noch andere billige Harze gebe, die sich beim Lösen in Schwefelsäure rot färben.

Wir möchten dem hinzufügen, dass alle Farbenreaktionen, wie sie bei Oelen, Harzen und Balsamen mit konzentrierter Schwefelsäure hervorgerufen werden, unzuverlässig sind; auch aus dem Cripps'schen

*) Pharm. Ztg. 1888. Nr. 98.

Vorschlag leuchtet eine besondere Zuversicht nicht heraus, da er von einer „deutlich rosenroten“ Färbung spricht und andererseits empfiehlt, daneben die Gegenprobe mit einem echten Balsam zu machen. Wir glaubten unter diesen Eindrücken keine Unterlassungssünde zu begehen, wenn wir den Cripps'schen Weg auch nicht einmal probe-weise einschlugen.

Im Gegensatz hierzu brachten wir die von Denner auf der Naturforscher-Versammlung zu Wiesbaden (1887) mitgeteilte Prüfung des Perubalsams in Anwendung und setzten in 2 Fällen je 5 Prozent Benzoë und Styrax zu. Es gelang uns der Nachweis von Benzoë, nicht aber der des Styrax; auch erzielten wir bei ersterem eine rote und nicht violette bis blaue Färbung. Zum Teil scheint sich auch hier das oben über die mit konzentrierter Schwefelsäure hervorgerufenen Farbenreaktionen Gesagte zu bewahrheiten.

Cera alba et flava.

Wie bisher, bestimmten wir auch im verflossenen Jahr bei beiden Wachssorten das spez. Gew. und die Hübl'schen Verseifungszahlen. Den Schmelzpunkt stellen wir nur in Zweifelfällen fest, halten ihn aber in der Regel für entbehrlich. Wir führten im Jahre 1888 55 Untersuchungen von gelbem und 7 von weissem Wachs aus und erhielten folgende Durchschnittszahlen:

	Cera alba.	Cera flava.
Spez. Gew.	0,967— 0,968	0,963— 0,967
Säurezahl	18,6 —20,6	18,6 —20,6
Esterzahl	72,8 —75,6	72,8 —74,8
Verseifungszahl	91,4 —96,2	91,4 —95,4

Die Zahlen stimmen so vorzüglich überein, dass wir uns bessere Resultate nicht wünschen können. Verfälschungen kamen uns in der letzten Periode nicht unter die Hände.

Es erübrigt uns hier noch, einige neue Prüfungsmethoden zu besprechen.

Wie wir schon öfters erwähnten, bestimmen wir das spez. Gew. nach der Hager'schen Schwimprobe und glauben, dass für die Vorzüglichkeit derselben unsere stets erhaltenen gleichmässigen Zahlen am

besten sprechen. Wir begrüßten trotzdem mit Freuden das Unger'sche Pyknometer*), um so mehr, da die Handhabung einfacher zu sein schien.

Aus Mangel an Raum müssen wir die Beschreibung des neuen Verfahrens unterlassen und dürfen wohl auch das Bekanntsein voraussetzen.

Wir wollen aber betonen, dass wir auf Grund der früher von uns gemachten und mitgeteilten Erfahrung, wonach geschmolzenes und wieder erstarrtes Wachs ziemlich lange Zeit zum Zusammenziehen bis auf sein natürliches Volumen beansprucht, die gegossenen Wachscylinder erst nach 24 Stunden der Bestimmung unterworfen und zum Vergleich die bewährte Hager'sche Schwimprobe (Perlenform) anwandten. Wir erhielten so die in nachstehender Tabelle verzeichneten Werte:

Bienenwachs	Spez. Gewicht, gewonnen:	
	Nach Unger	Nach Hager
1. Gelbes, filtriert	0,970	0,965
2. „ „	0,974	0,964
3. „ „	0,969	0,966
4. „ unfiltriert	0,970	0,962
5. „ „	0,971	0,964
6. „ filtriert	0,962	0,966
7. Dasselbe wie Nr. 6, aber mit Kohle entfärbt . .	0,968	0,963
8. Dasselbe wie Nr. 6, aber mit Permanganat gebleicht .	0,972	0,963
9. Weisses Wachs, gekauft aber rein	0,965	0,967
10. Weisses Wachs, gekauft ebenfalls rein	0,968	0,965

Die Ungleichmässigkeit der Unger'schen und die Übereinstimmung der Hager'schen Zahlenreihe lässt nicht im Zweifel, welchem Verfahren der Vorrang gebührt. Denn während letzteres Schwankungen von nur 0,005 zeigt, weist ersteres solche von 0,010 auf.

Der Fehler ist beim Unger'schen Pyknometer übrigens erklärlich, wenn man erwägt, dass 0,05 ccm an der Skala für 5—6 g Wachs 0,007—0,008 entsprechen.

*) Pharm. Ztg. 1888. Nr. 54.

Die nach Hager hergestellten und zum Schwimmen bestimmten Perlen ermöglichen, die zu leichten und lufthaltigen auszuscheiden und so nur die im Schmelzen gelungenen zu benützen, während der nach Unger gegossene Cylinder jedwede Korrektur ausschliesst.

Buchner berichtete*), dass er für chemisch gebleichtes Wachs mit dem Hübl'schen Verfahren andere Zahlen erhalten habe, wie mit naturgebleichter Ware, und zwar folgende:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Gelbes Wachs	19,8 — 20,25	73,8	93,88
Weisses Wachs, naturgebl.	19,8 — 19,91	74,9 — 75,0	94,82
I. „ „ chem. gebl.	21,97 — 22,1	75,9 — 76,4	98,17
II. „ „ „ „	23,8 — 24,2	74,5 — 74,8	98,56

Obwohl Buchner die Überzeugung hegt, dass er reine, unverfälschte Ware vor sich gehabt habe, so möchten wir uns dieser Ansicht nicht so ohne Weiteres anschliessen.

Wie wir im Allgemeinen für solche Fragen den eigenen Augenschein für das einzig Richtige halten und auf die „unzweifelhafte Echtheit“ einer gekauften Ware nicht allzu grosses Gewicht legen, so hielten wir es auch hier für geboten, ein nach Hübl normales gelbes Wachs selbst zu bleichen und dann abermals nach Hübl zu prüfen.

Wir gingen von 2 gelben Wachssorten aus und entfärbten diese einerseits mit Kohle und andererseits bleichten wir sie mit Kaliumpermanganat nach dem von Dieterich für Lein- und Mohnöl**) angegebenen Verfahren. Im Gegensatz zu Buchner erhielten wir nachstehende Werte:

Bienenwachs	Spez. Gew. nach Hager bestimmt	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Gelbes I	0,966	19,6	74,0	93,6
I mit Kohle entfärbt	0,963	20,1	74,0	94,1
I m. Kaliumpermanganat gebleicht	0,963	18,1	72,8	90,9
Gelbes II	0,964	20,1	74,8	94,9
II mit Kohle entfärbt	0,963	19,6	74,0	93,6
II m. Kaliumpermanganat gebleicht	0,964	19,1	74,0	93,1

*) Chem. Ztg. 1888. Nr. 78.

**) Neues pharm. Manual, II. Aufl., S. 20.

Als eigentümlich erscheint es, dass das spez. Gew. in 3 Fällen durch die Entfärbung bez. Bleiche niedriger geworden ist, während wir nach den mit Naturbleiche gemachten Erfahrungen das Umgekehrte erwarten durften. Da es sich in unserem Falle um die Hübl'schen Zahlen bei chemisch gebleichtem Wachs handelte, durften wir unsere Arbeit abschliessen und zu dem Schluss kommen, dass die Buchner'schen Behauptungen nicht zutreffend sind. Als Grund möchten wir annehmen, dass das von B. verwendete und für echt gehaltene weisse Wachs dieses Vertrauen nicht verdiente.

Zum Nachweis von Harz in Wachs empfiehlt Horn*) die Probe mit Weingeist auszuziehen, den Auszug zu verdampfen und den Rückstand mit Salpetersäure auszukochen. Die salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak versetzt soll sich bei Gegenwart von Harz blutrot färben.

Obwohl wir uns sagen mussten, dass das Verfahren in jene grosse Klasse von Reaktionen gehört, die sich am besten auf dem Papiere vollziehen, machten wir doch einen Kontrollversuch mit einem Wachs, welchem wir 20 Prozent Harz zugesetzt hatten. Wir erhielten damit aber durchaus nicht die prophezeite blutrote, ja kaum eine rötlichgelbe Färbung.

Es verdient noch der qualitative Nachweis von Ceresin im Wachs nach Hager Erwähnung.

H. lässt in einem Probierzylinder 0,2 g des fraglichen Wachses in 5 g Chloroform lösen und den verkorkten Cylinder 2 Stunden zurückstellen. Reines Wachs unterscheidet sich von dem mit Ceresin versetzten dadurch, dass die Lösung im ersteren Fall klar bleibt, sich im anderen Fall dagegen 1—3 mm dick weisslich trübe überschichtet. Als Ergänzung der quantitativen Prüfungen wird diese Probe Aufschluss geben können, ob es sich um Ceresin im Gegensatz zu einer anderen Beimischung handelt. Wir selbst kamen nicht in die Lage der Anwendung, da wir grundsätzlich jedes Wachs verwerfen, das die Hübl'sche Verseifungsprobe oder die Hager'sche Schwimmprobe nicht aushält.

Überblicken wir alles, was das letzte Jahr in Bezug auf Untersuchung von Wachs Neues brachte, so können wir Fortschritte darin nicht verzeichnen. Die Hübl'sche Verseifungsprobe steht noch völlig

*) Rundschau, Prag 1888, Nr. 27 nach Chem. and Drugg.

unübertroffen da und bietet in der Beurteilung fraglicher Ware so sichere Anhalte, wie wir sie bei keiner anderen der Wachsuntersuchung dienenden Methode bis jetzt kennen.

Charta exploratoria.

Wir hatten uns zu wiederholten Malen*) erlaubt, die Empfindlichkeit der Reagenspapiere und die Wege, solche zu gewinnen, zu besprechen, und dabei betont, dass wir in den meisten Fällen das gefärbte Postpapier einem tingierten Filtrierpapier vorziehen, ja dass wir es für jene Fälle, in welchen es sich um Titration dunkelgefärbter Lösungen (die Tüpfelprobe) handelt, für ganz unentbehrlich halten, da ungeleimtes Reagenspapier hier den Dienst völlig versagt.

Dass das gefärbte Postpapier das Titrieren durch Tüpfeln von Flüssigkeiten ermöglicht, die man mit den bisherigen Papieren nicht in das Bereich der massanalytischen Bestimmung zu ziehen vermochte, hat inzwischen laut uns zugegangenen Privatmitteilungen vielfache Bestätigung erfahren; ausserdem liegt für uns ein deutlicher Beweis für die Richtigkeit unserer Ansicht noch darin, dass der Verbrauch der Postpapiere zu-, der der Filtrierpapiere abnimmt.

Während man in chemischen Laboratorien unser Bestreben, die höchste Empfindlichkeit zu erreichen, allerseits anerkennt und auf diese Eigenschaft ebenfalls besonderen Wert legt, denkt die Technik in vielen Fällen anders. Es kam uns zu wiederholten Malen vor, dass wir unser Fabrikat als „zu empfindlich“ zurückerhielten und dass dafür eine dunklere Färbung = geringere Empfindlichkeit eigens begehrt wurde.

Unseren versuchten Belehrungen hielt man entgegen, dass die hohe Empfindlichkeit nur zu Irrungen führe und dass ein Papier, welches gegen alles empfindlich sei, seine Verwendung unmöglich mache. Wir mussten uns daher entschliessen, auch jener Richtung gerecht zu werden und Papiere herzustellen, die uns weit weniger Mühe machen, wie die besonders abgestimmten. Wir möchten aber noch hervorheben, dass auch unbewusst in dieser Hinsicht vielfach gesündigt wird

*) Helfenberger Annalen 1887. S. 11.

und dass, wie uns eingesandte Muster sehr häufig beweisen, Reagenspapiere selbst in chemischen Laboratorien im Gebrauch sind, die aller Kritik spotten.

Das Bewusstsein, das Papier selbst hergestellt zu haben, hilft, wie es den Anschein hat, über die hohen Anforderungen, welche man an ein brauchbares Reagenspapier stellen muss, zumeist hinweg. Man giebt sich nicht die Mühe, den Grad der Empfindlichkeit festzustellen, sondern betrachtet sie als etwas Selbstverständliches, ja man scheut sich nicht einmal, diese vermeintliche hohe Empfindlichkeit ohne alle Be-weise in fachwissenschaftlichen Artikeln besonders zu berühren.

Litterarisch wurde im letzten Jahre die Reagenspapierfrage nur in wenigen Fällen behandelt; ein neuer Vorschlag stammt von jenseits des Ozeans.

Hindale*) trinkt Filtrierpapier in einer alkoholischen Curcuma-tinktur (1 : 8), zieht dasselbe nach dem Trocknen durch eine Mischung von 2 Teilen frisch bereitetem Kalkwassers und 3 Teilen destillierten Wassers, spült hierauf mit Wasser ab und trocknet. Die Empfindlichkeit dieses Papiers sollte 1 : 150 000 HCl betragen.

Die dunkle Farbe eines nach obiger Vorschrift hergestellten Papiers liess schon dem Aussehen nach etwas günstiges nicht erwarten; es bezifferte sich denn auch die höchste Empfindlichkeit desselben mit 1 : 10 000 HCl. Die kleine Differenz betrug also 140 000! Da H. entschieden zu viel Farbstoff angewandt hatte, suchten wir auf Grund unserer früher mitgetheilten Erfahrungen die Empfindlichkeit durch Verringerung des Farbstoffes zu steigern. Wir erreichten auf diese Weise schliesslich die Ziffer 1 : 60 000, aber leider ging diese schöne Eigenschaft beim längeren Aufbewahren erheblich zurück, so dass wir es für das Beste hielten, den ganzen Fall ad acta zu legen.

Traub und Hack**) empfehlen Lackmoid als Indikator an Stelle der Lackmustinktur und ferner ein mit Lackmoidlösung getränktes Papier. Obwohl Traub letzteres für brauchbar erklärt, müssen wir entgegenhalten, dass wir die Empfindlichkeit des gebläuten Papiers gegen HCl nicht höher als 1 : 12 000 zu treiben vermochten. Diese niedere Ziffer war s. Z. die Veranlassung, das Lackmoidpapier in unserer grösseren in Wiesbaden vorgelegten Arbeit über Reagenspapier nicht

*) Americ. Drugg. 1888. S. 102 d. Pharm. Centralh. 1888. Nr. 32.

**) Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 17. 2615.

einmal zu erwähnen. Das verwendete Lackmoid hatten wir der Güte des Herrn Dr. Th. Schuchardt in Görlitz zu verdanken.

Es erscheint uns übrigens verwunderlich, dass Herr Traub das Lackmoidpapier stiefmütterlicher behandelt wie die Lösung und nur bei letzterer das Färbevermögen beziffert.

Die Erfolge und Anerkennungen, welche wir mit zahlenmässiger Angabe der Empfindlichkeit bei den Reagenspapieren bis jetzt erzielten, lässt uns hoffen, dass man sich im Interesse gleichmässiger Resultate in den Analysen immer mehr gewöhnen wird, bestimmte Anforderungen an die Empfindlichkeit der Reagenspapiere zu stellen.

Für die Neuausgabe einer Pharmakopoë möchten wir uns — im ähnlichen Sinne spricht sich der Referent der pharm. Centralhalle*) aus — den Vorschlag erlauben, bahnbrechend in dieser Richtung vorzugehen und eine Prüfung der Reagenspapiere vorzuschreiben. Die günstige Folge würde sein, dass der Begriff „Neutral“ nicht mehr Zufälligkeiten, wie sie die Verschiedenheit der Reagenspapiere mit sich bringt, ausgesetzt wäre.

*) Pharm. Centralh. 1888. S. 620.

Charta sinapisata.

Die quantitative Bestimmung des ätherischen Senföles im Senfpapier wurde in dem hier zu besprechenden Zeitraum 19 mal vorgenommen. Wir vereinfachten aber den Gang insofern, als wir die Senföleentwicklung nicht in Zwischenräumen, sondern die Gesamtmenge nach einer 10 Minuten andauernden Einwirkung des Wassers feststellten.

Folgende Zusammenstellung enthält die gewonnenen Werte:

x g Senfmehlmenge auf 100 qcm Senf- papier	Senföl nach 10 Minuten pro 100 qcm Senfpapier	% Senföl auf Senfmehl berechnet	
2,07	0,0249	1,33	
2,29	0,0326	1,43	
2,13	0,0288	1,33	
2,17	0,0279	1,23	
2,45	0,0344	1,38	
1,89	0,0262	1,28	
2,03	0,0275	1,36	
1,97	0,0245	1,24	
2,05	0,0266	1,29	
2,15	0,0284	1,30	
2,01	0,0266	1,24	
2,13	0,0258	1,22	
2,57	0,0249	1,02	
1,67	0,0210	1,37	
2,17	0,0258	1,19	
2,04	0,0236	1,16	
1,87	0,0237	1,24	
2,70	0,0322	1,15	
2,37	0,0300	1,23	
Niederste u. höchste Zahlen	1,67—2,70 1887: 1,74—4,33	0,0210—0,0344 1887: 0,0220—0,0494	1,02—1,43 1887: 1,12—1,53

Es gehört bei der Senfpapierfabrikation zu den grössten Schwierigkeiten, das Senfmehl in stets gleichmässiger Schicht auf Papier aufzutragen, ebenso schwer ist es aber auch, Senfsamen von gleicher Güte zu erhalten, und ferner ist zu berücksichtigen, dass jeder Senfsamen — auch bei der sorgfältigsten Aufbewahrung — auf dem Lager verliert. Wir trocknen jede Lieferung nach Ankunft in einer Temperatur

von 25—30 ° C. und bewahren die getrocknete und wieder ausgekühlte Ware in grossen mit Blech gefütterten Holzbehältern auf. Es ist uns aber bis jetzt noch nicht gelungen, den Samen bei mehrmonatlichem Lagern auf der Höhe der ersten Senfölenwicklung zu erhalten. Immerhin hat sich dieses Verfahren bei weitem besser bewährt, wie das Lagern des auf luftigen Böden ausgebreiteten Senfsamens.

Die Schwankungen in der ersten und zweiten Zahlenreihe rühren also vom ungleichmässigen Auftragen des Senfmehles auf Papier, die der dritten von der Verschiedenheit des Senfsamens bezw. von der durch Lagern verringerten Qualität her. Eine grosse Rolle dürften die Eigentümlichkeiten des betreffenden Jahres, nasses oder trockenes Wachstum, dabei spielen. So erhielten wir 1887 aus Senfmehl mehr ätherisches Öl, wie im verflossenen Jahre, obwohl wir äusserlich die gleichgute Ware verarbeiteten und der Aufbewahrung des Senfsamens die gleiche Sorgfalt widmeten. Wir dürfen uns übrigens über unsere Zahlen nicht beschweren; denn unsere frühere Arbeit über die Senfpapiere des Handels *) ergab folgende Senfölprocente pro 100 Senfmehl:

III.	deutsches Fabrikat	1,511	%	Senföl.
IV.	„	1,255	„	„
V.	„	0,597	„	„
VI.	österreich.	0,267	„	! „
VII.	französisches	1,264	„	„
VIII.	amerikan.	0,789	„	! „

Andererseits schwankten die Senfmehlmengen pro 100 qcm Papier von 1,15—4,33 g.

Es erscheint uns übrigens das seit drei Jahren beigebrachte Zahlenmaterial gross genug, um bestimmte, an ein gutes Senfpapier zu stellende Anforderungen formulieren zu können.

Wir erlauben uns daher für die Revision der Pharmakopoë Folgendes vorzuschlagen:

- 1) die auf eine Fläche von 100 qcm Papier aufgetragene Senfmehlmenge muss nach dem Abschaben mindestens 1,5 g wiegen.
- 2) das vom Papier abgeschabte Senfmehl muss mindestens 1 Prozent ätherisches Senföl liefern.

Die Vorschrift der Ph. G. II, dass das Senfpapier nicht ranzig riechen dürfe, erscheint uns ziemlich überflüssig; denn wenn so viel fettes Öl im verarbeiteten Mehl enthalten ist, dass es durch den Geruch

*) Helfenberger Annalen 1886. S. 59.

wahrgenommen werden kann, dann haftet die Senfschicht einerseits nicht auf dem Papier, andererseits nicht unter sich, da die Klebkraft des als Bindemittel benutzten Kautschuks schon durch viel geringere Mengen fetten Öles, als zur Erzeugung eines ranzigen Geruches notwendig sind, aufgehoben wird. Es muss allerdings auch zugestanden werden, dass die Senfölgährung mit dem Grad der Ranzidität nachlässt und dass ein ranziges Papier, wenn ein solches überhaupt existierte, wirkungslos sein müsste.

Wenn noch auf einen Punkt die Aufmerksamkeit zu lenken wäre, so möchten wir die geeignete Aufbewahrung erwähnen. Wir wissen aus Erfahrung, dass in diesem Punkt vielfach gesündigt wird!

Förster theilt mit,*) dass sich unsere Methode zur Feststellung des Senfölgehaltes in Pflanzenteilen nicht anwenden lasse, weil bei der Destillation mit Wasserdampf Körper übergehen, welche eine Fällung metallischen Silbers aus der Silberlösung veranlassen können. F. verwendet zur Zersetzung des Thiosinamins frisch gefälltes Quecksilberoxyd und trennt den Überschuss desselben vom entstandenen Schwefelquecksilber durch Behandeln mit Cyankalium.

Wenn die F.'sche Behauptung richtig wäre, dann liesse sich unser Verfahren auch nicht bei Senfpapier anwenden; denn das vom Papier abgeschabte Senfmehl dürfte gleichfalls in die Reihe der Pflanzenteile gehören. Wir dürfen übrigens die F.'sche Behauptung so lange auf sich beruhen lassen, als Herr F. nicht aus dem Rahmen des Vermutens heraustritt und seine Ansicht durch Zahlen beweist. Es muss unter allen Umständen daran festgehalten werden, dass es die Gerechtigkeit und der Anstand verbietet, gegen Arbeiten, welche durch Zahlen richtig belegt sind, Vermutungen und sonstige Bedenken — und wären sie noch so plausibel — auszuspielen, und umgekehrt, dass man Beweise nur durch Gegenbeweise bekämpfen darf.

*) Chem. Ztg. 1888. Nr. 27.

Essentiae.

Die durch Destillation gewonnenen hundertfachen Essenzen können in ihrem Gehalt an ätherischen Ölen niemals vollkommen gleichmässig ausfallen, da die verwendeten Vegetabilien zu verschieden unter sich und von Klima, Bodenverhältnissen u. s. w. in ihren Zusammensetzungen abhängig sind. Es war aber für uns wünschenswert, eine gewisse Kontrolle zu besitzen, und die Hoffnung schwebte uns vor, durch die Feststellung des Gehaltes an ätherischem Öl die Essenzen auf eine bestimmte Stärke einstellen und uns auf diese Weise von der ungleichmässigen Beschaffenheit der Vegetabilien unabhängig machen zu können.

Wie wir bereits in den Annalen 1887 mitteilten, wandten wir zu dem Zweck die von Barenthin für ätherische Öle empfohlene Hüblsche Jodadditionsmethode an. Obwohl die früher berichteten Zahlen nicht sehr ermutigten, setzten wir doch das eingeschlagene Verfahren fort und erhielten nachstehende Werte:

	Jodzahlen:
Essent. ad Aq. aromaticam . . . 100 plex.	1354,0
" " " Chamomillae . . . " "	182,0
	106,9
	161,6
	273,0
" " " Cinnamomi . . . " "	334,0
	310,0
	332,0
" " " Foeniculi . . . " "	380,0
	93,0
" " " Melissae . . . " "	88,2
	242,0
" " " Menthae pip. . . " "	109,4
	261,0
	257,0
" " " Rosarum . . . " "	273,0
	260,0
	12,5
" " " Rubi Idaei . . . " "	6,3
	40,2
" " " Sambuci . . . " "	40,0
	791,0
" " " vulnerariam . . . " "	752,0

Mit Ausnahme von Essent. Sambuci und Rosarum dürften wir uns nirgends übereinstimmender Zahlen rühmen. Diese Verschiedenheiten können aber ihre Ursache in dem verschiedenen Ölgehalt nicht allein haben; denn unsere Versuche, die hochbezahlten Essenzen entsprechend zu verdünnen, führten zu den entschiedensten Misserfolgen. Wir müssen daher annehmen, dass bei der Destillation mit den ätherischen Ölen noch andere Stoffe, welche die Jodaddition beeinflussen, übergehen. Wir entschlossen uns deshalb zur Aufgabe dieser Art von Untersuchungen.

Extracta.

Die frühere Litteratur enthält über die Untersuchungen von Extracten kein Material. Erst die Jahre 1884 und 1885 bringen eine kleine Bewegung in dieser Richtung, sofern Kunz und Schweisinger die Untersuchung einzelner Extracte besprachen und Methoden hierzu angaben. Bei dem Interesse, welches wir für die angedeutete Sache haben mussten, folgten wir dieser Anregung und beschränkten uns fast ein Jahr hindurch nach dem Vorgang der genannten Autoren auf die gewichtsanalytische Bestimmung der Alkaloide in den narkotischen Extracten. Wir arbeiteten nach beiden Verfahren und erzielten Resultate, welche bei den damaligen Anforderungen genügend erschienen.

Im Jahre 1886 zogen wir versuchsweise alle Extracte ins Bereich der Untersuchung und bestimmten im Allgemeinen Trockenrückstand, Asche und Kaliumkarbonat in letzteren. Wir schufen damit ein ganz neues Versuchsfeld und bauten auf unser gutes Glück, als wir die Resultate in unseren Annalen öffentlich vorlegten. Mit dem Eindringen in die Materie und der Bereicherung unserer Erfahrungen fand sich auch Gelegenheit, eigene Ideen auszuführen und selbständige Methoden zu schaffen. So entstand bereits im Jahre 1886 zum Bestimmen der Alkaloide in den narkotischen Extracten unsere Äther-

Kalk-Methode, *) die wir bei der Veröffentlichung mit 82 Zahlenbelegen, den Früchten ebenso vieler Analysen, zu begründen vermochten.

Unser neues Verfahren wurde dann von Schweissingen **) mit gutem Erfolg angewendet, während Holst und Beckurts ***) mit den Erfolgen nicht in jeder Weise zufrieden waren.

Beckurts arbeitete dann ein neues eigenes Verfahren zur Alkaloidbestimmung aus und teilte dasselbe auf der 60. Naturforscherversammlung mit. †) In Folge freundschaftlicher Übereinkunft bemühten wir uns gemeinsam mit Herrn Prof. Beckurts die Ursache für die Verschiedenheit der Resultate zu ergründen und dürfen endlich auf die lange gesuchte Lösung des Rätsels unter B. S. 15 dieser Schrift verweisen.

In grösserem Umfange hat nach uns Kremel die Untersuchung der Extrakte unternommen und in gewohnter Weise zum Teil nach eigenen Methoden vorzüglich durchgeführt.

Eine gleichvortreffliche Arbeit über denselben Gegenstand liegt von Kyritz und Traub ††) vor uns. In Bezug auf letztere wollen wir hier nur erwähnen, dass wir uns der Ansicht der genannten Herren, das Kaliumkarbonat sei auf die Asche und nicht, wie wir es bisher thaten, auf das Extrakt zu berechnen, anschliessen und dass wir zum ersten Mal die Ascheberechnung in der angegebenen Weise ausführten.

Noch ist eine neue Art der Extraktuntersuchung von Feldhaus zu erwähnen und dem vielleicht hinzuzufügen, dass auch wir nicht müssig waren und als neu die Untersuchungsergebnisse sämtlicher Fluidextrakte vorlegen können und schliesslich, dass wir bei den gewöhnlichen Extrakten den Säuregehalt in Form einer „Säurezahl“ seit einem Jahr bestimmen.

Mit Vorstehendem dürfte der Stand der heutigen Extrakt-Untersuchung skizziert sein; es erübrigt uns nur noch, die einzelnen neueren Methoden am Schluss dieser Arbeit eingehender zu besprechen.

Die Extrakte kamen im verflossenen Jahre in grosser Zahl zur Analyse und lieferten die in nachstehender Zusammenstellung verzeichneten Zahlen.

*) Pharm. Centralh. 1887. Nr. 3 und Helfenberger Annalen 1886, S. 13.

**) Pharm. Centralh. 1887. Nr. 11.

***) Pharm. Centralh. 1887. Nr. 21.

†) Pharm. Centralh. 1887. S. 41.

††) Freundl. eingesandter Sonderabdruck. (Fortschritt 1888, Nr. 14 und 15.)

Extractum	% Feuch- tigkeit	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	% Alkaloid	Säurezahl = x mg KHO pro 1 g Extr.
Absinthii	19,46	23,93	48,10	—	—
	15,26	25,80	47,50	—	—
	16,26	25,90	40,00	—	31,70
	17,03	24,46	35,80	—	29,80
Belladonnae	—	—	—	1,28	—
	19,00	21,73	75,20	1,19	—
	—	—	—	0,75	—
Belladonnae siccum	—	—	—	0,50	—
	—	—	—	0,52	—
Cannabis	13,06	6,70	10,30	—	—
	8,90	0,33	—	—	—
Cascarillae	22,86	16,06	25,70	—	3,70
	19,80	35,86	5,10	—	5,60
Chinae spirit.	4,40	2,76	—	—	—
Cinae	36,76	1,60	43,00	—	—
	2,80	17,70	57,00	—	—
Colocynthis	1,30	17,13	56,50	—	—
	2,00	14,96	60,30	—	—
Colombo	3,43	17,50	46,00	—	—
Digitalis	17,76	17,56	52,60	—	34,60
Ferri pomatum	24,20	12,13	5,70	—	—
	23,06	11,93	7,70	—	—
Filicis	5,66	0,53	—	—	—
	23,70	4,20	10,90	—	—
Gentianae	12,50	2,50	18,40	—	—
	19,13	4,76	28,90	—	1,80
Hyoscyami	—	—	—	1,01	—
	17,73	23,93	51,90	0,86	—
Liquirit. radices	—	—	—	0,43	—
	27,86	6,26	29,70	—	22,40
Malti	20,36	0,90	20,60	—	—
	20,16	1,33	—	—	—
	20,56	1,26	28,30	—	—
	22,40	1,30	—	—	—
Opii	24,10	1,36	—	—	—
	—	—	—	—	—
	28,10	1,93	—	—	—
	2,20	6,60	—	—	—
Pulsatillae	4,80	6,16	1,90	—	—
	19,10	9,06	35,50	—	28,00
Ratanhiae	2,33	4,90	18,70	—	—
Rhei	1,36	5,33	39,00	—	26,10
Sabinae	23,36	3,33	41,90	—	—
Scillae	13,06	0,93	49,00	—	1,80
	24,04	8,13	31,00	—	31,70
Secalis cornuti	16,20	7,40	40,40	—	41,00
	7,40	3,20	43,10	—	—
Senegae	1,76	3,36	20,90	15,47	—
	0,46	3,60	25,60	19,11	—
Strychni	1,76	3,50	26,30	17,30	—
	18,20	9,50	35,60	—	12,80
Taraxaci	27,80	2,26	52,60	—	—
	34,33	3,26	57,50	—	—
Tamarindorum	27,33	1,43	50,00	—	—
	14,50	15,80	55,30	—	20,50
Trifolii fibrini	12,95	5,73	44,40	—	3,70
Valerianae	—	—	—	—	—

7,23 % Fe.
7,12 % "

Pr. Säure
auf Milchsäure Mor-
herechnet. phin
0,75 %
1,17 %
1,35 %
25,00
24,20

Pr. Säure
auf Wein-
säure
herechnet
18,25 %
20,00 %
18,75 %

Um einen Vergleich mit den Werten der früheren Jahre zu ermöglichen, machten wir folgende Zusammenstellung der niedrigsten und höchsten innerhalb der drei letzten Jahre erzielten Zahlen:

Extractum	% Feuchtigkeit	% Asche	K ₂ CO ₃ in 100 Asche	% Alkaloid
Absinthii	15,26—22,40	18,46—25,90	35,80—48,10	
Aconiti	18,73—22,40	2,56— 3,33	48,35—53,08	1,25—1,60
Aloës	4,23— 5,86	0,90— 2,50	13,60—25,55	
Belladonnae	19,00—26,85	14,00—21,73	46,00—75,20	1,15—1,33
„ siccum	3,06— 4,56	10,76—16,53	49,16—57,05	
Cannabis	5,93—13,06	0,26— 6,70	Spuren—10,3	
Cardui benedicti	22,26—25,50	19,16—24,40	9,43—30,01	
Cascarillae	19,80—33,93	14,90—35,86	5,10—25,70	
Chinae aquos.	21,76—26,43	7,06— 8,23	10,94—32,58	
„ spirituos	4,40— 7,23	2,26— 2,76	25,22	
Colocynthis	0,90— 2,80	14,90—20,00	36,32—60,30	
Conii	10,10—24,56	20,06—26,60	50,15—63,61	0,45—0,62
Colombo	3,43— 7,70	16,10—17,50	46,00—46,69	
Digitalis	13,16—23,90	9,73—17,56	46,00—59,10	
Dulcamarae	24,20—29,50	11,70—13,10	21,07—35,04	
Ferri pomatum	20,06—24,20	9,73—12,13	5,70— 8,88	
Filicis	—	0,26— 0,63	—	
Gentianae	12,50—23,70	2,23— 4,76	13,03—41,70	
Helenii	16,76—28,50	7,03— 7,26	26,17—41,18	
Hyoscyami	14,50—19,70	18,74—23,93	34,36—51,66	0,72—1,40
Lactucae virosae	15,60—24,40	23,20—29,20	32,19—41,03	
Liquiritiae radices	21,10—27,86	5,52— 9,60	7,50—29,70	
Malti spissum	20,16—28,10	0,90— 1,93	18,70—30,67	
Millefolii	18,23—23,75	18,90—20,26	34,65—43,14	
Opii	2,20—10,06	6,16— 6,60	3,52— 6,60	22,60—26,20
Quassiae	5,16— 5,40	21,10—32,20	11,99—18,83	
Ratanhiae	2,33— 8,40	1,66— 4,90	16,96—18,70	
Rhei	1,36— 7,73	4,43— 5,33	37,86—51,47	
Sabinae	15,40—23,36	2,63— 3,33	41,90—47,91	
Scillae	13,06—18,50	0,70— 0,93	32,86—49,00	
Secalis cornuti	16,20—24,04	8,13—11,10	25,86—40,40	
Strychni spirituosum	0,46— 2,83	2,60— 3,60	15,47—28,22	15,47—19,70
Taraxaci	18,20—20,70	9,50—21,00	21,90—36,43	
Trifolii fibrini	14,50—16,63	11,26—15,80	55,30—73,53	
Valerianae	12,95—17,73	4,93— 6,20	44,40—55,98	

Die vorstehenden Werte stimmen wenig unter sich überein und weichen von jenen, wie sie Traub und Kyritz*) einerseits und

*) Im Sonderabdruck freundl. eingesandt (Fortschritt 1888. Nr. 14 u 15.)

Kremel*) andererseits veröffentlichten, gleichfalls recht erheblich ab. Besonders auffallend ist die Verschiedenheit an Gehalt im Kaliumkarbonat der Asche; doch auch die Asche selbst lässt zu wünschen übrig. Freilich haben wir für diese Erscheinung eine wenigstens teilweise Erklärung, nachdem wir wissen, dass der Spiritus aus wässerigen Extraktlösungen mineralische Stoffe neben Schleim- und Gummiteilen ausscheidet und dass dies bedingt sein kann durch die Konzentration der Extraktlösung, die Zeitdauer der Einwirkung und die Temperatur. Wir erlebten es selbst, dass der Weingeist eine grosse Menge nadelförmiger Crystalle (in der Hauptsache Kaliumnitrat) aus dem syrupdicken, wässerigen Hyoseyamusextrakt und schöne Rhomben (Kaliumphosphat) aus Mutterkornextrakt zum Auscrystallisieren gebracht hatte. Wir beobachteten aber auch bei selbstkultiviertem Hyosecyamus, dass beim Trocknen der Blätter in einzelnen Fällen aus diesen Salpeter auscrystallisierte.

Der Gehalt an mineralischen Stoffen scheint also ausserordentlich verschieden zu sein und erhält eine hübsche Beleuchtung in den neu von uns eingeführten Bestimmungen von Asche und Kaliumkarbonat in den vegetabilischen Pulvern, auf die wir hier verweisen wollen. Danach ist es gar nicht anders möglich, als dass die Extrakte ähnliche, nur noch grössere Abweichungen unter einander zeigen.

Dass die Unterschiede weniger gross erscheinen bei den Extrakten, welche durch direktes Ausziehen der Vegetabilien durch Weingeist oder gar mit Äther gewonnen sind, ist erklärlich.

Die nicht sehr ermutigenden Ergebnisse legten es uns nahe, unsere bisherige Untersuchungsweise zu verlassen; wir entschlossen uns aber schliesslich doch, sie noch eine Zeit lang, vielleicht für so lange beizubehalten, bis bessere Methoden ausgearbeitet sein werden. Man wird uns unsere Bedenken gewiss verzeihen, wenn wir uns zu erwähnen erlauben, dass die Untersuchung der Extrakte innerhalb dreier Jahre 544 quantitative Bestimmungen notwendig machte.

In der schon ehrend erwähnten Arbeit von Kyritz und Traub stossen wir auf ganz ähnliche, wie die ausgesprochenen Zweifel. Genannte Autoren erhielten andere Zahlen wie Kremel oder wir in Bezug auf Asche und Kaliumkarbonat. Um so erfreulicher ist es, dass die mit den verschiedensten Alkaloid-Bestimmungs-Methoden erzielten Resultate, soweit sie auf ein und dasselbe Extrakt angewandt wurden, befriedigen, so dass wenigstens nach dieser, viel wichtigeren Richtung hin etwas erreicht ist.

*) Pharm. Post. 1887.

Wir kommen nun zu einem Verfahren, dass ausschliesslich der Beurteilung spirituöser Extrakte dient und, wie schon Eingangs erwähnt, von Feldhaus *) empfohlen wird. Derselbe verlangt mit Recht, dass sich die Extrakte in der Spiritusverdünnung, mit welcher sie hergestellt wurden, lösen müssen, dass aber eine beim Eindampfen mögliche Zersetzung zu berücksichtigen sei.

Wir wandten das F.'sche Verfahren genau nach Angabe an und untersuchten damit unsere selbst und zwar ausschliesslich im Vacuum hergestellten Präparate. Zum Vergleich fügen wir in nebenstehender Zusammenstellung neben den mit unseren Fabrikaten gewonnenen Zahlen die von F. gefundenen bei und erwähnen zur Erklärung letzterer, dass F. mit A. die aus einer zuverlässigen Apotheke, mit G. die Vacuumfabrikate der Firma Gehe & Co. bezeichnet und einige zweifelhafte Präparate ohne Bezeichnung lässt. S. umstehende Tabelle.

Bei Extractum Absinthii möchten wir darauf aufmerksam zu machen uns erlauben, dass sich beim Abdampfen auf dem Dampfbad selbst beim sorgsamsten Rühren Harzteile in grossen Mengen (bis 15 Prozent auf die Extraktausbeute berechnet) ausscheiden und dass dies nur durch öfteren und reichlichen Spirituszusatz vermieden werden kann, dass sich dagegen die Harze nur äusserst schwierig lösen, sobald sie sich einmal zu geschlossenen Massen zusammengeballt und teilweise an die Gefässwandungen angelegt haben. In solchen Fällen können sie dem Extrakt nicht mehr einverleibt und müssen ausgeschieden werden. Dieser Fall bildet aber bei der Bereitung auf dem Dampfbad die Regel. Merkwürdigerweise sind beim Eindampfen im Vacuum solche Ausscheidungen hier niemals beobachtet worden, so dass das Extrakt den Apparat als völlig gleichmässige Masse verlässt. Wir schreiben dieses andere Verhalten der starken Bewegung, in welcher die Flüssigkeit erhalten wird, dem raschen Verlauf der Arbeit (ein grösserer Apparat verdunstet in der Stunde 1200 Liter und darüber), dem Abschluss der atmosphärischen Luft und der niedrigen Temperatur zu. Ein aus dem Vacuum kommendes Absinthextrakt enthält also sämtliches Harz, ein auf dem Dampfapparat hergestelltes dasselbe dagegen nur teilweise. Es ist daher wohl möglich, dass letzteres leichter im ursprünglichen Menstruum löslich ist, wie ersteres.

Der Schluss F.'s, dass Vacuumpräparate den gewöhnlichen nichts voraus hätten, ist nach unserer Erfahrung nicht gerechtfertigt und hier

*) Archiv der Pharm. 1888. S. 299.

schon deshalb nicht, weil F. nur je 1 Vacuum-Fabrikat vor sich hatte. Um solche Schlüsse zu ziehen, sind grössere Zahlenreihen notwendig, ja wir möchten sogar behaupten, dass man die Extrakte im Vacuum selbst hergestellt haben muss, wenn man seiner Sache sicher sein will. Wer jemals nach beiden Methoden Extraktlösungen abgedampft und das äussere Aussehen der gewonnenen Extrakte verglichen hat, kann gar nicht darüber im Zweifel sein, welchem Verfahren der Vorzug gebührt.

Im Übrigen schliessen wir uns den Ansichten des Herrn F. völlig an, dass sein Prüfungsverfahren besonders bei Revisionen gute Dienste zu leisten vermag.

Extractum	Helfenberger Fabrikat	Von Feldhaus erhaltene Resultate
Absinthii . .	3 mg ungelöst	A. nichts ungelöst G. 21 mg „ — 83 mg „
Aconiti . .	nichts ungelöst	G. 4 mg ungelöst
Belladonnae .	nichts ungelöst	A. 3 mg ungelöst G. 3 mg „
Calami . . .	2 mg ungelöst	A. 12 mg ungelöst G. 9 mg „
Chinae spir. .	nichts ungelöst	A. nichts ungelöst G. „ „ — 34 mg „
Digitalis . .	nichts ungelöst	A. nichts ungelöst G. 1 mg „
Helenii . . .	nichts ungelöst	G. 20 mg ungelöst
Hyoscyami . .	nichts ungelöst	A. nichts ungelöst G. „ „
Rhei	nichts ungelöst	A. nichts ungelöst G. 12 mg „ — 52 mg „
Sabinae . . .	2 mg ungelöst	A. 1 mg ungelöst G. 12 mg „ — 21 mg „
Scillae	nichts ungelöst	G. nichts ungelöst.

Seit wir im Jahre 1887 die erste grössere Zahl von Extraktuntersuchungen veröffentlichten*), ist die Beteiligung auf diesem Feld in steter Zunahme begriffen. Wir selbst begrüßen dies mit Freuden und sehen einen besonderen Nutzen darin, dass stets neue Gesichtspunkte gezeitigt werden und als solche zu weiteren neuen Ideen anregen.

Extractum Ferri pomatum.

Auf Grund der im vorigen Jahre veröffentlichten Untersuchungsergebnisse wurde privatim von mehreren Seiten die Frage an uns gerichtet, wie es komme, dass der Eisengehalt der einzeln hier gewonnenen Fabrikate Schwankungen von 5,60 – 8,80 Prozent zeigen könne. Wir erlauben uns darauf zu erwidern, dass wir in dieser Beziehung ganz vom Säuregehalt der Äpfel abhängig sind und dass es ohnehin nicht leicht ist, jederzeit die nötige Menge saurer Äpfel aufzutreiben. Die Gleichmässigkeit des von uns gelieferten Präparates leidet übrigens nicht unter diesen Schwankungen, da wir stets mehrere Fabrikationsposten mischen und auf diese Weise einen Ausgleich schaffen.

Der Merkwürdigkeit halber wollen wir erwähnen, dass uns ein Extrakt als angeblich revisionsfähig zur Begutachtung vorlag; dasselbe war völlig trübe löslich, zeigte einen Kaliumkarbonat-Gehalt von 21,3 Prozent in der Asche und enthielt nur 4,66 Prozent Fe. Nachdem wir Weinsteinsäure in erheblichen Mengen nachgewiesen hatten, konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, dass der Herr Verfertiger dem Eisengehalt durch Zusatz von Eisenweinstein aufzuhelfen versucht hatte.

Extractum Gentianae.

Vielleicht keines unter den vielen Extrakten verursacht bei der Herstellung so viele Sorgen und bereitet so häufig Schwierigkeiten, wie das Enzianextrakt. Wenn man mit der grössten Vorsicht und lege artis gearbeitet und ein völlig klar lösliches Extrakt auf das Lager abgeliefert hat, zeigt sich nur zu oft nach mehrwöchentlichem Stehen, dass die Klarlöslichkeit verschwunden und das Präparat nicht mehr revisionsfähig ist.

Ein solches Extrakt in kaltem Wasser gelöst leistet dem Filtrieren und den hierbei möglichen Kunstgriffen den erdenklich grössten Widerstand und ausserdem neigt die Lösung nur zu sehr zum Verderben. Ist aber Letzteres, wie es im Sommer trotz Eiskühlung nur zu

*) Archiv d. Pharm. 1887. S. 60.

leicht der Fall sein kann, einmal eingetreten, dann wird wenig mehr mit dem Extrakt anzufangen sein. Als bestes Mittel zur Beseitigung der Trübung erkannten wir die Behandlung der syrupdicken Lösung mit Weingeist. Das damit erzielte Resultat ist ein vorzügliches zu nennen, sofern man nicht nur die Klarlöslichkeit, sondern auch ein Extrakt von prächtigem Aussehen und Geruch erhält. Aber — die Ausbeute ist eine wesentlich geringere und der Weingeistverbrauch ein so erheblicher, dass sich diese Art Verbesserung den Marktpreisen gegenüber nicht bezahlt macht, wenigstens so lange nicht, als nicht die Pharmakopöe alle wässerigen Extrakte mit Weingeist von Schleim- und Pektin-Stoffen befreien lässt.

Wir versuchten diesem Übelstande durch Verarbeiten der besten Wurzel, welche wir erhalten konnten, zu begegnen, jedoch vergeblich, so dass wir es schliesslich als einen Glücksumstand, eine zur Extraktbereitung geeignete Wurzel zu erhalten, ansehen mussten.

In unserem Gerchäftsbericht vom April vorigen Jahres erwähnten wir kurz diese Angelegenheit und erhielten daraufhin von Hrn. Apoth. Th. Lendner in Genf eine Zuschrift, die wegen ihres interessanten Inhaltes weitere Verbreitung verdient, um so mehr, als Herr Lendner Enzianwurzel sammeln lässt und en gros vertreibt, also Erfahrungen besitzt.

Nachdem wir die Erlaubnis des Herrn L. erbeten und erhalten haben, teilen wir seinen Brief in Folgendem mit:

„Als einer der grösseren Gentiana-Produzenten der Schweiz erlaube ich mir, Ihnen einige Winke zu geben, nebst Muster einzusenden, um auch Ihre Erfahrungen, welche mich interessieren sollen, später anzuhören.

Ich hatte im Anfang meines Enzianhandels sehr bittere Erfahrungen zu machen; Wurzel, welche lege artis getrocknet war, wurde mir als zu hell zur Disposition gestellt, helles, reinstes Enzianpulver wollte Niemand kaufen.

Selbst die Wurzel von *Gentiana purpurea* und *punctata* giebt bei richtigem Trocknen einen hellgelben Bruch und ein gelbes Pulver.

Der alte Geiger sagt zwar schon Seite 558 seines Handbuchs, dass die in der Schweiz gesammelte Wurzel dunkler gefärbt sei, als z. B. die vom Schwarzwald etc. Dessen ungeachtet wurde meine Wurzel erst nach und nach und nach Jahren rot und — verkäuflich.

Gezwungen, meine richtig getrocknete gelbe Wurzel zu destillieren, erhielt ich nach der Gährung genau dieselbe Menge Geist, als bei Verwendung frischer Wurzeln, während die im Handel befindliche rote Wurzel zum Destillieren nicht mehr taugt, d. h. fast keine Ausbeute mehr an Alkohol giebt.

Des Interesses wegen bestimmte ich in den Rückständen der Destillation, also in der vergohrenen Wurzel, den Extraktgehalt und fand, dass die Ausbeute äusserst gering und das Extrakt trübe löslich war. Es liess sich auch die Klarlöslichkeit durch Auflösen und Filtrieren der Lösung nicht wieder erreichen. Das Verhalten war also genau so, wie wir es so häufig bei Verarbeitung der roten Handelsware zu Extrakt beobachten können, während es mir immer gelang, aus frischer oder frisch getrockneter gelber Wurzel klar lösliche Extrakte darzustellen.

Beim Besuch eines meiner alten Arbeiter, welcher immer rote Wurzel lieferte, fiel mir eines Tages auf, dass halbtrockene Wurzel, in feste Haufen getreten, dalag und innen ganz heiss war. Als ich ihm über diese Nachlässigkeit Vorwürfe machte, erklärte mir derselbe das Geheimnis, die Wurzel schnell rot zu bekommen. Zu dem Ende wird die Wurzel halbtrocken 8—10 Tage auf Haufen fest eingetreten, bis sie warm wird, dann gewendet, damit das Äussere nach Innen kommt, und dann erst, wenn die Wurzel, welche anfangs blaugrün anläuft, dann aber schnell rot wird, wird sie vollends getrocknet.

Es ist dies profitabel, da solche Wurzel 10—12 Prozent Wasser bindet, sich beim Transport nicht mehr erwärmt und — als rote Wurzel überall leicht Nehmer findet.

Es ist nun zwar richtig, dass auch nicht so behandelte Wurzel, namentlich auf feuchtem Lager nach 6—8 Monaten rot wird und Wasser aufnimmt, wie Sie dies an jedem Enzianpulver sehen können; aber solche Wurzel giebt immer noch ein klar lösliches Extrakt.

Ich ziehe aus dem Vorgesagten den Schluss:

- 1) dass schnell getrocknete Enzianwurzel einer Nachgärung unterworfen ist, bei welcher ein Teil des Zuckers in Alkohol verwandelt und Extraktivstoffe oxydiert werden;
- 2) dass die künstliche Gärung auf Haufen, obwohl sie schön rot aussehende Wurzeln liefert, zum Teil eine faulige ist und dass deshalb eine solche Wurzel kein klar lösliches Extrakt liefert.

Wollen Sie nun unter Benützung der Ihnen mit gleicher Post zugehenden Muster sehen, inwieweit ich recht habe oder nicht und mir Ihre Ansicht mitteilen; mir schien diese Behandlung der Wurzel stets nachteilig u. s. w.

Gleichzeitig mit diesem hochinteressanten Brief erhielten wir 3 grössere Muster.

Da dieselben nicht hinreichten, um das Abdampfen im Vacuum vornehmen zu können, liessen wir uns von jeder Nummer etwas nachsenden. Die 3 Marken waren folgendermassen ausgezeichnet und gaben nachstehende Extraktausbeuten:

- I. „Im Oktober gesammelt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und bis Mai nächsten Jahres gelagert, also 7 Monate alt.“

Die Wurzel hatte das Aussehen guter roter Handelsware und lieferte **40** Prozent Extrakt von den Eigenschaften, wie sie die Pharmakopoëen vorschreiben.

II. „Vor acht Tagen gesammelt und schnell getrocknet.“

Die Wurzel sah gelb aus, auf dem Bruch weiss-gelb und lieferte **40** Prozent eines klar löslichen Extraktes von bedeutend hellerer Farbe, als es sonst gebräuchlich ist. Im Geruch und Geschmack unterschied sich das Extrakt nicht vom officinellen.

III. „Im Haufen gegohren, beim Trocknen schlecht behandelt.“

Das Muster hatte wie I das Aussehen guter roter Handelsware, erschien aber zäher und biegsamer wie I. Beim Ausziehen mit Wasser erhielten wir sehr schleimige Kolaturen, welche die weitere Behandlung sehr erschwerten und schliesslich **13** Prozent Extrakt lieferten, das frisch dem aus I gewonnenen nicht nachzustehen schien, aber sehr bald nachtrübte.

Wir erachten es fast für überflüssig, die künstliche Fermentation noch besonders zu verurteilen, da uns Herr Lendner, dem wir an dieser Stelle noch besonders unseren Dank für seine offenen Mitteilungen aussprechen, eine weit grössere Autorität auf diesem Feld der Praxis zu sein scheint, als wir es jemals zu werden hoffen dürfen.

Wir haben lange nach der Ursache, weshalb die Enzianwurzel so wechselnde Ausbeuten liefert, gesucht und hatten hierzu alle Ursache. Innerhalb vier Jahren waren die Extrakt-Ausbeuten bei steter Verarbeitung von bester Wurzel laut unserer Fabrikationsbücher folgende:

den 23. März 1885	16,8	%
„ 21. April 1885	13,75	„
„ 31. Dezember 1885 . . .	34,0	„
„ 29. April 1886	26,4	„
„ 15. September 1886 . . .	21,5	„
„ 19. Januar 1887	31,2	„
„ 13. Juni 1887	31,5	„
„ 19. Juli 1887	34,0	„
„ 16. Januar 1888	39,4	„
„ 7. Februar 1888	36,0	„
„ 9. Oktober 1888	31,33	„
„ 26. November 1888 . . .	31,00	„

Der Durchschnitt beträgt also 28,9 Prozent.

Wir glauben, dass Herr Apotheker Lendner der Allgemeinheit einen besonderen Dienst erwiesen und sich den Dank Aller, welche das

Höchste in Bezug auf die Güte der pharmaceutischen Präparate anstreben, erworben hat.

Wir fanden über denselben Gegenstand eine ähnliche Auslassung von A. Meyer*), die, wie folgt, lautet:

„Wenn man Rhizom und Wurzel (der Gentiana) gut und schnell trocknet, so bleiben sie völlig weiss und brechen leicht.

Die gelbe bis braune Farbe der Droge entwickelt sich nur, wenn durch langsames Trocknen und längeres Liegen der feuchten Ware tiefer gehende Zersetzungen des Zellinhaltes eintreten. Dann entwickelt sich auch der spezifische Geruch der Droge, der bei schnell getrockneten Wurzeln kaum vorhanden ist.“

Wir wollen hier nochmals darauf hinweisen, dass das aus gelber Wurzel gewonnene Extrakt eben so kräftig riecht, wie das aus roter. Der spezifische Geruch entwickelt sich während der Maceration.

Die regelrechte Farbe einer gut getrockneten und sorgsam aufbewahrten Enzianwurzel würde also aussen gelbbraun, innen weiss-gelb sein. Man könnte aber noch zusetzen: bis hell rötlich-braun. Wir wollen berufeneren Fachmännern nicht vorgreifen in der treffenden Beschreibung, wir hielten es aber für unsere Pflicht, mit Erlaubnis unseres Gewährsmannes einen Unfug aufzudecken, der nur zu lange schon bestanden hat. Besonders möchten wir die Pharmakopoë-Kommission auf den Gegenstand aufmerksam zu machen uns erlauben und ihr ans Herz legen, diese recht alte Sünde aller bisherigen Pharmakopoëen und Pharmakognosien aus der Welt zu schaffen.

Extractum Malti.

Die verhältnismässig kurze Zeit, während welcher wir beim Schluss der vorjährigen Annalen die Fabrikation des Malzextraktes einem genaueren Studium unterzogen haben, war die Ursache, dass wir damals nur eine kurze Andeutung geben konnten über die Grundsätze, welche nach unserer Ansicht bei der Wertschätzung dieses beliebten diätetischen Präparates massgebend sein müssen; nichts destoweniger fanden dieselben, wie uns die ungemein steigende Nachfrage nach unserem Fabrikate bewies, einen derartigen Anklang, dass wir durch diesen Erfolg ermutigt wurden, auf dem betretenen Wege fortzuschreiten.

Wir haben im verflossenen Jahre die Thätigkeit unseres analytischen Laboratoriums in Bezug auf das Malzextrakt sehr stark für die Fabrikation in Anspruch nehmen müssen, haben aber trotzdem, wo es

*) Archiv d. Pharm. 1883. S. 572.

anging, Fragen von allgemeinem Interesse (siehe auch **B. Extr. Malti**) in den Bereich unserer Untersuchungen gezogen.

* * *

Wenn auch das Gerstenmalzextrakt dermassen eingebürgert ist, dass ihm in dem Extrakte einer andern Malzart ein ernstlicher Konkurrent wohl schwerlich erstehen dürfte, so reizte uns doch die Neuheit der Sache, das Verhalten der wichtigsten anderen Cerealien beim Maischprozesse kennen zu lernen, bezüglich deren Malzextrakte darzustellen; im Anschluss daran haben wir auch eine Anzahl von Leguminosen nach dieser Richtung hin einer Untersuchung unterworfen, da wir hofften, in den Malzextrakten letzterer Produkte von hohem Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt zu gewinnen.

Das wirksame Agens des Maischprozesses, die Diastase, ist durchaus nicht an das Gerstenmalz gebunden, das Weizenmalz enthält nach unserer Prüfung häufig ebensoviel davon, wie das Gerstenmalz, Roggen- und Hafermalz etwas weniger, Maismalz sehr wenig. Wir stehen mit diesen Befunden im Wesentlichen im Einklang mit den Angaben von Morawski und Gläser*), können dagegen die Untersuchungen von Gorup-Besanez und Will**), nach welchen in den Wickensamen ein Ferment enthalten ist, welches energisch Stärke verzuckernd wirkt, nicht bestätigen, denn die Leguminosenmalze enthalten überhaupt nur Spuren Stärke verzuckernder, diastaseartiger Substanz. Die von uns verarbeiteten Malzarten zeigten folgenden Diastasegehalt:

In 100 Teilen:

Gerstenmalz . . .	0,20
Weizenmalz . . .	0,20
Roggenmalz . . .	0,17
Hafermalz . . .	0,14
Maismalz . . .	0,025
Wickenmalz . . .	0,012
Linsenmalz . . .	0,010
Erbsenmalz . . .	0,005—0,01
Bohnenmalz . . .	0,005—0,01

Nach Durchsicht dieser Tabelle erscheint es nicht zweifelhaft, dass sich Weizen-, Roggen- und Hafermalzextrakte auf dem gewöhnlichen Wege der Gerstenmalzfabrikation herstellen lassen müssen, und in der

*) Chem. techn. Repert. 1887. II. S. 103.

**) Chem. techn. Repert. 1874. II. S. 83.

That haben wir sie auch auf diese Weise gewonnen. Alle drei Malzextrakte stehen bezüglich des Geschmackes dem Gerstenmalzextrakt in keiner Weise nach, wir selbst möchten sogar in dieser Beziehung dem Weizenmalzextrakt den Vorzug geben.

Der Geschmack des Roggenmalzextraktes zeichnet sich durch ein angenehmes, nicht nachhaftendes, an Hopfen erinnerndes Bitter aus, das Hafermalzextrakt ist süsser, als das Gerstenmalzextrakt.

Die Zusammensetzung dieser Malzextrakte, wie sie **nebenstehende Tabelle** angiebt, zeigt, dass es uns gelungen ist, bei allen den Dextringehalt auf ein kleines Mass zu verringern; Weizenmalzextrakt und Hafermalzextrakt enthalten etwa doppelt so viel Eiweissstoffe, wie das Gerstenmalzextrakt, letzteres dagegen hat den höchsten Diastasegehalt.

Wir deuteten schon oben an, dass sich die Leguminosenmalzextrakte nach der gewöhnlichen Art und Weise der Gerstenmalzextraktbereitung nicht herstellen lassen, da ihnen ja die Diastase so gut wie gänzlich fehlt. Hierzu gesellt sich noch der Umstand, dass die Leguminosenstärke überhaupt schwer aufschliessbar ist und einer diastatischen Einwirkung viel Widerstand entgegensetzt; ausserdem mussten wir bei unserer Operation immer bedacht sein, Eiweissverluste zu vermeiden. Unseren beharrlich fortgesetzten Versuchen gelang es auch, dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und die vorher gemälzten Leguminosen unter Zusatz von 25 Prozent Gerstenmalz zu vermaischen; ebenso mussten wir das Maismalz behandeln, da auch dieses, wenn auch etwas mehr, so doch nicht genügend Diastase enthält.

Betrachten wir die Resultate der Analyse, so fällt das Maismalzextrakt durch den hohen Gehalt an Maltose auf, es ist demgemäss auch das süsseste aller, auch der anderen Cerealienmalzextrakte.

Die Leguminosenmalzextrakte sind ausgezeichnet durch hohen Eiweissgehalt, der bei Erbsen- und Wickenmalzextrakt sogar ziemlich das Dreifache von dem des Gerstenmalzextraktes beträgt und durch den Gehalt an Phosphorsäure, bezüglich phosphorsauren Salzen, welcher doppelt so gross ist, wie der der Cerealien. Sämtliche Leguminosenmalzextrakte besitzen jedoch einen bitterlichen, etwas kratzenden Beigeschmack, der dieselben ungeeignet erscheinen lässt, mit den Cerealienmalzextrakten in Wettbewerb zu treten.

* * *

Die Anschauungen, welche man über die an ein gutes Gerstenmalzextrakt zu stellenden Anforderungen hegt, haben im Laufe der Zeit all-

In 100 Teilen:

	Maltose	Dextrin	Eiweiss- stoffe	Freie Säure berechnet als Milch- säure	Mineral- bestand- teile	Phosphor- säure	Wasser	Diastase		Sonstige Extraktiv- stoffe, Gummi, Fett etc.
								0/0	1 Teil Extrakt verzuckert an Stücke	
Gerstenmalz- Extrakt	66.70	2.60	3.03	0.99	1.25	0.36	25.00	0.25	5 Teile	0.18
Roggenmalz- Extrakt	50.70	4.88	4.59	0.81	1.25	0.30	36.20	0.17	3.3 Teile	1.40
Hafermalz- Extrakt	57.10	1.80	6.34	1.35	2.15	0.38	31.00	0.025	0.5 Teile	0.23
Weizenmalz- Extrakt	62.70	3.32	6.56	0.81	1.15	0.28	24.45	0.018	0.33 Teile	0.99
Maismalz- Extrakt	70.80	4.54	2.62	0.81	1.35	0.42	16.50	0.018	0.33 Teile	3.36
Erbсенmalz- Extrakt	52.80	4.16	8.75	1.89	3.10	0.78	26.70	—	—	2.60
Wickensmalz- Extrakt	49.10	2.99	8.75	2.34	3.25	0.75	26.65	—	—	6.17
Linсенmalz- Extrakt	50.05	5.04	8.21	2.07	2.95	0.70	24.15	—	—	7.53
Bohnenmalz- Extrakt	38.10	3.65	4.81	1.71	3.05	0.78	42.60	—	—	6.08

mählich eine Wandlung erfahren müssen; der angenehme Geschmack und die blonde Farbe, die noch vor einem Jahrzehnt Ausstellungspreisrichter als Kriterium eines Malzextraktes hinstellen konnten, sind längst auf das richtige Mass ihrer Bedeutung zurückgeführt, sie sind äussere Kennzeichen dafür, dass das Extrakt nicht verdorben und dass es im Vacuum, ohne welches die Fabrikation von Malzextrakt heutigen Tags überhaupt undenkbar, hergestellt ist!

Eine möglichst weitgehende Verzuckerung, also ein hoher Gehalt an Maltose und dementsprechend ein niedriger Prozentsatz an Dextrin, ferner ein hoher Diastasegehalt und das Vorhandensein einer gewissen Menge von löslichen Eiweisskörpern, das sind die Forderungen, welche man in erster Linie stellen muss an ein Malzextrakt, welches dem Kranken mehr sein soll, als ein blosses Besänftigungsmittel bei katarrh-alischen Affektionen, welches vielmehr Anspruch auf die Bezeichnung eines leicht verdaulichen und die Verdauung stärkemehlhaltiger Speisen befördernden Nahrungsmittels erhebt, vorzüglich gegen jene Leiden, welche Reizungszuständen der Verdauungsorgane entstammen!

Diesen Anforderungen kann der Fabrikant nur gerecht werden durch sorgfältige und geschickte Leitung des Maischprozesses, durch Eindampfen bei niedriger Temperatur und durch sachgemässe Auswahl des Rohmaterials; den Anforderungen der Pharm. Germ. I, nämlich der Klarlöslichkeit wird ein solches Malzextrakt freilich nicht genügen, da sich diese nur erzielen lässt mit Preisgabe höchst wichtiger Bestandteile, der löslichen Eiweisskörper und der Diastase, die beide durch Erhitzen der Brühen bis zum Kochen, welch' letzteres dem Präparate jene dem Auge wohlgefällige Eigenschaft verleiht, gründlich beseitigt werden. Dass ein Klären der Extraktlösung auf kaltem Wege auch nur bis zu einem gewissen Grade angebracht ist, lehren die Untersuchungen von Zulkowsky und Koenig,*) nach denen die Diastase in Wasser unlöslich und in letzterem nur in Form einer schleimigen Masse verteilt ist.

Wir konnten bereits im vorigen Jahre unter Hinweis auf die Veröffentlichungen Schweissingers**) anführen, dass nicht alle Malzextrakte des Handels den oben bezeichneten Anforderungen genügen und weiterhin das für unser Fabrikat überaus günstige Urteil desselben Autors mitteilen; heute sind wir in der Lage, einige weitere gleich günstige Analysen unseres im Grossbetriebe gewonnenen Malzextraktes folgen zu lassen.

*) Wiener Akad. Berichte. 75. S. 65.

**) Jahresbericht von Dr. O. Schweissing. S. 18.

In 100 Teilen:	I	II	III	IV
Maltose	66.70	61.60	62.66	65.70
Dextrin	2.60	3.48	2.30	2.60
Eiweissstoffe	3.03	4.37	3.28	3.03
Freie Säure (berechnet als Milchsäure)	0.99	0.99	1.17	0.99
Mineralbestandteile	1.25	1.33	1.36	1.25
Phosphorsäure	0.36	0.36	0.37	0.36
Wasser	25.00	27.16	26.10	26.00
Sonstige Extraktionsstoffe, Gummi, Fett etc.	0.25	1.17	2.76	0.18
1 Teil Extrakt verzuckert, an Stärke	5	5	5	5

Wir hoffen, dass vorstehende Zahlen als Normen für die Wertschätzung des Malzextraktes eine Beachtung verdienen. Der Prüfung des Malzextraktes mittelst Geruch und Geschmack auf Grundlage eines als notorisch echt bekannten Vergleichspräparates können wir immerhin nur eine mässige Bedeutung beimessen; der mehr oder minder kräftige Wohlgeschmack und das Aroma des Malzextraktes hängen ab von der Beschaffenheit des Rohmaterials und von der Art des Maischprozesses und stehen innerhalb gewisser weiter Grenzen. Eine derartige Wertschätzung erscheint uns gerade hier nur als Notbehelf, dessen Ersatz durch eine auf analytische Daten beruhende erwünscht ist.

Wenn wir nun die Frage aufwerfen, ob unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung des Malzextraktes so weit gediehen sind, dass auch der Nachweis einer Verfälschung desselben möglich ist, so glauben wir dies nur bedingt bejahen zu können. Einen Zusatz von Glycerin wird man freilich entdecken können, denn dasselbe lässt sich nach dem in der Bieranalyse gebräuchlichen Reichardt'schen Verfahren abscheiden, eine Verfälschung mit Stärkesyrup in einigermaßen lohnender Menge ist dadurch zu erkennen, dass die vollständige Analyse Zahlen ergibt, deren Summe 100 Prozent übersteigt, denn das Reduktionsvermögen des Traubenzuckers gegen Fehling'sche Lösung ist ein geringeres, als das der Maltose, wie steht es aber mit dem Nachweis von durch Diastase verändertem Stärkemehl ausser durch obige Zahlen? Die Untersuchungen von A. Herzfeld*) haben ergeben, dass die Endprodukte der Einwirkung von Diastase auf Stärkekleister in Maltose und Achrodextrin bestehen: wer will demnach dem fröhlichen Fälscher den Zu-

*) Chem. Centralblatt 1880. S. 23.

satz von Kartoffelstärkemehl beim Einmischen nachweisen, wenn er es versteht, durch einen geeigneten Zusatz von phosphorsaurem Salz und Eiweiss dem auf Grund von Normalzahlen forschenden Chemiker ein Schnippchen zu schlagen!

Man glaube nicht, dass wir hier von theoretischen Fälschungen reden, wer die Schundpreise, zu welchen „reine“ Malzextrakte angeboten werden, mit denen des Rohmaterials unter Berücksichtigung selbst theoretischer Extraktausbeute vergleicht, wird die Überzeugung gewinnen, dass wir nicht schwarz malen! Nur einen Bestandteil giebt es im Malzextrakte, den auch der findige Kopf eines vorzüglich veranlagten Fälschers auf anderem, als auf redlichem Wege seinem Extrakte nicht zuerteilen kann, das ist die Diastase! Die Diastase gehört zu den ungeformten Fermenten, eine bestimmte Menge derselben kann daher auch nur eine bestimmte Menge von Stärke in Dextrin und Maltose überführen; ein Zusatz von Stärkekleister wird demnach den Diastasegehalt eines Extraktes vermindern. Aus diesem Grunde halten wir für die Prüfung des Malzextraktes die Forderung eines bestimmten und zwar möglichst hohen Diastasegehaltes für die wichtigste; neben ihr gewinnen die Normalzahlen erst die richtige Bedeutung!

Von diesem Gesichtspunkte aus muss nach unserer Ansicht jede Wertschätzung eines Malzextraktes, die auf die Diastasebestimmung keine Rücksicht nimmt, als der sicheren Grundlage entbehrend betrachtet werden; gehen wir auch nicht so weit, dass wir jedes Malzextrakt ohne Diastasegehalt ohne Weiteres als unberechtigt, „Malz“-Extrakt zu heissen, ansehen, so müssen wir doch Gutachten sachverständiger Chemiker über derartige Produkte, wie sie zeitweilig im Reklameteil der Fachpresse zu lesen sind, nämlich: dass dieselben aus reinem Malz hergestellt seien: als den veröffentlichten Analysen nicht entsprechende, viel zu weit gehende Schlüsse erachten!

Extracta fluida.

Der Verbrauch der Fluidextrakte ist überall ein zunehmender. Es schien daher angebracht, auch bei diesen dieselben Bestimmungen wie bei den gewöhnlichen Extrakten zu machen, aber ausser Trockenrückstand und Asche noch die Alkohol-Prozente und das spez. Gew. fest-

zustellen. Wir zogen nur die von uns selbst bereiteten Fluidextrakte in den Bereich unserer Untersuchungen und können deshalb kein Verzeichnis bringen, das auf allzu grosse Vollständigkeit Anspruch machen darf. Wir glaubten aber wenigstens einen Anfang machen zu sollen und bitten, unsere Arbeit in diesem Sinne aufzufassen.

Gleich hier wollen wir bemerken, dass wir das spez. Gew. im Pyknometer bestimmten, weil die Abscheidungen, welche die meisten Fluidextrakte zeigen, berücksichtigt werden mussten. Den Alkohol gewannen wir dadurch, dass wir 50 g Fluidextrakt mit 100 ccm Wasser verdünnten und 100 ccm überdestillierten. Den Rückstand verdünnten wir abermals mit 50 ccm Wasser und zogen abermals 50 ccm über. Die Art der Bestimmung von Trockenrückstand und Asche haben wir schon früher mitgeteilt.

Nachstehend die gewonnenen Ergebnisse:

Extractum fluidum	Spez.Gew.	Gewichts- prozent Alkohol	Prozente Trocken- rückstand	Prozente Asche
Berberis aquifol. . .	1,013	38,20	27,14	0,64
Cascaræ Sagrad. . .	1,048	27,93	27,30	0,82
Coca	1,013	41,30	25,66	2,60
Colae	0,935	52,68	8,24	0,74
Condurango	0,909	60,25	9,34	0,34
Damianae	0,987	41,80	20,96	1,63
Gelsemii	0,858	72,09	6,96	0,02
Gossypii	1,004	46,91	38,38	0,44
Grindeliae	0,960	51,40	19,38	1,84
Hamamelidis	1,053	18,85	19,44	1,80
Hydrastis Canad. . .	0,958	53,37	19,44	0,54
Kava-Kava	0,941	43,24	8,16	0,50
Manaca	0,982	47,82	24,98	0,32
Piscidiae Erythr. . .	0,946	53,13	14,98	0,36
Rhei	1,113	37,67	37,10	1,16
Salicis nigr.	1,069	26,53	31,44	0,42
Sassaparillae	1,038	26,53	22,70	2,00
Secalis cornuti . . .	0,999	32,25	12,24	1,30
Stigmatis Mais . . .	0,985	38,22	10,76	2,18
Viburni prunifol. . .	0,957	44,64	10,22	0,54

Nach den mit den spirituösen Extrakten und den Tinkturen ge-

machten Erfahrungen dürfen wir die Hoffnung hegen, bei den Fluidextrakten bei weiterem Einhalten obiger Bestimmungen gleichmässiger Zahlen zu erzielen, wie bei den wässerigen oder ursprünglich wässerigen und mit Weingeist nachbehandelten (narkotischen) Extrakten.

Wir hoffen, im nächsten Jahre ein grösseres Ziffern-Material vorlegen zu können und würden uns freuen, wenn wir in der Untersuchung der Fluidextrakte Nachahmer fänden.

Ferrum.

Indifferente Eisenoxydverbindungen.

Wir waren im vorigen Jahre*) in der Lage, mit einer Reihe von Vorschriften zu teilweise neuen Formen indifferenter Eisenpräparate an die Öffentlichkeit zu treten und haben auch in diesem Jahre das Studium dieser Verbindungen fortgesetzt; vor Allem beschäftigten uns die Verbindungen des Eisenoxyds mit Albumin und mit Pepton, wie dieselben unter der Bezeichnung Liquor Ferri albuminati und Liquor Ferri peptonati längst zu den beliebten Arzneimitteln gehören, ohne dass jene Klarheit über die Darstellung derselben geschaffen worden war, welche unsere heutigen Anschauungen über ein therapeutisch zu verwendendes Mittel unbedingt fordern. Unsere Untersuchungen haben denn auch jenes Dunkel so weit gelichtet, dass die Aufstellung einer Vorschrift zu einem reinen, chlornatriumfreien, haltbaren Liquor Ferri albuminati von stets gleicher Zusammensetzung möglich wurde und dass auch die Anweisung zur Darstellung eines Liquor Ferri peptonati von wirklichem Peptongehalt gegeben werden konnte. Waren diese Untersuchungen auch höchst zeitraubender Natur, so haben wir dennoch Veranlassung, mit einer gewissen Befriedigung auf die Ergebnisse derselben zurückzublicken, da einerseits die Ph.-Kommission des deutschen Apothekervereins dieselben ihren Vorschlägen zu einer Neubearbeitung der Pharm. Germ. eingereicht hat, anderseits uns auch ärztliche Urteile über die therapeutische Wirksamkeit unserer indifferenter Eisenpräparate vorliegen.

*) Helfenberger Annalen 1887. S. 16.

So schreibt uns Herr Prof. Dr. Thomas in Freiburg i/B.:

„Die Präparate sind sämtlich von den geprüften Personen, vorzugsweise Kindern, teilweise skrophulösen und anämischen, auch wohl manchmal leicht fiebernden Kindern gut ertragen worden und haben die gewünschten Erfolge in Betreff der Blutbildung und Ernährung gehabt. Besonders gilt dies vom Dextrinat.“

Gleich günstig lautet folgender Bericht:

Von den mir von Herrn Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden auf meinen Wunsch zur Verfügung gestellten indifferenten Eisenpräparaten habe ich zum Teil ausgedehnteren Gebrauch gemacht und infolgedessen von Ferri-Mannitat und Ferri-Dextrinat bei Kindern sowohl als auch Erwachsenen gute Resultate gesehen. Bei Kindern aber habe ich besonders nur Günstiges zu sagen von der Gelatina Ferri oxydati.

Dieselbe wurde sehr gerne genommen, machte auch nicht die geringsten Verdauungsbeschwerden (ein Zeichen grösster Löslichkeit) und brachte überraschende Erfolge hervor. So gab ich davon einem schwachen anämischen 3 Monate alten Kind eine Stunde nach der Mahlzeit zweimal täglich eine Messerspitze voll und später etwas mehr. Das Kind, das die Eltern für verloren hielten, war nach einem Vierteljahr nicht mehr zum Erkennen.

Von flüssigen Präparaten möchte ich besonders empfehlen, den Liquor Ferri peptonati bei Verdauungsschwächen, besonders bei solchen nach Excessen im Venere und ferner den Liquor Ferri albuminati saccharati bei grösseren Blutverlusten.

Von grosser Wichtigkeit erscheint uns, dass die indifferenten Eisenoxydverbindungen des Herrn Dieterich durch Jodkali nicht zersetzt werden und glaube ich ihnen in solcher Vermischung bei durch Pneumonien etc. entstandene Residuen grosse Stärkungskraft und Resorptionsfähigkeit zuschreiben zu dürfen.

Inzell-Traunstein,
12. Febr. 1889.

Dr. G. Brandt,
prakt. u. Salinenarzt.

Weiter schreibt man uns:

„Ich teile Ihnen mit, dass ich mit Ihren Eisenpräparaten Ferrum peptonatum, Ferr. oxyd. sach. 10 Prozent Fe und Ferrum oxyd. dextrinat, sehr gute Erfolge beobachtet habe.“

Ferner:

„Von Ihren Eisenpräparaten wurden auf hiesiger Klinik besonders das Dextrinat und Mannitat versucht und sehr brauchbar befunden; namentlich schien das erstere von empfindlichen Kranken besonders gut vertragen zu werden.“

Wir geben im Folgenden unsere letzte Arbeit über den genannten Gegenstand, wie sie seiner Zeit veröffentlicht wurde und knüpfen hieran die seitdem gemachten weiteren Beobachtungen.

Die sogenannten indifferenten Eisenverbindungen.*)

Obwohl wir uns hinlänglich lange mit den in diese Gruppe gehörenden Präparaten beschäftigt hatten, hielten wir es für die weitere Forschung doch erspriesslich, vor Allem die Eigenschaften der zum grossen Teile neuen Verbindungen zu studieren. Wir erlauben uns, unsere diesbezüglichen Ergebnisse hier niederzulegen und uns auf den Bericht derjenigen Fälle zu beschränken, welche greifbare Resultate gaben.

Wie aus unseren früheren Arbeiten bereits hervorging, giebt es ein alkalisches und ein neutrales, beziehentlich saures Ferrialbuminat. Ersteres findet im Drees'schen Liquor, letzteres im Präparat „Marke Helfenberg“ seinen Repräsentanten.

Während der neutrale Liquor nach der von uns gegebenen Vorschrift**) mit Leichtigkeit hergestellt werden kann, hat die von uns aufgestellte Methode zum Liquor Drees mehrere Wandlungen durchmachen müssen. Die Ursachen hierfür waren verschiedene, besonders kam in Betracht, dass das trockene Eiweiss des Handels, vielleicht auch der Liquor Ferri oxychlorati, nicht immer von gleicher Beschaffenheit waren und noch sind. Um direkt die Ursachen der vorgekommenen Zersetzungen zu ergründen, stellten wir zahlreiche Versuche an und fanden in der Kohlensäure einen grossen Feind verschiedener „indifferenten“ Eisenverbindungen. Wir leiteten den direkten Kohlensäurestrom in die betreffenden Lösungen ein und zersetzten damit sofort:

*) Pharm. Centralh. 1888. Nr. 30.

**) Pharm. Centralh. 1887. Nr. 48.

- Ferri-Albuminat, alkalisch nach Drees,
- „ „ „ „ Brautlecht,
- „ Gelatinat, alkalisch,
- „ Glycerinat, alkalisch (Beschreibung dieses Präparates folgt weiter unten),
- „ Saccharat, Ferri-Mannitat.

Unzersetzt blieben andererseits:

- Ferri-Peptonat, neutral event. sauer,
- „ Albuminat „ „ „
- „ Galactosaccharat, alkalisch,
- „ Dextrinat, alkalisch.

Neutrale und saure Verbindungen blieben also von der Kohlensäure unberührt, von den alkalischen dagegen nur das Galactosaccharat und Dextrinat.

Mit dieser Beobachtung fällt die Erscheinung zusammen, dass die erste Gruppe durch längeres Dialysieren gelatinierte und zersetzt wurde, nicht aber, wenn wir destilliertes Wasser, welches wir vorher durch Aufkochen von der Kohlensäure befreien, verwendeten. Durch letztere Methode gelang es sogar, ein Mannitat mit einem Gehalt von 40 Prozent Fe (!) herzustellen.

Hier reiht sich ferner noch die Erscheinung an, dass Saccharat und Mannitat sich nicht mehr klar in Wasser lösten, nachdem sie in Pulverform eine Zeit lang an der Luft gelegen hatten. Dextrinat und Galactosaccharat dagegen erlitten hierdurch keine Veränderung.

Aus dem Verhalten gegen Kohlensäure durften wir den Schluss ziehen, dass die bei den meisten der „indifferenten“ Eisenverbindungen notwendige Natronlauge frei von Kohlensäure sein müsse. Gegenversuche haben die Richtigkeit dieser These durchaus bestätigt.

Es war demnächst interessant zu erfahren, wie sich Natriumbikarbonat zu obigen Verbindungen verhalten würde. Bei Vermischen der wässrigen Lösungen blieben unverändert:

- Ferri-Mannitat,
- „ Galactosaccharat,
- „ Dextrinat,
- „ Albuminat, alkalisch,
- „ Glycerinat, Ferri-Saccharat.

Wir erhitzen nun die Gemische und fanden, dass dadurch die drei letzten, das Albuminat, Glycerinat und Saccharat zersetzt wurden, während die drei ersteren klar blieben.

Sofort trübten sich durch Natriumbikarbonat und schieden einen Niederschlag aus:

Ferri-Gelatinat, alkalisch,
„ Albuminat, neutral, bez. sauer,
„ Peptonat, „ „ „

Das Chlornatrium, welches bei den meisten „differenten“ Ferriverbindungen belanglos zu sein schien, spielt beim alkalischen Albuminat ebenfalls eine zersetzende Rolle, wenn auch die Intensität der Zersetzung der Kohlensäure nicht gleichkam. Aber es ergaben doch diesbezügliche Versuche, dass kleine Zusätze von Chlornatrium je nach Menge in kürzerer oder längerer Zeit ein Gelatinieren und später eine vollständige Zersetzung herbeiführten.

Die Nutzenanwendung, welche wir aus der Einwirkung einerseits der Kohlensäure und andererseits des Chlornatriums für das alkalische Ferrialbuminat zogen, bestand in dem Anstreben einer neuen Methode, welche ein chlornatriumfreies Präparat lieferte und den Einfluss der Kohlensäure möglichst reduzierte.

Wir glaubten in Herstellung eines reinen Ferrialbuminates und Lösen desselben in Natronlauge den Weg vorgezeichnet. Die Gewinnung reinen Albuminats gelang uns durch Vermischen von Albuminlösung mit Oxychloridliquor und durch scharfe Neutralisation der trüben Mischung mit Natronlauge. Es entstand dadurch ein flockiger Niederschlag in überstehender wasserheller Flüssigkeit; der Niederschlag, mit vorher gekochtem und auf 50 ° abgekühltem destillierten Wasser ausgewaschen, löste sich klar in kohlensäurefreier Natronlauge. Auf Grund dieser Versuche stellten wir ein neues Herstellungsverfahren auf und wandten dies mehrere Monate fabrikmässig an. Heute, nachdem es sich in dieser Zeit vortrefflich bewährt hat, gestatten wir uns, es der Öffentlichkeit zu übergeben und erlauben uns noch die Bemerkung, dass der danach bereitete Liquor das Drees'sche Original in Schönheit bei Weitem übertrifft.

Liquor Ferri albuminati.

8000,0 Aquae destillatae
erhitzt man zum Kochen und lässt auf 50 ° C. abkühlen. Man nimmt
4000,0
davon und vermischt mit
120,0 Liquoris Ferri oxychlorati.
In den restierenden

4000,0 Aquae destillatae 50° C.

löst man durch Rühren

30,0 Albuminis ex ovis sicci grosse pulv.

und giesst die Eiweisslösung ebenfalls unter Rühren langsam in die Eisenlösung. Sollten sich die beiden Lösungen inzwischen weiter als bis auf 40° abgekühlt haben, so werden sie wieder bis zu dieser Temperatur erwärmt.

Man verdünnt nun

5,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II

mit

95,0 Aquae destillatae

und neutralisiert sehr scharf obige Mischung durch allmählichen Zusatz mit

q. s. (ca. 60,0) der verdünnten Lauge.

Man erzielt damit die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages, des Ferrialbuminates. Man wäscht dieses mit destilliertem Wasser, welches zum Kochen erhitzt und wieder bis auf 50° C. abgekühlt wurde, durch Dekantieren so lange aus, bis das abgezogene Waschwasser keine Chlor-Reaktion mehr giebt, bringt den Niederschlag auf ein genässtes Leinentuch und lässt ihn hier abtropfen.

Die auf dem Tuche verbleibende dicke Masse führt man in eine tarierte Weithalsflasche über, setzt ihr

5,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II

mit einem Schläge zu und rührt langsam (damit kein Schaum entsteht) so lange, bis völlige Lösung erfolgt ist.

Man bereitet sich nun eine Mischung von

1,5 Tincture Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnammomi,

100,0 Spiritus,

100,0 „ Cognac,

fügt diese der Ferrialbuminatlösung und dann

q. s. Aquae destillatae

hinzu, dass das Gesamtgewicht

1000,0

beträgt.

Der nach dieser Vorschrift bereitete Liquor ist im durchfallenden Licht vollständig klar, im auffallenden sehr wenig trübe und von rot-

brauner Farbe. Er reagiert schwach alkalisch, schmeckt eisenartig, nicht zusammenziehend, und enthält in 100 Teilen mindestens 0,4 Eisen.

Unverdünnter Liquor mit gleichem Volumen Weingeist versetzt, scheidet alles Eisenalbuminat ab, ein mit zwei Teilen Wasser verdünnter Liquor bleibt dagegen bei Weingeistzusatz klar.

Chlornatrium in genügender Menge fällt das Ferrialbuminat aus und Einleiten von Kohlenrätregas führt eine völlige Zersetzung herbei. Zusatz von Ammoniak und Natriumbikarbonat bringen keine Veränderung hervor; erhitzt man dagegen letzteres damit, so tritt, was bei ersterem nicht der Fall ist, Zersetzung ein. Einfach kohlen-saures Natrium oder Kalium, ebenso Ätznatron bzw. Kali rufen in kurzer Zeit Gelatinieren hervor. Schwefelammon färbt den Liquor dunkler, ohne ihn zu trüben. Säuren, in geringen Mengen zugesetzt, rufen einen flockigen, in einem Säure-Überschuss löslichen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von Jodkalium tritt Zersetzung ein, aber ohne, dass Jod ausgeschieden würde; eine Unterschicht von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff bleibt farblos. Beim Eindampfen bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand zurück, während der aus Ferripeptonat-Liquor auf diese Weise gewonnene Rückstand wasserlöslich ist. Es ist dies ein Unterscheidungsmerkmal beider Verbindungen.

Will man statt des trockenen Eiweiss frisches verwenden, so nimmt man 200,0 des letzteren, defibriniert es durch Schlagen zu Schnee und dadurch, dass man es mit der vorgeschriebenen Wassermenge 10 Minuten schüttelt und die Lösung dann durch Watte filtriert. Da das frische Eiweiss mehr Alkalinität, wie das trockene besitzt, ist möglicherweise das Neutralisieren mit Natronlauge gar nicht oder nur sehr wenig Lauge nötig. Zur Bestimmung der Neutralität bedarf man eines roten Lackmuspapieres (am besten Postpapier) von einer Empfindlichkeit, welche sich mindestens auf 1 : 20 000 KOH oder 1 : 60 000 NH₃ bezieht.

Statt der 120,0 Liquoris Ferri oxychlorati kann man auch 42,0 Liquoris Ferri sesquichlorati nehmen; aber man bedarf dann zum Neutralisieren mehr Lauge, und zwar 55,0 bis 60,0 vom spez. Gew. 1,160. Ein auf diese Weise hergestellter Liquor Ferri albuminati ist trübe, wie das Drees'sche Präparat, zeigt aber im Übrigen das oben beschriebene Verhalten.

Der Drees'sche Liquor ist überall so beliebt, dass die ihm eigene trübe Beschaffenheit, so wenig schön sie ist, vielfach eigens zur Bedingung gemacht wird. Wer dagegen bei Beurteilung eines Präparates nicht bloss der Gewohnheit huldigt und vor Allem die Reinheit

und Schönheit im Auge hat, wird dem mit Liquor Ferri oxychlorati bereiteten Liquor Ferri albuminati den Vorzug geben müssen.

Mit dem Ausfällen reinen Ferrialbuminats durch Natronlauge war der Weg zur Herstellung eines ebenso reinen Peptonats gegeben. Es gelang uns, auch diese Verbindung auf dieselbe Weise auszufällen, nur zeigte sich insofern ein Unterschied, als sich das frisch gefällte Peptonat nicht in Lauge, sondern nur in Säure löste. Eine Gleichheit bestand übrigens darin, dass die notwendige Säuremenge ausserordentlich klein und der zum Lösen des Albuminat-Niederschlags nötigen Lauge ungefähr gleichkam. Die weiteren Versuche ergaben das Gelingen eines trockenen Ferri-Peptonats, das die Grundlage bildet für Herstellung des Liquor. Es schliesst sich daran die Peptonisierung von Eiweiss ex tempore. Alle diese Vorschriften werden hier ihren Platz finden; den Schluss soll das Ferri-Glycerinat machen.

Ferrum peptonatum.

A. 75,0 Albuminis recentis

oder

10,0 Albuminis ex ovis sicci

löst man in

1000,0 Aquae destillatae,

setzt

18,0 Acidi hydrochlorici,

0,5 Pepsini

zu und digeriert bei 40° C. 12 Stunden oder so lange, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft.

Man lässt nun erkalten, neutralisiert mit Natronlauge, koliert und versetzt die Kolatur mit einer Mischung von

120,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

1000,0 Aquae destillatae.

Man neutralisiert abermals, jetzt sehr genau mit zwanzigfach verdünnter Natronlauge, und wäscht den entstandenen Niederschlag durch Absetzenlassen mit destilliertem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr giebt.

Den ausgewaschenen Niederschlag sammelt man auf einem genähten dichten Leinentuch, bringt ihn, wenn er völlig abgetropft ist, in eine Porzellanschale und mischt

1,5 Acidi hydrochlorici

hinzu. Man dampft nun die Masse im Dampfbad unter Rühren (es tritt hierbei vollständige Lösung ein) soweit ein, dass sie sich mit einem

weichen Pinsel auf Glasplatten streichen lässt, trocknet bei einer Temperatur von 20 bis 30° und stösst schliesslich in Lamellen ab.

B. 10,0 Peptoni puri (chlornatriumfrei)

löst man durch Erwärmen in

50,0 Aquae destillatae,

vermischt die Lösung mit

120,0 Liquoris Ferri oxychlorati

und dampft die Mischung so weit ein, dass sie sich mittelst weichen Pinsels auf Glasplatten streichen lässt. Die weitere Behandlung wie bei **A.**

* * *

Das so gewonnene Ferripeptonat stellt dunkel-granatrote glänzende Lamellen dar. Dieselben lösen sich langsam in kaltem, rascher in heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Die Reaktionen sind die des Ferrialbuminats; der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Peptonatlösung beim Eindampfen einen in Wasser klar oder fast klar löslichen Rückstand hinterlässt, dass ferner der Kohlensäurestrom, wie schon anfangs erwähnt, die Peptonlösung nicht zersetzt und dass endlich Ammoniak je nach der Konzentration nach kürzerer oder längerer Zeit das Peptonat aus wässriger Lösung vollständig abscheidet. Der Eisengehalt beträgt 25 Prozent.

Es sei hier nebenbei erwähnt, dass das Pizzala'sche Präparat beim Eindampfen einen unlöslichen Rückstand ergibt und beim Versetzen mit Ammoniak auch nach längerem Stehen klar bleibt, sodass dasselbe demnach nicht als Peptonat, sondern nur als Albuminat oder als ein Gemisch beider angesprochen werden muss.

Liquor Ferri peptonati.

A. Man verfährt genau nach der zu Ferrum peptonatum gegebenen Vorschrift **A**, erhitzt aber den ausgewaschenen Niederschlag mit der vorgeschriebenen Menge Salzsäure nur so lange, bis eine klare Lösung entstanden ist, verdünnt diese mit destilliertem Wasser bis zu einem Gewicht von 900,0 und mischt 100,0 Spiritus Cognac hinzu.

B. 16,0 Ferri peptonati

löst man unter Erwärmen in

884,0 Aquae destillatae

und vermischt die Lösung mit

100,0 Spiritus Cognac.

Die Prüfung ist die des Ferrum peptonatum bezw. des Liquor Ferri albuminati.

* * *

Die vorstehenden Methoden besitzen den grossen Vorzug, völlig reine Präparate zu liefern. Durch das Auswaschen des gefällten Ferralbuminats und -peptonats werden Chlornatrium und alle jene Beimischungen entfernt, welche eventuell im Albumin oder Pepton enthalten sind. Diese Reinheit dürfte auch die Ursache sein, dass die so gewonnenen Liquores sich durch völlige Klarheit auszeichnen. Bezüglich des Albumins möge noch erwähnt werden, dass das im Handel befindliche Blutalbumin ebenfalls Verwendung finden kann, dass dann aber der Liquor einen Beigeschmack erhält, wie wir ihn vom Drees'schen Präparat her kennen.

Ferrum glycerinatum solutum. (Liquor Ferri glycerinati.)

12,5 Liquoris Natri caustici Ph. G. II recentis,
15,0 Glycerini puri

mischt man in einer Porzellanschale und giesst in dünnem Strahl und unter beständigem Rühren 72,5 Liquoris Ferri oxychlorati duplicis hinzu.

Man bringt die Mischung in eine Flasche, verkorkt dieselbe und schüttelt bis zur völligen Lösung.

Das Glycerinat zeigt dieselben Eigenschaften wie die übrigen alkalischen Ferriverbindungen; es ist aber gegen Kohlensäure empfindlicher wie alle anderen und scheint demnach die wenigst feste Verbindung zu sein.

* * *

NB. Der jetzt folgende Teil ist neu und noch nicht veröffentlicht.

Ferrum oxydatum saccharatum.

Die Vorschrift der Pharmakopoëkommission lässt das Eisensaccharat durch Eindampfen frisch gefällten und ausgewaschenen Eisenhydroxyds mit Zucker und Natronlauge herstellen und erzielt dadurch ein Präparat, welches vor dem der Pharm. Germ. II den grossen Vorzug besitzt, auch bei öfterer Darstellung stets denselben Natrongehalt — auf 100 Fe $^{2}O^3$ 13,54 Na ^{2}O — zu besitzen.

Wenn man bei der Fällung des Eisenhydroxyds in der Weise verfährt, dass man zunächst der Eisenlösung die Hälfte der vorgeschriebenen Natriumkarbonatlösung in der von der Ph.-Kommission vorgeschriebenen Art hinzufügt, alsdann die klare Flüssigkeit in einer grossen Menge Wassers verteilt und dann erst die andere Hälfte der Natriumkarbonatlösung dazu fliessen lässt, so erhält man ein Eisenhydroxyd, welches nach dem Auswaschen so wenig Natronlauge bedarf, um sich mit Zucker zu einem klarlöslichen Eisensaccharat zu verbinden, dass auf 100 Teile Fe $^{2}O^3$ nur 1 Teil Na ^{2}O kommt!

So interessant diese Beobachtung an und für sich ist, so ist sie doch praktisch insofern nicht völlig verwertbar, als Saccharate mit so geringem Natrongehalt ihre Eigenschaft, sich in gleicher oder halber Gewichtsmenge Wassers „blank“ zu lösen, sehr bald verlieren, wenn sie nicht sorgfältig vor Luftabschluss aufbewahrt werden.

Unsere fortgesetzten Versuche haben im Gegensatz zur Vorschrift der Pharmakopöe-Kommission ergeben, dass 8 Teile Na_2O auf 100 Teile Fe_2O_3 hinreichen zu einer Verbindung, welche bei mässig gutem Abschluss der Luft lange haltbar (klar löslich) bleibt und welche nicht laugenhaft schmeckt.

Da der nach unseren Vorschriften (Helfenb. Annal. 1887. S. 16) bereitete Eisenzucker einen zwar geringen aber immerhin der Anforderung der Pharm. Germ. II nicht genügenden Chlornatriumgehalt aufweist, so stellen wir, den Wünschen unserer Herren Abnehmer folgend, das Eisensaccharat und die verwandten Präparate jetzt dieser Forderung entsprechend chlorfrei dar.

Der mehr oder minder grosse Gehalt des Eisensaccharats an Alkali ist ohne Einfluss auf die Eigenschaft der Verbindung durch Kohlensäure zerlegt zu werden, die Gegenwart grösserer Mengen von Zucker — wir machten diese Beobachtung gelegentlich der Untersuchung von Tinct. ferri comp. Athenstaedt — vermag jedoch die Zersetzbarkeit völlig aufzuheben.

Versetzt man ein nach unserer Angabe bereitetes Eisenhydroxyd mit der vorgeschriebenen Menge Zucker, fügt dann aber anstatt Natronlauge Ammoniak hinzu und dampft zur Trockne, so erhält man ein Ammoniumferrisaccharat, welches getrocknet sich wieder klar in Wasser löst, bei der Aufbewahrung sich dagegen als nicht lange beständig erweist. Der Versuch, durch wiederholtes Auflösen des Präparates in Wasser und Wiedereindampfen das Ammoniak völlig aus diesem zu verjagen und so eine Verbindung des Eisenoxyds mit Zucker ohne Alkali zu gewinnen, lieferte ein ungünstiges Ergebnis; das Ammoniak liess sich nur bis zu einer gewissen Grenze vertreiben, dann trat offenbar Zersetzung auf Kosten der Löslichkeit des Präparates ein.

Ein Ammoniumferri-dextrinat, -lactosaccharat und -mannitat in derselben Weise darzustellen, gelang nicht.

Tinct. Ferri comp. Athenstaedt.

Die Untersuchungen von E. Schmidt*) über Eisensaccharat haben unter Anderem den Beweis geliefert, dass das Eisenhydroxyd ohne

*) Arch. Pharm. 1888. S. 41.

Vermittlung von (Alkali-) Natriumhydroxyd nur in ganz geringer Menge mit Zucker in eine lösliche Verbindung zu treten vermag, und dass das Verhältnis, in dem das Natriumoxyd zum Eisenoxyd im löslichen Eisenzucker steht, zwar ein sehr veränderliches sein, nie aber unter eine gewisse Minimalgrenze sinken kann.

Wir selbst haben ausser in der unter „Ferr. oxyd sacch.“ beschriebenen Weise noch verschiedentlich versucht, das Eisenoxyd ohne Alkali an Zucker zu binden, stets jedoch mit Misserfolg; um so grösser war daher unsere Überraschung, sowohl durch Anzeigen in der Pharm. Zeitung, als auch durch eine Erklärung des Herrn Athenstaedt*) zu erfahren, dass letzterem die Lösung des Problems gelungen und dass in der Tinct. ferri comp. Athenstaedt jene vom chemischen Standpunkte aus gewiss höchst interessante Verbindung enthalten sei. Da diese Behauptung, wenn sie sich als richtig erwies, die erst kürzlich geklärten Ansichten über die chemische Natur des Eisenzuckers über den Haufen werfen mussten, so schien es uns höchst interessant, die „Athenstaedtsche Verbindung“ einer Untersuchung zu unterziehen.

Der Inhalt der Originalflasche stellte eine klare dunkelrote Flüssigkeit dar, offenbar aromatisiert mit dem Aroma der Pomeranzenschalen, von zwar schwacher, aber deutlich alkalischer Reaktion bei der Prüfung mit unserm empfindlichen Lackmus-Postpapier.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

In 100 Teilen:

14,800 Alkohol,

18,950 Trockenrückstand,

17,980 Rohrzucker, mit Fehling'scher Lösung nach dem Invertieren bestimmt,

0,220 Fe,

0,370 Asche; in dieser

0,027 Na_2O , durch Titrieren ermittelt.

Es unterliegt darnach keinem Zweifel, dass die Grundlage der Tinct. Ferri comp. ein alkalisches Eisensaccharat bildet, welches den jetzigen Anschauungen über die chemische Natur des Eisenzuckers in keiner Weise gefährlich ist, und dass Herr Athenstaedt in einem Irrtum befangen ist, wenn er glaubt, vielleicht durch ein besonderes Herstellungsverfahren seines Eisenzuckers, letzteren frei von Alkali zu erhalten.

Das Verhältnis von Eisenoxyd und Alkali ist dasselbe wie bei unserem Ferrisaccharat, es kommen nämlich auf 100 Fe_2O_3 8,59 Na_2O .

*) Apoth.-Zeit. 1888. Nr. 35.

Die Vorschrift zur Tinct. Ferri comp. gestaltet sich nach obiger Analyse folgendermassen:

16,5 Spiritus,

24,0 Syr. simpl (1 : 2),

2,2 Ferr. oxyd. sacch. v. 10 ‰ Fe, Marke „Helfenberg“,

58,0 Aq. dest.

Das Aromatisieren je nach Geschmack mit Tinct. Aurant. oder mit Tinct. Aurant. und Tinct. Cinnam. acut. verleiht der Zusammenstellung das Gepräge eines angenehmen Eisenlikörs.

Die Vorschriften, welche im Jahrgang 1888 von der Pharm. Zeit. und von der Apoth.-Zeit. zur Tinct. Ferri comp. veröffentlicht wurden, stimmen mit obigen Werten ziemlich überein.

Liquor Ferri albuminati.

Unsere weiter fortgesetzten Beobachtungen lassen keinen Zweifel darüber, dass ein durch einfaches Mischen der Bestandteile bereiteter alkalischer Eisenalbuminatliquor eine weit geringere Beständigkeit besitzt, als ein durch Ausfällen des Eisenalbuminats, Auswaschen und Wiederauflösen nach unserer Vorschrift gewonnener; je sorgfältiger das Chlornatrium ausgewaschen und je schneller die ganze Arbeit vollendet wird, desto geringer ist die Neigung des Präparates zum Gelatinieren.

Dem entsprechend ist auch ein aus liquor ferri dialysati bereiteter alkalischer Eisenalbuminatliquor haltbarer, als ein aus liquor ferri oxychlorati gewonnener, da bei der Darstellung aus ersterem weniger Chlornatrium entsteht, als bei der Bereitung aus letzterem.

Durch einfaches Mischen bereitete Liquores sind immer, wenn auch mehr oder minder, je nach der angewendeten Eiweissmenge und je nach der Wahl des Liquors, von welchem man ausgeht, bei auffallendem Lichte lehmig trüb; ein auch dem Auge gefälliger, im auf- und durchfallenden Lichte schön klarer, dünnflüssiger Liquor ferri albuminati, wie derselbe gelegentlich der Naturforscherversammlung in Cöln von uns ausgestellt war und den allseitigen Beifall der Fachgenossen fand, kann nur durch Ausfällen, Auswaschen und Wiederauflösen des Eisenalbuminats gewonnen werden. Ein solcher Liquor ist auch nicht in dem Masse gegen Kohlensäure empfindlich, wie das trübe Präparat, eine Eigenschaft, die wohl als ein Beweis dafür anzusprechen sein dürfte, dass das Eisen im klaren liquor ferri albuminati fester gebunden ist, als im trüben!

Von nicht unwesentlicher Bedeutung für die Haltbarkeit des Präparates ist ferner der richtige Eiweissgehalt; das von uns angegebene,

auf empirischem Wege gefundene und das Ergebnis einer überaus grossen Menge von Versuchen umfassende Verhältnis zwischen Liquor ferri oxychl. und Eiweiss hat sich in der Fabrikpraxis bewährt. Es mag hierbei darauf hingewiesen werden, dass auch die Beschaffenheit des Eiweisses häufig die Schuld an einem Misslingen der Darstellung oder an der mangelhaften Haltbarkeit des Präparates trägt. Nur das von den Fabriken als Albumin Ia geführte Eiweiss ist zur Darstellung des Ferrialbuminats geeignet; es gehört jedoch nicht zu den Seltenheiten, dass im Zwischenhandel Sekundaware, dargestellt aus Eiern, welche zur Konservierung in Kalk gelegt waren, als Primaware verkauft wird. Solchen Verhältnissen gegenüber wird die Verwendung von frischem Hühnereiweiss die beste Gewähr für das Gelingen des Präparates bilden.

Liquor Ferri oxychlorati.

Wir haben bereits früher *) darauf aufmerksam gemacht, dass das von der Pharm. Germ. II. für den Liquor Ferri oxychlorati geforderte chemische Verhalten auch von einem solchen Präparate gezeigt wird, welches mit 10 Prozent liquor. ferri sesquichl. versetzt ist; um nun ein richtiges Bild über die Zusammensetzung des Liquors zu erhalten, führen wir seit etwa Jahresfrist die quantitative Bestimmung des Säuregehaltes aus in einer ähnlichen Weise, wie sie inzwischen von Traub **) vorgeschlagen worden ist.

An der Hand der durch diese Bestimmungen ermittelten Werte sind wir heute in der Lage, unsere die Mitteilung Reismann's bestätigende Annahme vom Vorjahre, dass der Liquor Ferri oxychlorati nicht immer von gleicher Beschaffenheit im Handel vorzukommen schein, als richtig und als Grund der Verschiedenheit den grösseren oder geringeren Säuregehalt bezeichnen zu können. Die Grösse des letzteren wird durch mancherlei Umstände bedingt; je nach der Länge der Zeit, während welcher man das Eisenhydroxyd mit Wasser in Berührung lässt, wird man zur Lösung des letzteren mehr oder weniger Salzsäure bedürfen, je nach der Wärme, welche man bei diesem Lösen verwendet, wird ein grösserer oder kleinerer Rückstand von Eisenhydroxyd hinterbleiben und dementsprechend wird man auch liquores von verschiedenen Eigenschaften erhalten! Während sich z. B. ein Liquor mit 0,7—0,9 % HCl-Gehalt mit Eiweisslösung nach der in den Helfenb. Annalen 1887, S. 21 angegebenen

*) Helfenberger Annalen 1887, S. 34.

**) Schweiz. Wochenschr. 1888. S. 255.

Vorschrift mischen lässt, entsteht beim Zusammenbringen von Eiweisslösung mit einem Liquor ferri oxychlorati von 0,5 % HCl-Gehalt sofort ein Niederschlag von schwerlöslichem Albuminat.

Liquor Ferri dialysati.

Dass der Liquor Ferri oxychlorati und der Liquor Ferri dialysati, welche die Pharm. Germ. II zu substituieren gestattet, von einander verschieden sind, dürfen wir als bekannt voraussetzen. Diese Verschiedenheit, die beide in ihrem Verhalten zeigen, beruht — es geht dies aus dem unter Liquor Ferri oxychlorati Gesagtem hervor — auf dem höheren und niederen Säuregehalt des einen und des anderen.

Nach unseren Untersuchungen enthält der Liquor Ferri oxychlorati der Pharm. Germ. II 0,7—0,9 % HCl, der von uns fabrikmässig hergestellte Liquor Ferri oxychlorati 0,5—0,7 % HCl und der Liquor Ferri dialysati 0,20—0,25 % HCl. Die letzten Mengen von Salzsäure lassen sich dem Liquor nur durch wochenlang fortgesetzte Dialyse entziehen, die angegebene Grenze lässt sich auch bei noch länger fortgesetzter Dialyse nicht überschreiten.

Vorstehende Zahlen bestätigen im Grossen und Ganzen die Untersuchungen Traubs; *) der Behauptung des letzteren jedoch, dass sich Liquor Ferri oxychlorati und dialysati auch noch dadurch von einander unterscheiden, dass ersterer sauer, letzterer aber nicht sauer reagiere, können wir uns nicht anschliessen, denn auch der Liquor Ferri dialysati reagiert auf unser empfindliches Lackmus-Postprier deutlich sauer!

Syrupus Ferri jodati.

So interessant an und für sich die von Utescher angegebene Methode**) ist, Eisen und Jod gleichzeitig im Syr. Ferri jodati zu bestimmen, so halten wir doch neben den qualitativen Reaktionen und der Prüfung des Aussehens die Bestimmung des Eisengehaltes für völlig ausreichend zur Beurteilung der Güte eines Syrupus Ferri jodati.

Die Ermittlung des Eisengehaltes durch Veraschung führen wir aus, seitdem wir uns überzeugt haben, dass die Ergebnisse der gebräuchlichen mass- und gewichtsanalytischen Verfahren mit denen des von uns bevorzugten übereinstimmend sind.

*) Schweiz. Wochenschr. 1888. S. 255.

**) Apoth. Zeit. 1888. Nr. 43.

Lanolinum Liebreich.

Wir untersuchen dasselbe so, wie wir bereits in den vorigen Annalen S. 33 angaben, indem wir das Wasser, die freien Fettsäuren und die Asche quantitativ bestimmen, dagegen auf Ammoniak und Glycerin nur qualitativ prüfen.

Es kamen im verflossenen Jahre drei Posten aus der Fabrik von Jaffé & Darmstädter zur Analyse und wurden als befriedigend befunden. Bei Freisein von Ammoniak und Glycerin lieferten sie folgende Zahlen:

	% Wasser	% Asche	Säurezahl = x mg KOH pro 1 g
1.	25,25	0,05	2,2
2.	23,70	0,05	0,3
3.	24,20	0,05	0,3

Wie die beiden letzten Säurezahlen zeigen, hat sich das Fabrikat ausserordentlich verbessert; auch der sehr niedere Aschegehalt ist rühmlich hervorzuheben.

Wir möchten darauf aufmerksam machen, dass die Bestimmung der Asche einige Vorsicht erfordert. Man muss nämlich vor Allem das Wasser wetrocknen und thut dies bei einer Temperatur von 100 bis 110 °. Um diesen Prozess zu erleichtern, setzt man von Zeit zu Zeit etwas Weingeist zu. Erst wenn man des Freiseins von Wasser sicher ist, darf man mit stärkerem Erhitzen beginnen. Das Verbrennen wird nun glatt verlaufen, während bei Gegenwart von Wasser — selbst bei geringen Mengen — durch Spritzen der Masse Verluste entstehen.

Liquor Plumbi subacetici.

Die Pharm. Germ. II schreibt zur Darstellung des Bleiessigs ein Zusammenreiben von Glätte und Bleizucker vor, eine Arbeit, die, in grösserem Umfange ausgeführt, unbedingt mindestens sehr belästigend ist, die aber völlig vermieden werden kann, wenn man die Substanzen in der von Eugen Dieterich *) angegebenen Weise zusammenbringt.

Wir haben im verflossenen Jahre nur nach der neuen Vorschrift gearbeitet und sind in der Lage festzustellen, dass sich dieselbe in allen Fällen durchaus bewährt hat.

Lithargyrum.

Zu wiederholten Malen erlaubten wir uns auf Grund unserer Analysen darauf hinzuweisen, dass die im Handel befindliche Bleiglätte beim Lösen in Essigsäure zumeist mehr wie ein Prozent Rückstand hinterlässt und dass diese Anforderung der Pharmakopoë zu weit geht. Auch im verflossenen Jahre, das 12 Partien Glätte zur Untersuchung lieferte, bestätigte sich das oben Gesagte. Wir erhielten nachstehende Zahlen:

% Glühverlust:	% Blei, Sesqui- und Superoxyd:
1,40	1,30
0,90	1,18
1,20	1,12
1,50	1,20
1,50	1,20
1,60	1,30
1,80	1,20
1,70	0,96
1,25	0,64
1,20	0,90
1,70	1,30
1,90	1,20

*) Eugen Dieterich. Pharm. Manual II. S. 193.

Hiernach hätten uns nur drei Posten genügen dürfen, aber wir liessen die anderen zufolge der von uns vertretenen Ansicht und weil sie im Übrigen tadellos waren, passieren.

Zur Feststellung der Zahlengrenzen erlauben wir uns die innerhalb vier Jahren erhaltenen niedrigsten und höchsten Ziffern unter Angabe der Zahl der untersuchten Glätten hier zusammenzustellen:

Jahrgang:	Zahl der Analysen:	% Glühverlust:	% in Essigsäure nicht löslich:
1885	4	1,30—2,00	0,70—0,90
1886	11	1,00—2,20	0,64—1,00
1887	15	0,70—1,15	0,64—1,36
1888	12	0,90—1,90	0,64—1,30
Durchschnitt von	52	0,70—2,20	0,64—1,36

Wir betonen ausdrücklich, dass alle die Glättesorten ein vorzügliches Pflaster lieferten und, vom technischen Standpunkt aus betrachtet, unseren gerade in letzter Richtung hohen Anforderungen entsprachen. Wir legen einen viel höheren Wert auf einen geringen Glühverlust und auf Freisein von Kupfer, wie auf den beim Lösen in Essigsäure verbleibenden Rückstand.

Ein zu hoher Prozentsatz an Bleikarbonat verlangsamt die Pflasterbildung ausserordentlich und liefert kein genügend hartes Pflaster durch die verzögerte Arbeit ist dieses Pflaster ausserdem zu dunkelfarbig.

Auch diese Notizen gestatten wir uns der Pharmakopoë-Kommission zur gefälligen Berücksichtigung zu empfehlen.

Mel.

Es ist bereits vor Jahren ¹⁾ von uns darauf hingewiesen worden, dass es eine Universalvorschrift zur Reinigung von Honig nicht giebt, da jede Sorte, ja oft genug die Fässer ein und derselben Sendung besonders behandelt sein wollen. Wer in der Lage ist, so geringe Mengen von Honig jährlich zu verbrauchen, dass er seinen Vorrat an Rohhonig stets an derselben, ihm bekannten Quelle direkt decken kann, wird leicht den Vorteil haben, dasselbe Reinigungsverfahren alljährlich mit gleichem Erfolge anwenden zu können; wer jedoch jemals aus verschiedenen Gegenden stammende Honigsorten, auf deren ungleiche Beschaffenheit ja schon die oft weit auseinanderliegenden Säurezahlen hinweisen, zu reinigen hatte, wird uns vollkommen beipflichten!

Von diesem Gesichtspunkte aus sind die im vorigen Jahre erschienenen Vorschläge zur Reinigung des Honigs aufzufassen, wie das Verfahren von Jonata, ²⁾ der die Honiglösung einfach mit Filtrierpapier behandelt und die Vorschrift von Schaaß ³⁾ zu einem aus rohem Honig bereiteten Mel rosatum. Gegen den Vorschlag von E. Becker, ⁴⁾ den Honig durch Alkoholzusatz zu reinigen, erhob Goldmann ⁵⁾ das Bedenken, dass der Alkohol nicht völlig sich verjagen lasse, und Eugen Dieterich ⁶⁾ machte, diese Angabe bestätigend, darauf aufmerksam, dass einerseits ein derartig gereinigter Honig, wenn derselbe mit Wasser verdünnt der Destillation unterworfen wird, nicht unbedeutliche Mengen von Alkohol abgiebt, andererseits bei der Reinigung selbst sich sehr schwer filtrieren lässt, da das durch den Alkoholzusatz halbgelöste Wachs sehr bald die Poren der Filter verstopft. Den Honig mit Weingeist zu reinigen wurde im Jahre 1882 hier in grösserem Massstab mit verschiedenen Honigsorten versucht, wobei sich obige Übelstände herausstellten.

* * *

Es ist in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren, wie Klinger, Amthor, Barth ⁷⁾ und Haenle ⁸⁾ darauf aufmerksam ge-

¹⁾ Helfenb. Geschäftsber. 1883. S. 36.

²⁾ Zeitschr. d. österr. Apoth. Verein. 1888. S. 148.

³⁾ Apoth.-Zeit. 1888. S. 680.

⁴⁾ Pharm. Zeit. 1888. S. 313.

⁵⁾ Südd. Apoth.-Zeit. 1888. Nr. 37.

⁶⁾ Pharm. Centralh. 1888. S. 607.

⁷⁾ Pharm. Centralh. 1885. S. 87.

⁸⁾ Naturw. Mitteil. über Honig. Strassburg 1885 und 1887.

macht worden, dass die bisherige Annahme, der Honig müsse die Polarisationsebene nach links drehen, wenn er echt sei, nicht aufrecht erhalten werden kann, da zweifellos echte Honige vorkommen, welche die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen, besitzen. Haenle teilt die Honige ein in Blütenhonige und Tannenhonige; erstere sind weiss oder gelblichweiss, zitronengelb bis braun, enthalten Spuren von Schwefelsäure- und Chlorverbindungen, kein Dextrin und drehen links, letztere sind alle von dunkler, brauner Farbe, von besonderem, an Koniferen erinnerndem Geruch und Geschmack, enthalten Dextrin, Spuren von Schwefelsäure- und Chlorverbindungen und drehen rechts.

Im verflossenen Jahre reihen sich diesen Beobachtungen über rechts drehende Honige diejenigen Bensemanns*) und v. Lippmanns**) an, die beide echte Honige von hohem Rohrzuckergehalt untersuchten, zugleich aber als Grund dieser Erscheinung die Nähe von Zuckerraffinerien vermuteten. v. Lippmann brachte ausserdem die wertvolle Angabe, dass solcher, in der Nähe von Zuckerraffinerien gewonnener Honig fast ganz des geschätzten Aromas entbehre.

Wir bedienen uns zur Prüfung des Rohhonigs des von W. Lenz ausgearbeiteten Verfahrens (siehe unter B), welches die bisherige Annahme über die Zusammensetzung des Honigs zur Grundlage hat. Obwohl wir nun dies Prüfungsverfahren bereits vier Jahre angenommen haben und obwohl während derselben eine stattliche Anzahl von Honigproben von uns untersucht worden sind, so haben wir in diesem Zeitraume doch nur vier Muster finden können, welche den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenkten; diese aber kennzeichneten sich ausserdem durch den hohen Gehalt an Calciumsulfat als offenbar mit Stärkesyrup vermischt. Allerdings kommt im Handel ein so reiner Stärkesyrup vor, dass bei ihm die eben erwähnte Prüfung im Stich lassen würde, allein das Aroma des Honigs ist ein so charakteristisches, dass derselbe in einem solchen Falle an der Hand eines Vergleichshonigs ein Urteil recht gut gestattet, ob der betreffende, durch das optische Verhalten schon verdächtige Honig zum pharmazeutischen, bezüglich medizinischen Gebrauche, worauf es uns allein ankommt, genügt. Honige ohne Aroma, als welche sich nach v. Lippmann die in der Nähe von Zuckerraffinerien gewonnenen kennzeichnen, sind nach unserer Ansicht, trotz ihrer Echtheit, von einer pharmazeutischen Verwendung überhaupt ausgeschlossen!

*) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888. S. 117.

**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1888. S. 633.

Die Reinigung des Honigs bildet alljährlich einen wesentlichen Teil unserer Fabrikation, dessen Ausdehnung uns wohl gestattet, ein Urtheil über die einschlägigen Verhältnisse abzugeben; wir glauben daher auf Grund der Beobachtungen, die wir an der Hand des Lenz'schen Prüfungsverfahrens gemacht haben, behaupten zu können, dass alle jene oben erwähnten, rechts drehenden Naturhonige immerhin nur Ausnahmen bilden gegenüber den thatsächlich im Grossen und Ganzen in der Praxis obwaltenden Verhältnissen, und dass das Lenz'sche Honigprüfungsverfahren sich bei der grossen Zahl der in einem Zeitraum von vier Jahren in der Fabrikpraxis zur Beobachtung gekommenen Fälle durchaus als ausreichend und zuverlässig bewährt hat!

Wir prüfen nach dem Lenz'schen Verfahren in der vom Verfasser angegebenen Weise mit der einzigen Abweichung, dass wir uns zum Entfärben der Honiglösung reiner Knochenkohle anstatt Bleiessig bedienen; da nun im letzten Jahre gelegentlich des von C. Schwarz veröffentlichten Aufsatzes „Nachweis von Zucker im Harn“, *) von Schnurrpfeil **) die von Schwarz wiederum bestrittene Behauptung aufgestellt war, dass durch Bleiessig Traubenzucker mitgefällt werde, so haben wir eine Honiglösung einerseits mit reiner Knochenkohle, anderseits mit Bleiessig entfärbt, beide auf ihr Drehungsvermögen untersucht und in beiden Fällen genau dasselbe Ergebnis gefunden.

Von den in diesem Jahre zur Untersuchung gekommenen Honigproben war keine zu beanstanden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Mel	Spez. Gew. der Lösung	Optisches Verhalten	Säurezahl
crud. Americanum	1,114	— 9,2 ^o	12,3
	1,118	— 8,0 ^o	17,9
	1,118	— 11,0 ^o	11,2
	1,117	— 10,0 ^o	10,0
	1,120	— 8,2 ^o	19,6
	1,119	— 9,0 ^o	15,7
	1,120	— 8,0 ^o	28,0
crud. Germanicum	1,109	— 9,0 ^o	22,4
dep. Germanicum	1,353	— 8,8 ^o	2,9
dep. Americanum	1,364	— 10,0 ^o	11,2

*) Pharm. Zeit. 1888. S. 465.

**) Pharm. Zeit. 1888. S. 493.

Stellen wir die beobachteten niedrigsten und höchsten Zahlen der drei letzten Jahre zusammen, so ergeben sich folgende Werte für Rohhonig:

A. für deutschen Honig:

Jahr	Spez. Gew. der Lösung	Optisches Verhalten	Säurezahl
1886 . .	1,106—1,120	6° 8'—12° 8'	6,7—25,2
1887 . .	1,110—1,121	6° 2'—8° 8'	1,9—4,2
1888 . .	1,114—1,120	8°—11°	10,0—28,0

B. für amerikanischen Honig:

Jahr	Spez. Gew. der Lösung	Optisches Verhalten	Säurezahl
1886 . .	1,117—1,145	6° 1'—8° 8'	1,9—4,2
1887 . .	1,119—1,121	7° 4'—9° 2'	8,9—10,6
1888 . .	1,109	9°	22,4

Den Anforderungen der Pharm. Germ. II genügten alle diese Honige; wir machen jedoch darauf aufmerksam, dass das Ergebnis der Prüfung auf Dextrin, wie es die Pharm. Germ. II für Mel dep. vorschreibt, verschieden ausfällt, je nachdem man die vorgeschriebene Menge Alkohol auf einmal oder nach und nach in kleinen Mengen nach jedesmaligem kräftigem Umschütteln zusetzt. Im ersteren Falle macht sich häufig eine Trübung und Ausscheidung (von Traubenzucker) bemerkbar, die zu Täuschungen Veranlassung geben kann, im letzteren Falle tritt dieselbe nicht ein.

Die Pharmakopoë fordert einen neutralen Honig, da sie aber keine Forderung bezüglich der Empfindlichkeit des Lackmuspapieres (vergleiche dort) besonders erhebt, so wird der Honig meist nur da neutral erscheinen, wo man über besonders empfindliche Reagenspapiere nicht verfügt.

Morphin.

Obwohl mit Ausarbeitung unserer Bestimmungsmethode für Morphin im Opium und dessen Präparaten das angestrebte Ziel von uns erreicht ist, beschäftigt uns der Gegenstand doch immer noch und scheint auch in absehbarer Zeit noch nicht von der Tagesordnung unseres Laboratoriums schwinden zu sollen. Im verflossenen Jahre führten wir aus: die Bestimmung des Crystallwassers im Morphin, die Untersuchung des hier verarbeiteten Opiums und der daraus gewonnenen Präparate, die Morphinbestimmung in seltenen Opiumsorten und schliesslich die Prüfung neuer Morphinbestimmungsmethoden auf ihren Wert.

In Bezug auf unsere eigene Methode dürfen wir auch in diesem Jahr unserer Freude darüber Ausdruck geben, dass sie überall da, wo sie Anwendung fand, befriedigt hat. Wir selbst können, ohne allzu subjektiv zu sein, hinzufügen, dass wir bei ihrer häufigen Anwendung hier stets genaue und besonders übereinstimmende Resultate damit erzielten. Mit Dank müssen wir der Liebenswürdigkeit, mit welcher uns seltene Opiumsorten zur Verfügung gestellt wurden, hierdurch gedenken. Wir erhielten 13 Rauch-Opiumsorten von Herrn Professor Liebreich in Berlin und den Herren Gehe & Co. in Dresden, ein württembergisches und zwei Sorten persisches Opium von Herrn Apotheker Dr. Grote in Braunschweig, je ein württembergisches Opium von Herrn Apotheker C. Stolz in Kupferzell und Herrn Apotheker Ludwig in Rosenfeld und werden über die Untersuchungs-Ergebnisse in gesonderten Arbeiten berichten. Unsere ersten Mitteilungen*) über den Crystallwassergehalt des Morphins erfuhr Widerspruch;**) wir nahmen diese Arbeit deshalb nochmals und zwar in umfassenderer Weise auf und erhielten Zahlen, welche ein besonderes Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfen.

Die neuen Opiumprüfungen stammen aus Amerika und wurden uns ohne Ausnahme von Herrn Dr. Mierzinski in Brünn, dem Herausgeber der Drogisten-Zeitung, übermittelt. Wir sprechen allen genannten Herren an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank aus.

*) Pharm. Centralh. 1888. Nr. 26.

**) Hesse, Pharm. Zeit. 1888. Nr. 46.

Schliesslich erlauben wir uns, die Bitte um freundliche Unterstützung durch Einsendung seltener Opiumsorten zu wiederholen und bemerken, dass uns abendländische Erzeugnisse das meiste Interesse zu bieten vermögen.

Der Morphingehalt seltener Opiumsorten.

Die Rauchopiumsorten können nur ein allgemeines und nicht ein speziell pharmazeutisches Interesse beanspruchen. Wir hielten es deshalb nicht für notwendig, ausser der Bestimmung des Morphins durch unser Verfahren noch die letzten Reste desselben durch Ausschüttelung zu gewinnen. Letzteres führten wir dagegen bei dem in Deutschland gewonnenen Opium aus, da es uns wertvoll erschien, den absoluten Gehalt festzustellen. Von nachstehenden zwei Zusammenstellungen berichtet die erste über 13 Rauchopiumsorten und die zweite über drei deutsche, ein persisches und ein türkisches Produkt:

1. Amassia	15,25	%	Morphin.
2. Angora	12,78	"	"
3. Balank Hissar	7,70	"	"
4. Beibazar	14,70	"	"
5. Kara Hissar	12,50	"	"
6. Marli Kau	13,00	"	"
7. Matia	9,88	"	"
8. Muhalitzsch	16,24	"	"
9. Siori Hissar	12,50	"	"
10. Zaharia	14,25	"	"
11. Zileh	13,72	"	"
12. Indisches Opium	3,62	"	"
13. Alkari-Opium, Cake für indischen Gebrauch	6,09	"	"

Wir dürfen vielleicht von uns sagen, viel Opiumuntersuchungen ausgeführt zu haben; nachdem wir nun als höchsten Morphin-Prozentsatz 18,32 in einer Salonique-Ware gefunden hatten, so erschien uns die Angabe verschiedener Pharmakognosien, dass man in Deutschland Opium mit einem Morphingehalt von bis 24 Prozent erbaute habe, immer etwas ungläubig und durch die Unzuverlässigkeit der früheren Morphinbestimmungsverfahren erklärbar. Wir haben jetzt aber auf Grund des an zweiter Stelle in umstehender Tabelle verzeichneten Ergebnisses diese Ansicht aufgegeben und sind überzeugt, dass man unter bestimmten Bedingungen in Deutschland ein morphinreiches Opium zu gewinnen im Stande sein wird.

Opium	‰ Morphin bestimmt nach der Helfenberger Methode A*)	‰ Morphin nachträglich ausgeschüttelt nach eigenem Verfahren**)	Gesamtgehalt an Morphin in Prozenten
Württemberg'sches, von Herrn Dr. Grote in Braunschweig .	14,25	0,50	14,75
Württemberg'sches, von Herrn Apotheker C. Stolz in Kupferzell . . .	21,75	0,58	22,33
Württemberg'sches aus Rosenfeld, von Herrn Apotheker Ludwig dort . .	8,25	0,48	8,73
Türkisches (Bogaditsch), von Herrn Apothek. Dr. Grote in Braunschweig .	15,00	0,70	15,70
Persisches, von demselben	8,25	0,30	8,55

Bestimmungen des Morphins in mit verschieden starkem Weingeist bereiteten Tinkturen. *)**

Derselbe Gegenstand wurde von Dr. Th. Schlosser †) behandelt. Er bereitete sich Tinkturen aus einem Opium von 13 Prozent Morphin, und zwar mit drei verschiedenen Verhältnissen der Spiritusprocente. Er erhielt aus einer Tinktur mit

70 ‰ Weingeist	0,896 ‰ Morphin,
35 " "	0,939 " "
25 " "	0,953 " "

Schl. kommt zu dem Schluss, dass der Morphingehalt einer Tinktur mit der Verringerung des Weingeistgehaltes steige, er bringt auch einen weiteren Beweis dadurch, dass er Opium mit Wasser auszieht, dem fertigen Auszug 25 Prozent Weingeist zusetzt und mit dieser Tinktur die höchste Morphinziffer erhält.

*) Helfenberger Annalen 1887. S. 76.

**) Helfenberger Annalen 1887. S. 69.

***) Pharm. Centralh. 1888. S. 316.

†) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1887. Nr. 12. S. 191.

Während Herr Dr. Sch. angiebt, dass er Pulvis Opii nach vier verschiedenen Methoden,

1. der Hager'schen Kalk-Methode,
2. der Methode der Pharm. Germ. II,
3. der von ihm modifizierten vorigen,
4. der Petit'schen Methode

untersuchte, ist aus seiner Arbeit nicht ersichtlich, welches Verfahren er beim Vergleichen der Tinkturen anwandte.

Wir vermissen ferner die Bestimmung des Calciummekonats und des Narkotins in den gewonnenen Morphinen und müssen diese Bestimmungen für um so wichtiger halten, weil bei Bereitung der Tinktur mit der Verringerung des Weingeistes der Gehalt an Kalksalz und bei vermehrtem Weingeist der Gehalt an Narkotin nach unseren Erfahrungen steigt. Die von Sch. gefundenen Differenzen konnten also sehr wohl ihre Ursache in Verunreinigungen haben.

Eine weitere Ursache, die Schlosser'schen Schlüsse anzuzweifeln, bestand aber noch in der Unsicherheit der angewandten Methoden; dieselben geben Differenzen von 2–3 Prozent und können deshalb für $\frac{1}{20}$ Prozent nicht mehr als beweisführend gelten.

Wir glaubten daher die gleichen Versuche wie Herr Sch. machen zu sollen und fanden hierzu um so mehr Veranlassung, weil früher von uns gemachte Beobachtungen den Schlosser'schen Schlüssen widersprachen. Im Verfolg dieser Auffassung benutzten wir ein Smyrna- und ein Salonique-Opium von bestimmtem Morphingehalt, führten die Analysen, und zwar je zwei nach unserer Methode A aus, bestimmten aus den Tinkturen noch den Trockenrückstand und erhielten so folgende Resultate:

Weingeist- gehalt der Tinktur	Smyrna-Opium mit 14,3% Morphin.		Salonique-Opium mit 17,2% Morphin.	
	Trocken- rückstand der Tinktur	Morphin der Tinktur	Trocken- rückstand der Tinktur	Morphin der Tinktur
%	%	%	%	%
70	5,96	1,42	6,84	1,66
		1,42		1,66
35	5,79	1,42	6,75	1,66
		1,40		1,67
25	5,84	1,43	6,61	1,68
		1,46		1,68

Die einzelnen Morphinausbeuten wurden auf Narkotin und durch Einäschern auf Kalk untersucht. Während sie von letzterem nur geringe Spuren enthielten, betrug das Narkotin 0,5 bis 0,6 in 100,0 Morphin. Die geringen Verunreinigungen sind bekanntlich ein Vorzug unserer Methode.

Obwohl auch unsere Ergebnisse in den Trockenrückständen und im Morphin Differenzen, wenn auch wesentlich kleinere, zeigen, würden wir es doch für gewagt halten, hieraus bestimmte Schlüsse zu ziehen. Wir vermeinen vielmehr, dass so kleine Abweichungen in der Methode zu suchen oder zufällig sind, und kommen entgegen Herrn Schlosser zur Ansicht, dass die Weingeistmenge in der Opiumtinktur keine wesentliche Rolle spielt.

Das Entweichen des Crystallwassers aus dem Morphin bei verschiedenen Temperaturen. *)

Bei den vielfach von uns ausgeführten Morphinbestimmungen hatten wir die Beobachtung gemacht, dass Morphin sein Crystallwasser nicht erst bei 100° sondern weit früher verliert. Da das Trocknen des Morphins sehr wohl eine Fehlerquelle bei den quantitativen Bestimmungen bilden konnte, war es für uns wichtig, das Entweichen des Crystallwassers bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Wir verfahren derart, dass wir zwei Partien eines mehrmals umcrystallisierten, 8 Tage bei 25 bis 30° C. getrockneten Morphins den Temperaturen von 40, 60, 80, 100 und 120° je drei Stunden aussetzten und bei jeder Temperatursteigerung wogen.

Wir erhielten so folgende Resultate:

		Gewichtsverlust:
nach 3 Stunden bei	40°	— %
" 3 "	60°	0,20 "
" 3 "	80°	3,36 "
" 3 "	100°	2,63 "
" 3 "	120°	0,20 "
Summe		6,39 % Crystallwasser.

Während wir mit diesen Feststellungen beschäftigt waren, erschien über denselben Gegenstand eine Arbeit von D. B. Dott. **)

Derselbe erhielt durchschnittlich einen Crystallwassergehalt von 6,56 Prozent, also etwas mehr wie wir. Es wird sich aber fragen, ob

*) Pharm. Centrall. 1888. S. 317.

**) Archiv der Pharm. 1888. April 1. S. 325.

Dott ebenso wie wir (wir halten unser Verfahren für das richtigere) das zu den Versuchen bestimmte Morphin vorher 8 Tage bei 25 bis 30 ° austrocknete und so das nicht chemisch gebundene Wasser entfernte. Ging Dott von einem Morphin aus, wie es ohne jene Vorbereitung zur Hand ist, so erklärt sich die kleine Differenz. Dass Dott nicht die von uns geübte Vorsicht gebrauchte, scheint daraus hervorzugehen, weil er verschiedene Resultate erhielt und hiervon einen Durchschnitt feststellte, ein Verfahren, welches sich bei unseren genau übereinstimmenden beiden Proben nicht nötig machte.

Unsere Versuche stimmen aber insofern mit denen Dotts überein, als auch wir zur Ansicht gelangen mussten, dass das bisher angenommene eine Molekül Crystallwasser = 5,94 Prozent zu niedrig gegriffen ist.

Was nun die Nutzenanwendung unseres Resultates auf die Morphinbestimmung betrifft, so besteht dieselbe darin, dass Morphin nicht mehr wie bisher bei 100, sondern nur bei 40 bis 50 ° C. auszutrocknen ist und dass die bis jetzt allseitig angewendeten 100 ° einem Gewichtsverlust von über 6 Prozent gleichkommen. Wir sehen uns genötigt, unsere Morphinbestimmungs-Methode in diesem Sinne abzuändern.

Der Crystallwasser-Gehalt des Morphins. (2. Arbeit.)

Im Vorhergehenden hatten wir das bestätigt, was Dott*) vor uns gesagt hatte; allerdings vermochten wir die von uns gewonnene Ansicht nicht durch ein grosses Material von Zahlenbelegen zu unterstützen. Dies giebt auch Hesse**) Veranlassung, unserer und Dotts Anschauung zu widersprechen und geltend zu machen, dass seine wiederholten Versuche bei 110 ° nach 48 Stunden 5,99 und nach weiteren 48 Stunden 5,91 Prozent Verlust an Crystallwasser ergeben hätten. Dott***) bleibt daraufhin bei seiner Behauptung stehen und sucht für die verschiedenen Ergebnisse die Erklärung darin, dass ein unter verschiedenen Bedingungen crystallisiertes Morphinhydrat einen verschiedenen Crystallwassergehalt aufweisen könne. Er hält es, nebenbei bemerkt, nicht für statthaft, Morphincrystalle zu zerreiben, weil durch die beim Zerreiben erzeugte Wärme ein Wasserverlust eintreten könne.

*) Archiv d. Pharm. 1888. S. 325.

**) Pharm. Zeit. 1888. S. 478.

***) Pharm. Zeit. 1888. S. 576.

Dieses letztere Bedenken geht, wie wir meinen, doch etwas zu weit. Denn wie wir in unserer früheren Arbeit nachwiesen, entstehen die ersten Verluste bei 60 °; man müsste also so kräftig reiben, um diese Temperatur zu erreichen, dass ist aber gewiss Niemand imstand. Es erschien uns daher ganz unbedenklich, Crystalle zum Ausgangspunkt unserer Bestimmungen zu wählen; als wichtiger erachteten wir, dass wir absolut reines Morphin herstellten und hierzu geeignete Wege einschlugen. Wir glaubten aber, die Frage, ob sich die Morphine verschiedener Abstammung in Bezug auf ihren Crystallwassergehalt gleich verhalten, aufwerfen zu sollen. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, verfahren wir folgendermassen:

Vier verschiedene Morphine aus Smyrna, Guévé-, Salonique- und persischem Opium lösten wir in H_2SO_4 und crystallisierten durch Zusatz von Essigäther und einer äquivalenten Menge NH_3 , wie es unsere Bestimmungsmethode vorschreibt, aus.

Dieses Verfahren wurde bei jedem Morphin fünfmal durchgeführt. Wir beobachteten dabei, dass die Mutterlange zuerst gelb gefärbt war, bei den Wiederholungen an Farbe verlor und das fünfte Mal farblos erschien. Das auf diese Weise gereinigte Morphin war fast weiss; der Vorsicht wegen crystallisierten wir es noch dreimal aus Alkohol um und zwar so, dass wir nur die erste Crystallisation zu den weiteren Bearbeitungen verwendeten. Die gewonnenen sehr geringen Ausbeuten glaubten wir als reine Morphine ansprechen zu dürfen. Um sie lufttrocken zu erhalten, zerrieben wir sie sehr fein, trockneten die Pulver zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur und weitere drei Tage über Schwefelsäure. Da uns hiernach ein Freisein von etwa mechanisch anhängender Feuchtigkeit zweifellos erschien, schritten wir zu den Wägungen und nahmen von jeder Sorte 6 Partien zu je 2,000 g in Arbeit. Wir setzten diese 3 Stunden einer Temperatur von 100 ° und dann 120 ° bis zum gleichbleibenden Gewicht aus. Es verdient in Bezug auf die letzte Erhitzung erwähnt zu werden, dass die Gewichtskonstanz in längstens drei Stunden erreicht wurde und dass das bei allen Proben versuchte längere Trocknen, das uns nach den von Hesse nach zweimal 48 Stunden erhaltenen Ergebnissen geboten schien, eine Gewichtsverringerung nicht mehr herbeiführte.

Nebenstehend erlauben wir uns, die erhaltenen Zahlen vorzulegen.

Als besonders interessant möchten wir die Unterschiede zwischen den einzelnen Sorten hervorheben und zur Erklärung derselben nachtragen, dass sich das Morphin aus persischem Opium crystallinisch etwas

anders verhielt wie die übrigen. Abgesehen von diesen Abweichungen dürfte aber soviel feststehen, dass der Crystallwassergehalt des Morphins höher wie 5,94 Prozent liegt. Im Gegensatz zu den Hesse'schen Zahlen fallen die unseren um so mehr in die Wagschale, weil Hesse bei 110° und wir sogar bei 120° trockneten. Wir sind weit entfernt, auf Grund vorstehender Ergebnisse die Crystallwasserfrage des Morphins als abgeschlossen betrachten zu sollen, aber wir glauben, mit unserem Beitrag einen neuen Gesichtspunkt, der in der Folge nicht ausser Acht gelassen werden darf: die Verschiedenheit der Morphine verschiedener Abstammung — eröffnet zu haben.

Morphin aus	% Krystallwasser	Niederste und höchste Zahl	Durchschnitts- zahl
Smyrna-Opium	1. 6,25	} 6,25—6,31	6,27
	2. 6,25		
	3. 6,25		
	4. 6,25		
	5. 6,29		
	6. 6,31		
Guéné-Opium	1. 6,20	} 6,18-- 6,25	6,21
	2. 6,25		
	3. 6,22		
	4. 6,20		
	5. 6,20		
	6. 6,18		
Salonique-Opium	1. 6,19	} 6,15 - 6,21	6,19
	2. 6,20		
	3. 6,15		
	4. 6,20		
	5. 6,20		
	6. 6,21		
Persisches Opium	1. 6,25	} 6,25 - 6,37	6,32
	2. 6,35		
	3. 6,30		
	4. 6,33		
	5. 6,35		
	6. 6,37		

Neue Morphin-Bestimmungsmethoden.

Aus den vereinigten Staaten Nord-Amerikas ist förmlicher Methoden-segen für die Bestimmung von Morphin über uns hereingebrochen. Wir hätten uns vielleicht nicht dafür interessiert, die verschiedenen Wege nachzuprobieren, wenn nicht in einer grösseren Arbeit andere bekannte Verfahren kritisiert und unser eigenes sogar modifiziert worden wäre. Da unsere Methode, wie allerseits anerkannt wird, wegen ihrer genauen Resultate sich eignet, als Massstab für andere zu dienen, so suchten wir den Wert der letzteren dadurch festzustellen, dass wir gleiches Opium einerseits nach der fremden und andererseits nach der eigenen Methode untersuchten. Wir sind genötigt, ausführlich zu berichten, damit nicht durch zu kurze auszugsweise Wiedergabe der Originalarbeiten Unklarheiten entstehen.

Über Opium-Prüfung.*)

Auf Veranlassung des Dr. William K. Newton, der Kommissars für Milchwesen im Staat New Jersey, wurde von Prof. Cornwall eine Reihe von Versuchen unternommen zur Feststellung des Wertes verschiedener neuer und bestempfohlener Methoden zur Prüfung von Opium und seinen Präparaten. Man wollte diejenige Methode ausfindig machen, welche die bequemste, die Morphiummengen am genauesten und mit den wenigsten Schwankungen gebe und schliesslich den wenigsten Fehlern unterworfen sei.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden unter Assistenz des Herrn Mc Clay folgende z. T. hier kurz beschriebene Methoden studiert:

1. **Squibb's Methode.** Das Opium wird vollständig mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Eindampfen auf eine kleine Menge abgedampft und diese mit Alkohol und Äther und zuletzt mit Ammoniak versetzt. Das Verfahren unterscheidet sich vom Flückiger'schen (Ph. G. II) nur dadurch, dass das Opium mit Wasser erschöpft und der Auszug eingedampft wird. Wir dürfen das Verfahren hiezuland als bekannt voraussetzen und die weitere Beschreibung unterlassen. Wir werden uns aber auch die praktische Anwendung dieses Verfahrens, nachdem wir uns früher so eingehend damit beschäftigten, ersparen dürfen.
2. **Stillwell's Methode.** Sie unterscheidet sich von der vorigen hauptsächlich dadurch, dass sie gesättigte Lösungen von Morphin in Alkohol mit etwas Ammoniak anwendet und das gewonnene Morphin in heissem Weingeist löst, um die in Weingeist unlöslichen Unreinigkeiten (!) davon zu trennen. Dieses Verfahren berücksichtigt also ebensowenig die Gegenwart von Narkotin, wie das vorige und darf deshalb gleichfalls mit Stillschweigen übergangen werden.

*) American Druggist 1888, Juni, S. 104.

3. **Methode der Ver. St. Pharmakopoëe.** Sie ist eine der Hager'schen sehr ähnliche Kalkmethode und in ihren Leistungen ebenfalls bekannt.
4. **Dieterich's (Helfenberger) Methode.** Gleichfalls bekannt.
5. **Eine Modifikation der Dieterich'schen Methode,** erfunden (!) vom Prof. Cornwall. Sie unterscheidet sich vom Original dadurch, dass C. vom Opiumauszug nicht, wie wir es thun, einen aliquoten Teil nimmt, sondern nach Spuibb und Stillwell das Opium mit Wasser erschöpft und den Auszug auf ein bestimmtes Volumen eindampft. Im Übrigen bleibt unser Originalverfahren bestehen.
6. **Kremel's Methode.** Bekannt.

Cornwall hat mit 1 und 2 ungenügende Resultate erhalten, behauptet dagegen, dass 3 (Ver St. Ph), wenn sie sehr sorgfältig ausgeführt werde (sic! E. D.) bessere Resultate gebe, als man theoretisch voraussetzen könne. Er will die grossen Unterschiede in den gewonnenen Zahlen darauf zurückführen, dass in der Regel das präcipitierte Morphin nicht genügend zwischen Filtrierpapier ausgepresst werde, bevor es zum Trocknen in höherer Temperatur gelange. Er glaubt durch die Verschiedenheit in dieser Behandlung Unterschiede von 0,4 % Morphin erhalten zu haben.

Der Verfasser hat auch mit der Dieterich'schen Methode „sehr sorgfältige Versuche“ gemacht und gefunden, dass sie wichtige Vorteile besitze. Mit Laudanum, einer Flüssigkeit, welche das Morphin gelöst enthalte, sei das Verfahren ausserordentlich gut von statten gegangen, dagegen habe er zu niedrige Resultate mit Opium erhalten. Für die wahrscheinliche Ursache hält er das ungenügende Ausziehen des Opiums. Er adoptiert nun die von Squibb und Stillwell empfohlene Extraktion und ändert unser Verfahren in folgender Weise unter der Bezeichnung:

Cornwall's Modifikation der Dieterich'schen Methode.

Bringe

6,0 Opium

in ein Becherglas, füge

60 cem Wasser

hinzu, schüttele dann und wann, um alle Klumpen zu zerteilen, um und lasse endlich über Nacht 12 Stunden stehen.

Filtriere dann in einen graduierten Cylinder, wasche den Filtrerrückstand nach, bis das Filtrat 75 cem beträgt, und stelle dies bei Seite.

Bringe nun den Rückstand sorgsam in das Becherglas zurück, schüttele gut mit

20 cem Wasser,

lasse 10 Minuten stehen, und filtriere durch dasselbe Filter. Wiederhole diese Arbeit noch 2 mal, jedes mal mit

12 cem Wasser

und presse schliesslich den Rückstand mit einem Glasstab aus. Verdampfe

die letzten drei Waschungen (sie sind demnach vom ersten Auszug zu trennen E. D.) in einer Schale von 4—6 Zoll Durchmesser auf einem Wasserbad unter Kochhitze bis auf 44 ccm. Wenn das Abgedampfte abgekühlt ist bis auf 15 ° C., füge den ersten starken Auszug hinzu, den Cylinder mit etwas Wasser nachspülend, und dampfe das Ganze einschliesslich des zum Nachspülen der Lösung im Messcylinder notwendigen Wassers bis auf 50 ccm ein.

Füge nun

2 ccm Normal-Ammoniak

hinzu, neutralisiere den Überschuss genau mit verdünnter Schwefelsäure, mische gut und bringe sogleich auf ein Filter, wie es in Dieterich's Original-Methode vorgeschrieben ist. Von diesem Filtrat nimm ein 4 g Opium entsprechendes Volumen.

Diesem Teil des Filtrates setze zu

13—14 ccm Äther,

mische durch drehende Bewegung der Flasche und dann füge hinzu

4 ccm Normal-Ammoniak,

genau wie es Dieterich's Original-Verfahren, demzufolge die Prüfung nun vollendet wird, vorschreibt.

Die Resultate des Schreibers (Cornwalls) in drei Versuchen mit demselben Opium waren: 13,23, 13,40 und 13,20 Prozent.

Im letzten Versuch wurde die Extraktion mit $\frac{1}{2}$ mehr Wasser ausgeführt einschliesslich des ersten Auszuges und der Waschwässer, ebenso wurde in diesem Fall das Opium zu Anfang sehr fein mit etwas Wasser verrieben. Diese Resultate sollen nun die von Squibb und Stillwell gegen die Verwendung aliquoter Teile des wässerigen Opiumauszuges gemachten Einwendungen bestätigen und andererseits darthun, dass nur die oben beschriebene Extraktion sämtliches Morphin liefere. Bei Anwendung der Dieterich'schen Methode auf Tinkturen und Extrakt existiere natürlich ein solches Bedenken nicht.

Doch lassen wir den Verfasser jetzt selbst sprechen:

„Mit dieser einfachen (? E D.) Modifikation wurde das Dieterich'sche Verfahren für Opium in Übereinstimmung gebracht mit anderen als zuverlässig bekannten Methoden, während seine Bequemlichkeit mit jenen wohl verglichen werden mag. Das langweilige und gefahrbringende Wägen, Waschen und Trocknen von präcipitierten Körpern und von Filtrierpapier ist reduziert auf einen einfachen Handgriff, eine kleine Flasche und ein leicht zu trocknendes hochkristallinisches Präcipitat.

Wir haben nicht Zeit gehabt, das modifizierte Dieterich'sche Verfahren auf morphinarme Opiumsorten zu probieren, aber im Hinblick auf seine mit Laudanum gewonnenen Ergebnisse und im Vergleich mit jenen nach der Ver. St. Ph.-Methode, welche hier zu den besten gehört, erzielten, besteht kein Zweifel, dass sein Umfang gross genug ist, um alle Abstufungen von Opium einzuschliessen, und dass es sich bewunderungswürdig eignet zu bestimmen, ob ein Opiumpräparat gesetzlich normal ist.“

Professor Cornwall fasst seine Schlüsse in Folgendem zusammen:

„Squibb's Methode ist geeignet zu hohe Resultate zu geben, was von dem begrenzten Waschen herrührt.

Stillwell's Methode stellt die Mittel fest, um mit Opium verschiedener Grade zuverlässige Resultate zu erreichen.

Die V. St. Ph.-Methode, obwohl geeignet zu theoretischen Einwendungen, scheint passend zu sein für Opium durchschnittlicher Qualität, wenn sie sorgfältig ausgeführt wird (!). Bei Untersuchung der officinellen Opiumextrakte und der Tinkturen ist sie weniger Irrtümern unterworfen, als bei Opium selbst.

Dieterich's Methoden, von ihm selbst erprobt, sind zuverlässig für officinelle Extrakte und Tinkturen, geben aber zu niedrige Resultate mit Opium.

Dieterich's Methode endlich mit der vom Verfasser angenommenen vollständigen Extraktion giebt zuverlässige Resultate bei Opium und ist die Methode, welche in vergleichsweise ungeschickten Händen am wenigsten Irrtümern unterworfen ist.

Kremel's Methode giebt zu niedere Resultate für Opium und ist der Dieterich'schen mehrfach untergeordnet sowohl in der Genauigkeit als auch in der Bequemlichkeit.“

Bis hierher gehen die Auslassungen von Cornwall. Wir werden nun noch einigen überseeischen Methoden hier Platz gönnen, um schliesslich die mit einigen derselben gewonnenen Resultate zu bringen und Kritik zu üben. Der leichteren Übersichtlichkeit wegen führen wir die von Cornwall begonnene Zahlenreihe fort.

7. Methode von E. F. Teschemacher und J. Venham-Smith.*) Man extrahiert

200 gran Opium

erschöpfend mit warmem Wasser, dampft den Anzug im Wasserbad bis zur dünnen Syrupskonsistenz ein, bringt das dünne Extrakt in eine Flasche und verwendet zum Nachwaschen möglichst wenig Wasser. Man fügt nun

50 gran (flüssige) Alkohol,

600 „ „ Äther

hinzu, mischt gut und giebt zu dem Ganzen noch

50 gran (flüssige) Ammoniak 0,935 sp. G.

Man schüttet rasch und wiederholt dies während eines 18stündigen Stehenlassens. Man filtriert sodann, wäscht den Niederschlag mit morphin-gesättigtem Alkohol nach, trocknet, zerreibt dann die Kristalle zu Pulver und digeriert dieses mit Benzin. Man sammelt nun das Morphin auf einem Filter, wäscht mit Benzin nach, trocknet abermals und wiegt. Endlich löst man das Morphin in Normal-Säure und titriert es unter An-

*) Chemical News.

wendung von Lackmus als Indikator. Das Morphin enthält 3—10% Unreinigkeiten, weshalb die Kontrolle durch Titration notwendig ist.

8. **Methode von Rolland Williams.** R. W. hält ein dem vorigen ähnliches Verfahren ein und verdammt vor Allem das von Cornwall (s. oben) so sehr gelobte Kalkverfahren. Er rührt 200 gran Opium

mit

4³/₈ Unzen (flüssigen) Wasser

an, digeriert eine Nacht hindurch und filtriert am anderen Morgen, durch Nachwaschen die Substanz erschöpfend.

Die vereinigten Filtrate dampft er auf ein kleines Volumen ein, bringt mit Hilfe von wenig Wasser das dünne Extrakt in eine Flasche. Er fügt hier

106 gran (fl.) Alkohol 0,825 sp. G.,

633 „ „ Äther 0,725 „ „

und nachdem er umgeschüttelt hat,

60 gran (fl.) Ammoniak 0,880 sp. G.

hinzu. Er wiederholt das Schütteln jetzt und zeitweilig und stellt 24 Stunden zurück. Er sammelt nun das Morphin auf einen Filter, wäscht es hier zuerst mit morphingesättigtem Alkohol und dann morphiniertem Wasser nach, trocknet bei 212° F und wiegt schliesslich.

Wenn wir der praktischen Erprobung auch nicht vorgreifen wollen, möchten wir doch gleich hier betonen, dass auch auf diesem, ebenso wie auf dem vorigen Weg nur ein unreines Morphin gewonnen werden kann.

Um die verschiedenen Methoden, darunter auch die unsere mit einander zu vergleichen, machten wir mit Zugrundlegung ein und desselben Opiums, einer sehr schönen Salonique-Ware,

nach der Helfenberger Methode . . . 5 Analysen,

nach der Cornwall'schen Modifikation . 5 „

nach Teschemacher und Venham-Smith . 2 „

nach Rolland-Williams 2 „

und liessen die übrigen Verfahren als in ihren Leistungen bekannt auf sich beruhen.

Die erhaltenen Werte beziffern sich folgendermassen:

	% Morphin, gewichtsanalytisch bestimmt:
	17,12
	17,12
Helfenberger (Dieterich's) Methode . . .	17,25
	17,15
	16,95

	⁰ / ₁₀₀ Morphin, gewichtsanalytisch bestimmt:
Cornwall's Modifikation obiger Methode	16,62
	16,57
	16,37
	16,87
	16,62

Letzteres Morphin sah bedeutend brauner aus, wie das nach der Original-Methode gewonnene.

Nach Teschemacher u. Venham-Smith .	20,20
	19,40

Dieses Morphin war kleincrystallinisch, hatte eine kaffeebraune bis schwarzbraune Farbe und hinterliess beim Verbrennen 0,5 % Asche. Beim Auflösen und Titrieren erhielten wir nur 84,8 % reines Morphin, sodass die übrigen, die hohe Ausbeute bedingenden 15,2 % als Verunreinigungen anzusprechen waren. Der wirkliche Morphingehalt betrüge demnach 16,79 %.

Nach Rolland Williams	17,70
	19,90

Das Morphin glich im unschönen Aussehen dem nach voriger Methode gewonnenen. Es gab an Äther 1,9 % (Narkotin) ab und lieferte beim Verbrennen 0,7 % Asche.

Durch Auflösen und Titrieren wurden 87,80 % Morphin gefunden, sodass sich die gefundenen Ausbeuten auf 16,01 % reines Morphin reduzieren.

Nachdem die beiden letzten Verfahren in keiner Weise befriedigen konnten, dürfen wir über dieselben ohne weiteres zur Tagesordnung übergehen und uns gleich der von Cornwall für die Helfenberger Methode beabsichtigten Verbesserung (?) zuwenden.

C. behauptet, minderwertige Ausbeuten nach unserem Verfahren erhalten zu haben. Vor Allem vermessen wir hierfür die analytischen Belege, sowohl für unsere Methode als auch für seine Verbesserung. Herr C. kann Niemandem zumuten, den drei Zahlen, auf welche er sich zu stützen sucht, Beweiskraft einzuräumen. Auf Grund dieses Vorwurfs einerseits und der von uns gemachten Analysen andererseits glauben wir seine Modifikation ohne weiteres ad acta legen zu dürfen. Wir wollen nur bemerken, dass Squibb, Stillwell und Cornwall durchaus im Unrecht sind, wenn sie behaupten, der aliquote Teil eines Opiumauszuges enthalte nicht die ganze Morphinmenge des entsprechenden

Opiums und dass ein erschöpfendes Ausziehen und infolge dessen ein Eindampfen nötig sei. Gerade dieses Eindampfen halten wir für einen grossen Fehler und für die Ursache der zu geringen Ausbeute an einem noch obendrein dunkel aussehenden Morphin. Einen geradezu komischen Eindruck macht es aber, wenn C. die bequeme Ausführung zur Hauptbedingung einer brauchbaren Opiumprüfung macht und unser Verfahren mit einer Reihe von umständlichen Arbeiten derartig ausstattet, dass sie in dieser Form allen Bedingungen eher, wie der der Bequemlichkeit entspricht.

Natrium bicarbonicum.

Das reine, den Anforderungen der Pharm. Germ. II namentlich in Bezug auf die Chlorreaktion genügende Natr. bicarbonic. war bisher immer noch ein Produkt der chemischen Kleinindustrie und ist es heute noch, trotz aller Anstrengung der Grossindustrie, auch dies Präparat für sich in Anspruch zu nehmen. Vielfache, namentlich grossen englischen Sodafabriken in den letzten Jahren erteilte Patente zeugen von diesem Streben, dem es bis jetzt wenigstens gelungen ist, die Fabrikation des gewöhnlichen, sogenannten englischen Natr. bicarbonic., bisher einer Zwischenstufe zwischen Klein- und Grossindustrie, ganz in den Bereich der letzteren zu ziehen.

Während das alte Verfahren der Natriumbicarbonatgewinnung von der crystallisierten Soda ausgeht und diese durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid in Bicarbonat verwandelt, suchen die neueren Methoden möglichst weit zurückliegende Zwischenprodukte der Sodafabrikation zur Gewinnung dieses Präparats zu benutzen; freilich enthalten diese Produkte dann auch manchmal unerwünschte Beimengungen, welche man an der früheren Ware nicht kannte! So wird wohl Jedem noch erinnerlich sein, dass in einem solchen Natr. bicarbonic. vor einigen Jahren Natriumthiosulfat aufgefunden wurde; das Vorhandensein desselben erklärt sich leicht dadurch, dass man bei Herstellung dieses Produktes ausging von einem durch Aussoggen aus carbonisierter Rohsodalange erhaltenen Natriumcarbonat, bezüglich Natriumsesquicarbonat; dem letzteren ist in diesem Falle immer Natriumthiosulfat beigemischt, weil das in der Rohsodalange enthaltene Natriumsulfid bei der Behandlung

mit technischer Kohlensäure, die immer viel Luft beigemischt enthält, teilweise in Natriumthiosulfat übergeht.

In neuerer Zeit, wo der Ammoniaksodaprozess das alte Leblancverfahren so gut wie völlig verdrängt hat, geht man bei der Darstellung des Natriumbicarbonats aus von dem „Bicarbonat“ genannten Zwischenprodukte der Ammoniaksodafabriken. Gelingt es, aus diesem Produkte ein reines Natr. bicarb. herzustellen, so wäre dies allerdings der einfachste und vielleicht auch billigste Weg; bis jetzt ist dies aber nicht der Fall. Jenes Bicarbonat, wie es zum Calcinieren in die Sodaöfen kommt, enthält ausser der Verbindung $\begin{matrix} \text{Na} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{CO}^3$ noch freies Ammoniak, Chlorammonium und Chlornatrium, welche dem Präparate dermassen fest anhaften, dass es weder durch Auswaschen, noch durch einfaches Umcrystallisieren gelingt, dasselbe vollständig davon zu befreien. Solche Produkte freilich, wie sie vor 4 Jahren als Natr. bicarb. angeboten wurden, die 1,79 — 2,08 % $\begin{matrix} \text{NH}^4 \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \text{CO}^3$ enthielten, scheinen nicht mehr vorzukommen, es ist hier ein erfreulicher Fortschritt zu verzeichnen; allein ein völlig ammoniakfreies Natr. bicarb. ist bisher aus dem genannten Zwischenprodukte noch nicht hergestellt worden, wenn auch die veröffentlichten Analysen nichts darüber berichten. Dies gilt z. B. auch von der Marke Brunner, Mond & Co., in der man das Ammoniak recht anschaulich nachweisen kann, wenn man die Lösung von 0,5 mit Natronlauge übersättigt und nun einige Tropfen Nessler'schen Reagens' zusetzt.

Dass ein solches Natr. bicarb. weder zur Rezeptur noch zur Herstellung der Brausepulver zulässig ist, obwohl es die Prüfung der Pharm. Germ. II auf Ammoniak aushält, unterliegt wohl keinem Zweifel, aber auch nicht, dass die Pharmakopoë in dieser Beziehung zu wenig beansprucht.

Olea aetherea.

Da wir einen Teil der von uns verbrauchten ätherischen Öle selbst herstellen, zum Teil sogar als Nebenprodukt gewinnen, so bot sich uns Gelegenheit, das von dem um unsern Stand so verdienten Herrn Kremel auf der Naturforscherversammlung in Köln für die Prüfung der Olea aetherea empfohlene Hübl'sche Verseifungsverfahren an unzweifelhaft echten Produkten zu erproben. Die meisten Öle destillierten wir aus frischen Kräutern, also im Sommer, weshalb wir nur über diejenigen wenigen Nummern, welche uns die Fabrikation in der Zeit von Oktober bis Dezember an die Hand gab, verfügen konnten.

Es war anzunehmen, dass beim Abtreiben durch den direkten Dampfstrahl das zuerst übergehende Öl anderer Zusammensetzung war, wie das später destillierte. Wir fraktionierten also und teilten in einen Vor- und einen Nachlauf, trennten aber ganz beliebig, weil die zu erwartenden Gesamtausbeuten vorher nicht bemessen werden konnten. Nachdem wir Vor- und Nachlauf sofort nach der Gewinnung nach Kremel bestimmt hatten, mischten wir beide und wiederholten mit der Mischung die Prüfung. Um zu sehen, ob sich die Zahlen beim Altern ändern, bewahrten wir von jedem Öl eine Probe und eine weitere in 10 Teilen Alkohol gelöst im Dunkeln und in fest verschlossener Flasche auf. Letzteren Versuch machten wir, weil sich nach unseren Erfahrungen die alkoholischen Lösungen der ätherischen Öle besser halten, wie die reinen Öle. Wir erinnern für diesen Fall an das durch Lagern herbeigeführte Besserwerden von Kölnisch-Wasser, Likören u. s. w. wenn auch die Bildung von sehr kleinen Mengen bis jetzt noch unbekannter Äther angenommen werden darf.

Die nebenstehende Zusammenstellung enthält die auf solche Art gefundenen Werte.

Die Zahlen stimmen bei den 3 ersten Ölen nicht übel zu einander; auch lässt die Haltbarkeit nichts zu wünschen übrig.

Ätherische Öle eigener Destillation	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Oleum Absinthii:			
Vorlauf	2,8	100,8	103,6
Nachlauf	4,2	109,2	113,4
Die Bestimmung der Mischung wurde übersehen.			
Oleum Cascariillae:			
Vorlauf	1,4	8,4	9,8
Nachlauf	2,8	11,2	14,0
Mischung frisch	—	—	—
„ nach 11 Wochen	2,8	11,2	14,0
Alkoh. Lösung nach 11 Wochen	2,8	11,2	14,0
1. Oleum Chamomillae:			
Vorlauf	2,2	14,0	39,2
Nachlauf	42,0	5,6	47,6
Mischung beider frisch	32,0	11,2	43,2
2. Oleum Chamomillae:			
Vorlauf	5,6	11,2	16,8
Nachlauf	29,4	11,2	40,6
Mischung beider frisch	29,4	11,2	40,6
„ nach 3 Monaten	30,8	11,2	42,0
Alkoh. Lös. „ 3 „	30,8	8,4	39,2
Bei 2. liessen wir nur einige Gramm vorlaufen, sodass der Nachlauf der Mischung gleich war.			
Oleum Menthae piperitae:			
Vorlauf	1,4	42,0	43,4
Nachlauf	18,2	29,4	47,6
Alk. Lös. d. Mischung nach 4 Wochen	1,4	28,0	29,4
„ „ „ „ 12 „	2,8	19,6	22,4
Die Untersuchung der frischen, reinen Mischung, ebenso das Aufbewahren einer Probe davon wurde übersehen.			
Oleum Foeniculi:			
Vorlauf	2,8	2,8	5,6
Nachlauf	2,8	5,6	8,4
Mischung am andern Tag	1,4	2,8	4,2
„ nach 4 Wochen	2,8	5,6	8,4
Alkoh. Lös. „ 4 „	2,8	2,8	5,6
Oleum Petroselini	1,4	11,2	12,6
Oleum Sabinae	1,8	6,5	8,3

Wir werden im Jahre 1889 die Angelegenheit in der eingeschlagenen Weise weiter verfolgen und uns erlauben, später nochmals darüber zu berichten.

Da Herr Kremel seine Untersuchungen an bezogenen Ölen vornahm, so konnte es zum besseren Vergleich dienen, wenn wir dieses Beispiel nachahmten. Die auf Lager bei uns befindlichen Öle sind von Herren Schimmel & Co. in Leipzig bezogen und standen somit zur Verfügung; andererseits ersuchten wir Herrn Heinrich Haensel in Pirna um gütige Überlassung a) einiger seiner konzentrierten Öle, b) derjenigen natürlichen Öle, aus welchen er die Konzentrate herstellte, c) der Terpene, welche hierbei restierten. Um die von uns gefundenen Werte mit den von Herrn Kremel festgestellten besser vergleichen zu können, werden wir die Kremel'schen Werte den unserigen in besonderer Rubrik beifügen. Wir untersuchten nicht so viele Öle, wie Herr Kremel; aber wir hoffen, Versäumtes später nachzuholen.

Dass unter „Säurezahl“ die Milligramme KHO gemeint sind, welche bei einfacher Titration eines in Weingeist gelösten 1 g Öl und unter „Esterzahl“ der Verbrauch an mg KHO beim Zurück-Titrieren des mit alkoholischer Lauge gekochten („verseiften“) 1 g Öl nach Abzug der Säurezahl gemeint sind, dürfen wir als bekannt voraussetzen. Durch Addition von „Säure- und Esterzahl“ erhält man die „Verseifungszahl“.

Name	Bezugsquelle	Säurezahl		Esterzahl		Verseifungszahl		Niederste und höchste Verseifungszahl
		Helfenberg	Kromel	Helfenberg	Kromel	Helfenberg	Kromel	
Ol. Chamomill. vulgar.	Selbst destilliert	32,0	—	11,2	—	43,2	—	21,6—43,2
" "	" "	29,4	—	11,2	—	40,6	—	
" "	Metzner & Otto	30,8	21,6	11,2	0,0	42,0	21,6	
{ Ol. Citri naturell	Heinrich Haensel	1,4	—	7,4	—	8,8	—	naturell: 6,3—8,8 terpenfrei: 34,4—36,1
{ " " terpenfrei daraus	" "	1,8	—	32,6	—	34,4	—	
{ Terpen daraus	" "	1,4	—	5,6	—	7,0	—	
Ol. Citri naturell	Schimmel & Co.	0,9	—	7,4	—	8,4	—	naturell: 6,3—8,8 terpenfrei: 34,4—36,1
" "	Heinrich Haensel	—	1,2	—	35,9	—	36,1	
" "	Metzner & Otto	—	0,0	—	6,3	—	6,3	
{ Ol. Coriandri naturell	Heinrich Haensel	2,8	—	14,9	—	17,7	—	naturell: 6,3—8,8 terpenfrei: 34,4—36,1
{ " " terpenfrei daraus	" "	0,9	—	15,8	—	16,7	—	
{ Terpen daraus	" "	0,9	—	7,4	—	8,3	—	
Ol. Coriandri naturell	Schimmel & Co.	—	2,0	—	7,3	—	9,3	naturell: 6,3—8,8 terpenfrei: 34,4—36,1
" "	Heinrich Haensel	—	0,0	—	16,3	—	16,3	
" "	" "	—	—	—	—	—	—	
{ Ol. Foeniculi naturell	Heinrich Haensel	0,5	—	0,0	—	0,5	—	naturell: 0,0—8,4 terpenfrei: 3,4—4,6
{ " " terpenfrei daraus	" "	0,9	—	3,7	—	4,6	—	
{ Terpen daraus	" "	0,9	—	0,9	—	1,8	—	
Ol. Foeniculi naturell	selbst destilliert	1,4	—	2,8	—	4,2	—	naturell: 0,0—8,4 terpenfrei: 3,4—4,6
" "	" " 4 W. alt	2,8	—	5,6	—	8,4	—	
" "	Schimmel & Co.	0,9	—	2,8	—	3,7	—	
" "	Metzner & Otto	—	0,0	—	0,0	—	0,0	naturell: 0,0—8,4 terpenfrei: 3,4—4,6
" "	Heinrich Haensel	—	0,0	—	3,4	—	3,4	
" "	" "	—	—	—	—	—	—	
Ol. Hyssopti	Schimmel & Co.	5,1	—	12,1	—	17,2	—	17,2
{ Ol. Juniperi bacc. naturell	Heinrich Haensel	0,5	—	3,7	—	4,2	—	naturell: 2,3—16,4
{ " " terpenfrei daraus	" "	0,9	—	12,1	—	13,0	—	
{ Terpen daraus	" "	0,5	—	1,8	—	2,3	—	

Name	Bezugsquelle	Säurezahl		Esterzahl		Verseifungszahl		Niederste und höchste Verseifungszahl
		Halbfenberg	Kremsel	Halbfenberg	Kremsel	Halbfenberg	Kremsel	
Ol. Juniperi naturell	Schimmel & Co. Metzner & Otto	0,5	—	1,8	7,4	2,3	—	terpenfrei:
" " " "	Strubecker & Holluber	—	0,0	—	16,4	—	16,4	11,3—13,0
" " " "	Heinrich Haensel	—	0,0	—	11,3	—	11,3	
{ Ol. Lavendul. naturell	Heinrich Haensel	0,9	—	60,7	—	61,6	—	
" " " " terpenfrei daraus	" " " "	0,9	—	38,8	—	39,7	—	naturell:
" " " " naturell	Schimmel & Co.	0,5	—	57,8	—	58,3	—	41,4—96,0
" " " " Mitcham	Metzner & Otto	—	0,0	—	41,4	—	41,4	terpenfrei:
" " " " Gallie.	Mero & Boivau	—	0,0	—	60,4	—	60,4	32,6—39,7
" " " " Quintessenz	Strubecker & Holluber	—	0,0	—	76,7	—	76,7	
" " " " Mont-Blanc	Mero & Boivau	—	0,0	—	78,2	—	78,2	
" " " " Ia. Quintessenz	Metzner & Otto	—	2,5	—	93,3	—	93,8	
" " " " terpenfrei	Schimmel & Co.	—	0,0	—	96,0	—	96,0	
" " " " " "	Heinrich Haensel	—	0,0	—	32,6	—	32,6	
Ol. Ligini Cedri	Gehe & Co.	1,8	—	4,6	—	6,4	—	5,3—6,4
" " " " " "	Schimmel & Co.	—	2,2	—	3,1	—	5,3	
Ol. Ligini Santal Ostind.	Schimmel & Co.	2,8	—	5,6	—	8,4	—	4,1—8,4
" " " " " "	Metzner & Otto	—	0,5	—	3,6	—	4,1	
Ol. Majoranae	Schimmel & Co.	0,9	—	13,8	—	14,7	—	—
Ol. Menth. crisp. Germ.	Schimmel & Co.	1,8	—	11,2	—	13,0	—	12,2—16,1
" " " " Americ.	Metzner & Otto	—	0,0	—	16,1	—	16,1	
" " " " Germ.	" " " "	—	0,0	—	12,2	—	12,2	
{ Ol. Menth. pip. naturell Germ.	Heinrich Haensel	0,5	—	12,1	—	12,6	—	naturell:
" " " " terpenfrei daraus	" " " "	0,5	—	13,0	—	13,5	—	12,6—40,3
" " " " Terpen daraus	" " " "	0,5	—	1,8	—	2,3	—	

Name	Bezugsquelle	Säurezahl		Esterzahl		Verseifungszahl		Niederste und höchste Verseifungszahl
		Halftenberg	Kremel	Halftenberg	Kremel	Halftenberg	Kremel	
Ol. Menth. pip. nat. Germ.	Selbst destilliert frisch	1,4	—	28,0	—	29,4	—	
" " " " "	" " 3 M. alt	2,8	—	19,6	—	22,4	—	
" " " " "	Schimmel & Co.	0,9	—	21,4	—	30,4	—	
" " " " "	" " "	0,9	—	23,3	—	24,2	—	
" " " " "	" " "	—	0,0	—	29,6	—	29,6	terpenfrei:
" " " " "	Mitcham	—	0,0	—	32,8	—	32,8	13,5—18,7
" " " " "	Mero & Boiveau	—	0,0	—	40,3	—	40,3	
" " " " "	Schimmel & Co.	—	0,0	—	28,7	—	28,7	
" " " " "	Metzner & Otto	—	0,0	—	39,1	—	39,1	
" " " " "	Heinrich Haensel	—	0,0	—	18,7	—	18,7	
Ol. Millefolii	Schin.mel & Co.	5,1	—	24,2	—	29,3	—	
{ Ol. Rosmarini naturel	Heinrich Haensel	0,9	—	6,5	—	7,4	—	naturall:
" " " " terpenfrei	" "	0,5	—	21,4	—	21,9	—	5,1—34,4
" " " " Terpen daraus	" "	0,5	—	2,8	—	3,3	—	terpenfrei:
Ol. Rosmarin. nat. Gallie.	Schimmel & Co	0,5	—	4,5	—	5,1	—	21,9—24,8
" " " " "	Mero & Boiveau	—	0,0	—	5,4	—	5,4	
" " " " "	Metzner & Otto	—	0,0	—	34,4	—	34,4	
" " " " "	Strubecker & Holluber	—	0,0	—	12,1	—	12,1	
" " " " terpenfrei	Heinrich Haensel	—	0,0	—	24,8	—	24,8	
Ol. Sabinæ	Selbst destilliert	1,4	—	121,3	—	122,7	—	26,2—122,7
" " " " "	Metzner & Otto	—	0,0	—	26,2	—	26,2	
Ol. Salviae	Schimmel & Co.	1,8	—	6,5	—	8,3	—	8,3—10,0
" " " " "	" " "	—	0,0	—	10,0	—	10,0	
Ol. Sassafras	Schimmel & Co.	0,5	—	0,9	—	1,3	—	
Ol. Thymi	Schimmel & Co.	2,8	—	0,9	—	3,7	—	0,0—3,7
" " " " "	Metzner & Otto	—	0,0	—	0,0	—	0,0	

Der Sicherheit wegen machten wir noch verschiedene Versuche mit längerem und kürzerem Kochen bei Anwendung der Rückflusskühlung, um zu sehen, ob etwa durch den Überschuss von Ätzkali Zersetzungen hervorgerufen würden. Wir konnten aber sogar nach einstündigem Kochen keine anderen, wie die bei kurzem Erhitzen erhaltenen Ziffern feststellen. In dieser Beziehung scheint also die Methode kein Vorwurf zu treffen; ob dagegen die Öle selbst nicht zu wandelbar sind, um einer quantitativen Untersuchung unterworfen werden zu können, ist eine andere Frage. Wir selbst getrauen uns in dieser letzteren Beziehung augenblicklich kein Urteil zu; wir gedenken aber später Anhaltspunkte dadurch, dass wir ein und dieselben Öle wiederholt prüfen, zu beschaffen. Als ein Übelstand erscheint es uns aber schon jetzt, 1. dass sich die Grenze zwischen der Säure- und der Esterzahl bei der Bestimmung zu wenig markiert und 2. dass man fast durchweg mit zu niederen Ziffern zu rechnen hat.

Als Schluss dieser Arbeit erlauben wir uns noch die spezifischen Gewichte von 10 terpenhaltigen und den daraus gewonnenen terpenfreien Ölen vorzulegen. Die Bestimmungen sind von Herrn Heinrich Haensel in Pirna, dem Fabrikanten der terpenfreien Öle, auf unseren Wunsch ausgeführt. Die Zahlen repräsentiren die Mittelwerte aus verschiedenen Wägungen.

	terpenhaltig	terpenfrei
Cassiaöl	1,0650	1,0560
Citronenöl	0,8575	0,8980
Corianderöl	0,8740	0,8825
Fenchelöl	0,9685	0,9815
Lavendelöl	0,8925	0,8955
Nelkenöl	1,0595	1,0660
Pfefferminzöl	0,9070	0,9085
Pomeranzenöl	0,8545	0,8980
Rosmarinöl	0,8915	0,9525
Wachholderbeeröl	0,8705	0,9160

Durch das Entfernen der Terpene nimmt das Gewicht der Öle zu, die einzige Ausnahme davon macht das Cassiaöl.

Olea aetherea sine terpeno.

Als in der Sektion Pharmacie der letzten Naturforscher-Versammlung die terpenfreien und konzentrierten Patentöle von Heinrich Haensel in Pirna kurze und lobende Erwähnung fanden, erlaubte ich mir dagegen zu bemerken, dass ich 4 bis 5 derselben vor ungefähr 3 Jahren unter den Händen gehabt und in verdünntem Zustand durch Geruch und Geschmack geprüft hätte. Das Ergebnis dieser meiner Untersuchung sei nicht zufriedenstellend gewesen und ich müsste vor Allem tadeln, dass die Konzentrationen nicht so hoch gewesen seien, wie sie der Fabrikant angab. So sei meiner Erinnerung nach das angeblich 30 fache Citronenöl nur 12 fach stark gewesen.

Die kurze Bemerkung ging in den Referaten durch alle Blätter und veranlasste Herrn Haensel, mich um eine nochmalige Prüfung mit der Versicherung, dass er Fortschritte in dieser Art Fabrikation gemacht habe, zu ersuchen. Obwohl es schon die Gerechtigkeit von mir forderte, ging ich doch auch mit Freuden auf den Vorschlag ein, da ja die Idee, terpenfreie Öle herzustellen, sehr bestechend erscheint und als ein erreichbares Ziel wohl betrachtet werden darf. Ich machte nur zur Bedingung, dass Herr Haensel den Prüfungen persönlich anwohnen müsse und dass nicht allein die terpenfreien Öle, sondern auch die Rohöle, aus welchen sie hergestellt waren, einem Vergleich mit unterworfen würden. Nachdem Herr H. bereitwillig hierauf eingegangen war und mir 10 verschiedene Patentöle mit den respektiven Rohölen zugesandt hatte, wurden die Vergleiche am 15. November v. J. im Beisein von Herrn Gustav Haensel (Chef der Firma Heinrich Haensel), Herrn Chemiker G. Barthel und mir vorgenommen. Wir verfahren derart, dass wir kleine Mengen der Öle auf der analytischen Wage wogen und mit Berücksichtigung der von der Firma Heinrich Haensel angegebenen Konzentrationen in entsprechenden Mengen Weingeist lösten. Des besseren Vergleiches wegen zogen wir noch die hier auf Lager befindlichen von Schimmel & Co. bezogenen Öle zur Prüfung heran. Von jeder Ölsorte erhielten wir auf diese Weise 3 Essenzen:

- a) die Lösung des konzentrierten Öles von Heinrich Haensel,
- b) die Lösung des naturellen Öles von Heinrich Haensel,
das zur Herstellung von a) gedient hatte,
- c) die Lösung des von Schimmel & Co. bezogenen Öles.

Herr Barthel erhielt die Aufgabe, von jeder Essenz je 1 g abzuwiegen, Schreiber dieses nahm die Verdünnung mit je 2 l destillierten Wassers in 3 ganz gleich grossen Bechergläsern vor und Herr Haensel klebte an den Boden derselben die Bezeichnungen. Der dienstthuende Famulus brachte die 3 Verdünnungen auf einen besonderen Tisch an der anderen Seite des Laboratoriums und goss gleiche Mengen davon in drei gleich grosse Abdampfschalen. Keiner der Prüfenden wusste also, was er vor sich hatte; die Prüfung geschah durch den Geruch und durch Kosten mit Hornlöffeln. Nach Abgabe der verschiedenen Ansichten wurden durch Besichtigung der am Boden der Bechergläser befindlichen Bezeichnungen die Marken festgestellt und durch Zusatz von Wasser die stärker schmeckenden Lösungen, so weit dies möglich, auf die gleiche Stufe mit den schwächer schmeckenden gebracht. Das Reinmachen der Gefässe und das Herstellen neuer Verdünnungen nahm dann soviel Zeit in Anspruch, dass die Geruch- und Geschmacksinne der Prüfenden sich wieder erholen konnten.

Das gemeinsame Urteil über die terpenfreien, konzentrierten Patentöle der Firma Heinrich Haensel im Vergleich mit den gewöhnlichen ätherischen Ölen konnte folgendermassen zusammengefasst werden:

Cassiaöl, 2fach konzentriert.

Geruch- und Geschmack waren offenbar feiner, letzterer jedoch nicht so stark und weniger brennend wie bei den gewöhnlichen Cassiaölproben; der ganze Charakter war ein etwas anderer. Der schwächere Geschmack musste als Beweis dafür angesehen werden, dass die Konzentration etwas, wenn auch nicht viel, hinter der Angabe zurückblieb.

Citronenöl, 30fach konzentriert.

Geruch und Geschmack viel feiner, wie beim gewöhnlichen Öl; letzteres trat weit dagegen zurück und hinterliess bei der Zungenprobe ein lange andauerndes Kratzen, während das konzentrierte Öl ebenso angenehm wie mild schmeckte. Die Konzentration konnte dagegen nur als eine etwa 20 fache angesprochen werden. Auch hier erschien der Charakter als ein etwas anderer, aber besserer.

Corianderöl, 6fach konzentriert.

Geruch und Geschmack feiner wie beim gewöhnlichen Öle. Die Konzentration konnte dagegen nur als eine 4fache angesprochen werden.

Fenchelöl, 2fach konzentriert.

Geruch und Geschmack hatten etwas anderen Charakter wie beim gewöhnlichen Öl; dem Geschmack fehlte das Süßliche. Die Konzentration entsprach der Angabe.

Lavendelöl, $2\frac{1}{2}$ fach konzentriert.

Geruch und Geschmack waren bei weitem feiner wie beim ursprünglichen Öl, besonders der Geschmack war milder und angenehmer und hinterliess nicht wie jenes das nachhaltende Gefühl des Kratzens im Halse.

Die Konzentration entsprach der Angabe.

Nelkenöl, 2fach konzentriert.

Geruch und Geschmack hatten einen anderen Charakter. Die Verdünnung des terpenfreien Öles brannte bei weitem nicht in der bekannten Weise auf der Zunge, wie das natürliche Öl. Jedenfalls wich dieses terpenfreie Öl nicht unerheblich von dem, was man bis jetzt unter Nelkenöl verstand und noch versteht, ab.

Die Konzentration wurde als eine $1\frac{1}{2}$ fache befunden.

Pfefferminzöl, 2fach konzentriert.

Geruch und Geschmack viel feiner, besonders weniger bitter und kratzend, wie bei dem als Grundstoff dienenden deutschen Öl. Das terpenfreie Produkt kann als vorzüglich gelungen gelten und dürfte sich vorzüglich zur Herstellung der Rotulae und Pastillen eignen.

Die Konzentration stand etwas hinter der Angabe zurück.

Pomeranzenöl, 30fach konzentriert.

Geruch und Geschmack entschieden feiner, Geschmack weniger kratzend wie beim gewöhnlichen Öl.

Die Konzentration dürfte als eine 25 fache angesehen werden.

Rosmarinöl, 4fach konzentriert.

Geruch und Geschmack feiner, wie beim gewöhnlichen Öl; letzteres schmeckte und roch kampherartig daneben.

Die Konzentration entsprach der Angabe ziemlich gut.

Wachholderöl, 20fach konzentriert.

Geruch und Geschmack wesentlich feiner wie beim natürlichen Öl; letzteres hatte einen kratzenden Nachgeschmack.

Die Konzentration stand hinter der Angabe zurück und dürfte vielleicht als eine 15 fache zu bezeichnen sein.

Im Gegensatz zu meinem in Köln geäußerten Bedenken, die ich, wie dort ausdrücklich bemerkt, nur auf die mit 4—5 Ölen vor drei Jahren gemachten Versuche stützte, darf ich heute feststellen, dass die jetzt vorgelegenen zehn terpenfreien Öle der Firma Heinrich Haensel in Pirna ohne Ausnahme besser und feiner waren, wie die natürlichen Öle. Es trat dies beim Geschmack noch mehr hervor, wie beim Geruch; denn es fehlte ihnen jene nicht angenehme eigentümliche Schärfe, die sich vielfach in einem kratzenden Nachgeschmack äussert. Dieses günstige Urteil ist um so schwerer wiegend, weil die zum Vergleiche dienenden gewöhnlichen Öle, die ich von der Firma Schimmel & Co. bezogen hatte, tadellos waren, besonders aber, weil die von Herrn Haensel zur Verfügung gestellten Naturöle eine Qualität besaßen, dass ich mich nicht erinnere, eine derart vorzügliche Ware im Handel — von eigenen Destillaten sehe ich ab — oft oder überhaupt angetroffen zu haben.

Anders liegt freilich die Frage der Konzentration. Herr Haensel beziffert dieselbe nach der Ausbeute, welche er an terpenfreien Öl erhält und da diese Öle an erster Stelle für die Likörfabrikation bestimmt waren, nach den Resultaten, welche er durch Geschmacksproben unter Anwendung von terpenhaltigen und terpenfreien Ölen zu Likören erzielte. Nicht in allen, wohl aber in vielen Fällen sind die abfallenden Terpene selbst noch Träger eines Geruchs. Wenn derselbe auch zumeist nicht angenehm genannt werden darf, so wirkt er doch in den gewöhnlichen Ölen quantitativ und es wird durch seine Entfernung eine Lücke entstehen. Dass das Entziehen der wenig fein riechenden Terpene der Qualität der terpenfreien Öle zu Gunsten kommt, steht nach meiner Überzeugung ausser allem Zweifel, aber ich glaube auch verlangen zu sollen, dass für pharmazeutische Zwecke die Konzentrationen anders, als wie sie Herr Haensel für die Likörfabrikation einführte, festgestellt werden müssen.

Die Frage, ob sich die Haensel'schen Öle für den Gebrauch in den Apotheken eignen, betrachte ich als eine offene und als abhängig von den Ergebnissen, welche in der Praxis damit erzielt werden. Vielleicht dienen die von mir angestellten Vergleiche als Anregung, dass die Entscheidung von berufener Seite herbeigeführt wird. Meine Absicht war es nur, meine in Köln geäußerte Ansicht richtig zu stellen, bzw. zu rechtfertigen und den terpenfreien Ölen das Interesse, welches sie auf alle Fälle verdienen, zuzuwenden.

Eugen Dieterich.

Oleum Cacao.

Es gelangten im verflossenen Jahr vier grössere Posten zur Prüfung. Wir bestimmten das spez. Gew., die Säurezahl, Jodzahl und den Schmelzpunkt.

Bei der filtrierten, zum Versand bestimmten Ware stellten wir nur die Säurezahl fest. Nachstehend die gewonnenen Ergebnisse:

Cacaoöl		Schmelzpunkt nach Celsius	Spez. Gew. bei 15° C.	Säurezahl	Jodzahl
1.	roh . . .	31,0 ⁰	0,976	11,1	34,3
	filtriert .	—	—	19,6	—
2.	roh . . .	30,0	0,978	11,1	34,5
	filtriert .	—	—	14,0	—
3.	roh . . .	30,0	0,978	11,1	34,7
	filtriert .	—	—	16,0	—
4.	roh . . .	31,0	0,980	8,0	34,5
	filtriert .	—	—	19,0	—

Diese Zahlen stimmen mit den im vorhergehenden Jahre gewonnenen sehr gut überein, liefern aber durch die Säurezahlen abermals den Beweis, dass das Öl durch das beim Filtrieren notwendige Erhitzen leidet. Wir möchten dabei betonen, dass wir die Filtration bei so niedriger Temperatur als nur immer möglich vornehmen.

Oleum Olivarum.

Von einigen vierzig zur Untersuchung gelangten Olivenölen wurden auf Grund abnormer Jodzahlen: 99,1—94,8—79,0 nur drei beanstandet. Als für die Elaïdinprobe beachtenswert, sei erwähnt, dass dieselbe bei der Ölsorte mit der Jodzahl 79,0 bei oberflächlichem Besehen normal zu sein schien, es aber nicht war, als mit dem Glasstab agitiert wurde. Die Jodzahlen der als unverfälscht angesprochenen Öle schwankten von 81,0 bis 84,5.

Wir wurden auch im verflossenen Jahre in unserer wiederholt ausgesprochenen Ansicht gestärkt, dass die Hübl'sche Jodaddition in Gemeinschaft mit der Elaïdinprobe zur Entscheidung der Frage, ob ein Öl verfälscht sei, hinreicht und dass weitere Proben nur dann geboten erscheinen, wenn es sich um die Feststellung des Verfälschungsmittels handelt. Wir liessen uns durch diese Anschauung nicht abhalten, selbst noch weitere Studien zu machen, haben aber besonders günstige Resultate damit nicht erzielt. Immerhin dürften die gewonnenen Werte das Registrieren verdienen, weshalb wir uns erlauben, sie hier niederzulegen.

Jahre hindurch pflegten wir die Untersuchung der Öle mit einer gewissen Vorliebe und förderten ein reichliches Zahlenmaterial zu Tage. Da dasselbe in unseren Veröffentlichungen zerstreut ist, erscheint es uns nicht uninteressant, die gewonnenen Werte gemeinsam mit den letztjährigen hier zusammenzustellen. Es wird erst dadurch ein Überblick möglich und die Gelegenheit zum Vergleich mit den Zahlen anderer Autoren geboten.

Zum grössten Teil kontrollierten wir unsere früheren Versuche durch neue und dehnten dieselben vielfach noch aus.

Die verschiedenen von uns ausgeführten Bestimmungen sind folgende:

- 1) der Jodzahl in den Ölen bez. Fetten und deren Fettsäuren;
- 2) des spez. Gew. bei 15 und bei 90 ° C.;
- 3) des Schmelzpunktes der Fettsäuren aus Ölen und Ölmischungen;
- 4) der flüchtigen Fettsäuren aus Ölen und Fetten;
- 5) der Verseifungszahl der Öle und Ölmischungen, ferner der Säurezahl der verschiedenen Fettsäuren.

Wir beginnen mit der Jodzahl:

	Jodzahlen	
	des Öles oder Fettes	der Fettsäure
Oleum Amygdal. dulc.	96,2—101,9	99,6
„ Arachis	87,3— 88,8	85,0
„ Gossypii	102,0—103,2	102,9
„ Helianthi	122,5—125,2	110,0
„ Jecoris Aselli citr.	139,6—142,5	144,0
„ Lini	148,6—183,4	153,7
„ Nuc. Jugland	147,9—148,6	141,3
„ Olivarum	81,0— 84,5	82,1
„ Papaveris	137,7 - 140,3	127,6
„ Rapae	98,6—100,5	103,2
„ Ricini	84,4 - 85,2	84,8
„ Sesami	108,0—110,9	115,1
Adeps suillus aus Schmer	47,0— 56,0	51,5
Sebum bovinum	35,6— 38,0	42,1
„ ovile	34,3— 38,3	35,9

Die Fettsäuren haben demnach dieselben Jodzahlen, wie die betreffenden Öle und Fette.

Wir reihen hier die höchsten und niedersten Jodzahlen aus drei früheren Jahren an und verweisen auf unsern Geschäftsbericht 1886, S. 55 und Helfenb. Annalen 1887, S. 88.

a) Reine Öle:

	Hübl'sche Jodzahl:
Oleum Amygd. dulc. Gallic.	98,7—101,9
„ „ „ Anglic.	96,2— 99,2
„ Arachis	87,3— 90,5
„ Gossypii	102,0—108,5
„ Helianthi	122,5—133,25
„ Jecoris Aselli alb.	142,1—152,6
„ „ „ citrin.	139,6—146,8
„ Lini	148,8—183,4
„ nuc. Jugland	147,9—151,7
„ Olivarum alb. (gebl.)	77,2— 79,4

Hübl'sche Jodzahl:

Oleum Olivarum Provinc.	}	81,6— 84,5 (160 Bestim-
„ „ commune		
„ Papaveris	137,6—143,3	
„ Raparum	98,6—105,0	
„ Ricini Italicum . .	84,0— 84,5	
„ „ Ostindicum . .	84,5— 85,2	
„ Sesami	108,0—111,7	

b) Mischungen von Olivenöl (81,6 Jodzahl) mit:

	25 0/0	15 0/0	10 0/0	5 0/0
Oleum Arachis . . .	85,53	85,10	84,10	82,90
„ Gossypii	89,50	87,10	86,10	83,40
„ Helianthi	96,24	90,30	87,00	84,60
„ Lini	102,20	93,80	88,70	85,90
„ Raparum	87,20	85,30	82,70	82,20
„ Sesami	90,55	87,90	85,90	83,40

c) Feste Fette:

Adeps suillus aus Schmer	47,0—56,0
„ „ aus Speck	63,0—66,0
Oleum Cacao	34,3—37,7
Sebum bovinum	35,6—38,0
„ ovile	34,3—38,3

Wir wählten für die Mischungen b) absichtlich ein Olivenöl mit niederer Jodzahl. Dementsprechend lassen sich auch erst Zumischungen von 25 0/0 erkennen. Wir glauben, dass 81,0 und 84,5 die Grenzzahlen für reines Olivenöl bilden dürfen. Wir wenigstens verwerfen alle Öle, welche Zahlen ausserhalb der beiden genannten liefern.

Bei Schweinefett und Talg stammen die Zahlen nur von selbst ausgelassener Ware.

Eine vorzügliche der Untersuchung der Öle gewidmete Arbeit von Peters*) beschäftigt sich eingehend mit der Hübl'schen Jodaddition und kommt im Gegensatz zu Schweissinger**) zu denselben günstigen Resultaten wie wir. Es fällt uns nur auf, dass Peters unsere sehr umfangreiche, zur Widerlegung Schweissingers ausgeführte Arbeit,***) die zur Ehrenrettung der Hübl'schen Methode in ihren Einzelheiten viel weitgehender wie die Petersche ist, unberücksichtigt lässt.

*) Archiv der Pharm. 1888. S. 857 u. 905.

**) Pharm. Centrall. 1887. Nr. 12.

***) „ „ „ „ 41.

Der Vergleich unserer Zahlen mit denen von Peters und denen von Benedikt*) darf als zufriedenstellend bezeichnet werden. Abweichungen, wie wir sie z. B. bei Arachisölen sehen, rühren von der Verschiedenheit der Handelssorten her.

Der grosse Vorzug der Hübl'schen Jodaddition liegt jedenfalls darin, dass sie ein allgemeines Urteil zulässt und genügt, wenn nicht verlangt wird, das Fälschungsmittel zu benennen. Sie dient aber auch als Identitätsreaktion und sollte allen anderen Prüfungen billig vorangehen. Wir erinnern nur an die schon erwähnte Untersuchung auf Verfälschung von Schweinefett mit Cottonöl. Ein Fett, dessen Jodzahl, wie es hier der Fall ist, höher wie 66,0 liegt, muss unter allen Umständen als gefälscht angesprochen werden; die weitere Prüfung mag dann der Feststellung des Fälschungsmittels gewidmet sein, wenn dies notwendig erscheint.

Es entstand weiter die Frage, ob alle Öle beim Erhitzen dasselbe Ausdehnungsvermögen besitzen oder ob sie in diesen Punkten von einander abweichen. Wir liessen uns von Herrn Westphal in Celle zu einer von ihm gelieferten Mohr'schen Wage eine Spindel und Gewichte, welche auf eine Temperatur von 90° C. abgestimmt sind, herstellen.

Oleum	Spez. Gew. bei 15° C.	Spez. Gew. bei 90° C.	Differenz
Amygdalar. dulc.	0,918	0,902	0,016
Arachis	0,919	0,901	0,018
Gossypii	0,925	0,909	0,014
Helianthi	0,936	0,919	0,017
Jecoris Aselli album . . .	0,934	0,918	0,016
„ „ citrinum . . .	0,928	0,912	0,016
Lini	0,933	0,917	0,016
Nuc. Jugland.	0,927	0,910	0,017
Olivarum alb. (gebleicht) . .	0,922	0,905	0,017
„ Provinciale . . .	0,916	0,899	0,017
„ Papaveris . . .	0,926	0,908	0,018
Raparum	0,917	0,900	0,017
Ricini Ostind.	0,964	0,947	0,017
Sesami	0,924	0,908	0,016

*) Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin, Julius Springer.

Wir wendeten diese in der Weise an, dass wir die Öle und Fette auf 100° C. erhitzten, die vorher im Wasserbad erhitzte Spindel einsenkten und die Wägung vornahmen, als die Temperatur auf 90° C. zurückgegangen war.

Des Vergleiches wegen bestimmten wir noch das spez. Gew. bei 15° C. und berechneten die sich ergebende Differenz. Die Tabelle auf der vorhergehenden Seite enthält die Ergebnisse dieser Arbeit:

Die Ausdehnung der Öle ist demnach eine ziemlich gleichmässige und beträgt zwischen der Temperatur von 15 und 19 Graden 0,014 bis 0,018. Anhalte für die Beurteilung werden hierdurch nicht geboten.

Fettsäuren aus	In Glasröhre bestimmt		In Capillar- röhre bestimmt
	Schmelzpunkt	Erstarrungs- punkt	Schmelzpunkt
	° C	° C.	° C.
a) reinen Ölen:			
Oleum Amygdalar. dule. . .	—	—	5—7
„ Arachis	31,5—33,5	29,0—31,0	27
„ Gossypii	38,5	36,0	34
„ Helianthi	23,0	18,0	21
„ Olivar. alb. (gebleicht)			
„ „ Provinciale	26,5—28,5	23,5—24,6	22
„ „ commune			
„ Sesami	31,5	28,5	24
„ Lini			—
„ Rapae	bei 13° noch flüssig		13
„ Ricini			—
„ Jecoris Asell. citr. . .	—	—	14
b) Mischungen von Olivenöl mit:			
25% _o { Oleum Arachis	29	26	24
„ Gossypii	30	27,3	26
„ Helianthi	25	20,5	21,5
„ Sesami	28	25	23
„ Lini	25,5	19,5	—
„ Rapae	23	19	—
c) Mischungen von Mandelöl mit:			
25% _o { Oleum Arachis	—	—	13
„ Gossypii	—	—	18
„ Sesami	—	—	12

Recht bemerkenswerte Unterschiede zeigen die Schmelzpunkte der verschiedenen Fettsäuren. Es wird aber ganz darauf ankommen, welches Verfahren dabei angewendet wird. In früherer Zeit machten wir die Bestimmungen in der Weise, dass wir eine unten zugeschmolzene Glasröhre, welche die Substanz enthielt, mit einem Gummiband an ein Thermometer klemmten, beide in ein über eine kleine Flamme befindliches Becherglas mit Wasser eintauchten und das Steigen der Temperatur möglichst zu verlangsamen suchten. Seit mehreren Jahren dagegen lassen wir den geschmolzenen Körper in Cappillarröhrchen einsaugen, legen diese, um dem Inhalt die zum vollständigen Erstarren nötige Zeit zu gönnen, 24 Stunden zurück. Wir klemmen dann die Röhrchen an ein Thermometer und verfahren wie früher.

Wie gross die Unterschiede zwischen beiden Methoden sind, zeigt umstehende Zusammenstellung.

Beide Reihen von Bestimmungen sind durchaus exakt und mit zuverlässigen Thermometern, auch in genügender Zahl (die Zahlen des Olivenöles in der ersten Reihe stammen z. B. von 19 Proben her) ausgeführt; es sind deshalb für die Unterschiede nur die Methoden verantwortlich zu machen. Die mit Kapillarröhren gewonnenen Werte stimmen mit den von Hübl gefundenen Zahlen gut überein. Die Schmelzpunktbestimmung der Fettsäuren scheint nicht hoffnungslos zu sein; denn wenn sie auch bei den Verfälschungen des Olivenöls keine sonderlichen Anhalte bietet, so lässt sie doch bei Mandelöl Zusätze erkennen. Jedenfalls kann das Verfahren wenigstens ergänzend Dienste leisten.

Die flüchtigen Fettsäuren in den Fetten und Ölen stellten wir nach Reichert-Meissel fest und notierten den Verbrauch von N. Kalilauge für 5 g Fett oder Öl. Wir erhielten so folgende Zahlen:

Oleum Amygdalarum dulc.	1,7 ccm
„ Arachis	1,7 „
„ Gossypii	1,9 „
„ Helianthi	3,3 „
„ Jecoris Asseli citr.	3,2 „
„ Jugland. nuc.	2,6 „
„ Lini	7,1 „
„ Olivarum Provinc.	4,0 „
„ Papaveris	3,9 „
„ Rapae	4,0 „
„ Ricini	4,6 „
„ Sesami	6,6 „

Adeps suillus aus Schmer . . .	1,5—2,2 ccm
Sebum ovile	1,4—1,8 „
„ bovinum	1,5—2,0 „

In zweifelhaften Fällen dürften diese Bestimmungen z. B. bei Mandelöl und selbst bei Olivenöl nicht ohne Wert sein. Durch die nicht selten vorkommende Verfälschung des Mandelöles mit Sesamöl würde die Zahl der flüchtigen Fettsäuren erhöht werden und bei Olivenöl würde sie beim Verschneiden mit Oleum Arachis oder Oleum Gossypii herabgesetzt. Es wird auch bei diesem Verfahren, um sichere Schlüsse zu ziehen, notwendig sein, ein grösseres Zahlenmaterial zu beschaffen.

Nach Köttsdorfer stellten wir ferner die Verseifungs- bez. Säurezahlen für die Öle und Fette einer- und für deren Fettsäuren andererseits (x mg KHO für 1 g Öl oder Fettsäure), ferner aus Mischungen von Olivenöl mit 20 % anderer Öle fest. Wir erlauben uns in Nachstehendem die Ergebnisse dieser Arbeit vorzulegen:

a) Reine Öle und Fette:

Oleum	Verseifungszahl der Öle und Fette	Zahl der Fettsäuren
Amygdalar. dulc.	190,9	204,4
Arachis	194,3	196,0
Gossypii	196,0	208,0
Helianthi	192,1	201,6
Jecoris Aselli citr.	186,5	204,4
Lini	187,6	198,8
Nuc. Jugland	188,7	210,0
Olivarum Provinciale	188,7—203,0	197,1—212,0
„ commune	196—206,0	—
Papaveris	197,7	204,5
Rapae	175,3	180,3
Ricini	181,0	188,7
Sesami	189,8	197,1
Adeps suillus	190,9	218,7
Sebum bovinum	190,9	204,5
„ ovile	190,9	207,2

b) Mischungen von Provenceröl mit

		Verseifungszahl:
20 $\frac{0}{10}$	{	Oleum Arachis 205,2
		„ Gossypii 199,7
		„ Helianthi 198,3
		„ Rapae 192,3
		„ Ricini 192,3
		„ Sesami 199,3

Die Zahlen unterscheiden sich so wenig unter einander, dass sie einen bestimmten Anhalt für die Beurteilung eines Öles nicht bieten; sie dürfen daher nur ein wissenschaftliches Interesse für sich in Anspruch nehmen.

Ziehen wir bei all diesen quantitativen Prüfungen das Facit, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass der Hübl'schen Jodaddition der erste Platz gebührt und an zweiter Stelle vielleicht die Schmelzpunkt-Bestimmung der freien Fettsäuren genannt zu werden verdient. In besonderen Fällen können schliesslich noch die flüchtigen Fettsäuren einen Aufschluss geben. Die anderen von uns ausgeführten Prüfungen scheinen dagegen nicht berufen zu sein, in der Verfälschungsfrage eine Rolle zu spielen.

Von den qualitativen Prüfungen erwähnen wir in erster Linie die Elaëdinprobe. Wir bemerkten bereits in der Abteilung B., dass wir hierzu nicht rauchende, sondern konzentrierte Salpetersäure mit Kupferspänen benützen. Die Prüfung besitzt den Vorzug ausser der Elaëdinbildung auch eine Farbenreaktion beobachten zu lassen, da sich eine Menge Öle durch Salpetersäure gelb bis rot färben und hiervon nur Mandel-, Oliven- und reines Arachisöl eine Ausnahme machen.

Als Prüfung auf Paraffinöl schlägt Salzer*) das Vermischen des fraglichen Öles mit Acidum carboëicum liquefactum vor. Es werden damit noch 10 $\frac{0}{10}$ Paraffinöl nachgewiesen. Wie wir uns überzeugten bewährt sich diese Prüfung. Wir möchten ihr aber nur den Zweck einer Ergänzung einräumen, da durch Paraffinöl, das gegen die Hübl'sche Jodlösung absolut indifferent ist, eine wesentliche Erniedrigung der Jodzahl eintritt und eine vorangehende Anwendung der Jodaddition obiges Mischverfahren unnötig macht.

M. E. Milliau empfiehlt zur Erkennung des Sesamöles die Fettsäure herzustellen und diese mit dem gleichen Volumen zucker-

*) Pharm. Zeit. 1888. S. 724.

haltiger Salzsäure zu erhitzen. Ein mit Sesamöl verfälschtes Olivenöl soll die Säuremischung rot färben, während sie bei reinem Olivenöl farblos bleibe. Ein ähnliches Verfahren wurde vor einigen Jahren schon einmal empfohlen, nur mit dem Unterschied, dass damals das Öl direkt mit der zuckerhaltigen Salzsäure erhitzt wurde. Wir berichteten nach Bekanntwerden des Verfahrens (Geschäftsbericht 1886) darüber, konnten aber dem Verfahren nicht beipflichten, weil die Färbung mit Sesamöl allerdings bald, bei reinem Olivenöl dagegen ebenfalls, wenn auch erst später eintrat. Nach Angabe Milliau's machten wir die gleichen Versuche mit den aus Sesam- und Olivenöl gewonnenen Fettsäuren. Da der Zucker nicht zu knapp bemessen sein darf, lösten wir einen Teil Zucker in zwei Teilen Salzsäure, versetzten damit gleiche Volumina Sesam- und Olivenölsäure und erhitzen diese im Wasserbad. Den Rest der Zuckersalzsäure unterwarfen wir der gleichen Bedingung. Schon nach einer knappen Minute entstand in allen drei Proben eine rötliche Färbung, die ganz im Anfang bei der Sesamölsäure einen Stich ins Rosa und bei den beiden anderen Proben ein lebhaftes Granatrot zeigte. Die Bevorzugung der Sesamölsäure dauerte aber nur Augenblicke; denn nach $1\frac{1}{4}$ Minute waren alle drei Proben granatrot, wurden später dunkel und schliesslich braun. Wie sich weiter erwies, hing das mehr oder weniger rasche Eintreten der Reaktion von der Menge des zugesetzten Zuckers ab. Das Verfahren ist dem Allen nach so fein, dass man selbst in Zucker und Salzsäure allein schon das Sesamöl nachweisen kann.

Ricinusöl in Olivenöl nachzuweisen soll man nach Braun*) die fragliche Ware der trockenen Destillation bei 265° C. unterwerfen, so lange, bis eine schwammige Masse aufquillt. Die Flamme entfernt man nun und wäscht den Rückstand mit Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther aus. Man trocknet dann den Rückstand, wiederholt die erwähnten Waschungen und trocknet abermals, diesmal bis zur Gewichtskonstanz. Aus dem Gewicht der so behandelten schwammigen Masse berechnet man durch Multiplikation mit 1,63 den Gehalt an Ricinusöl.

Obwohl der Verfasser sein Verfahren für ein „einfaches“ hält, haben wir uns, offen gestanden, der zeitraubenden Arbeit nicht unterziehen wollen. Wir ziehen nach wie vor das von uns bewährt befundene Schütteln des fraglichen Öles mit absolutem Alkohol in einem graduirten Cylinder vor. Wenn auch durch Vermittelung des Ricinusöles eine Kleinigkeit des Olivenöles in die alkoholische Lösung mit

*) Rundschau, New-York 1888, S. 260.

übergeht und so der Ricinusölgehalt, den man durch Ablesen des Oliven-
volumens vor und nach dem Schütteln feststellt, etwas zu hoch aus-
fallen mag, so fällt dies nach unserer Ansicht keineswegs in Gewicht,
sobald die Fälschung überhaupt konstatiert wird.

Baumwollsaamenöl im Olivenöl weist Hirschsohn*) dadurch nach,
dass er 10 Tropfen einer Lösung von 1 g Goldchlorid in 200 ccm
Chloroform mit 5 ccm des fraglichen Öles mischt und die Mischung
ungefähr 20 Minuten im Dampfbad erhitzt. Bei Gegenwart von Baum-
wollsaamenöl tritt Rotfärbung ein. Angestellte Versuche haben die
Richtigkeit dieser Angabe, aber auch erwiesen, dass weniger wie 10 %
des Fälschungsmittels nicht nachgewiesen werden können. Alle anderen
Öle ohne Ausnahme (wir versuchten sämtliche uns zu Gebot stehende)
geben diese Reaktion nicht.

Eine andere Methode zur Untersuchung des Olivenöles auf Baum-
wollsaamenöl besteht nach M. E. Milliau darin, aus fraglichem Öl die
Fettsäure zu gewinnen und 5 ccm derselben mit 15 ccm Spiritus und
2 ccm einer 3 prozentigen Silbernitratlösung zu erhitzen. Es soll da-
durch eine den Aldehyden ähnliche Reaktion: eine Silberreduktion ein-

Fettsäuren aus:	Argent. nitric. wird reduziert:
Oleum Amygdalar. dulc.	nicht
„ Arachis	sehr wenig
„ Gossypii	stark
„ Helianthi	mittelmässig
„ Jecoris Aselli citr.	wenig
„ Lini	wenig
„ nuc. Jugland	sehr wenig
„ Olivarum	nicht
„ Papaveris	nicht
„ Rapae	mittelmässig
„ Ricini	nicht
„ Sesami	mittelmässig
Adeps suillus	mittelmässig
Sebum bovinum	wenig
„ ovile	mittelmässig

*) Pharm. Zeitschr f. Russl. 1888. 21, 721.

treten. Ein ganz ähnliches Verfahren hat schon vor Jahren Becchi*) eingeführt; letzteres unterscheidet sich von ersterem dadurch, dass man das Öl direkt nimmt und somit die Arbeit der Fettsäureabscheidung spart. Wir versuchten beide Methoden neben einander und haben der Reaktion nach Milliau einen Vorzug nicht einräumen können. Um auch das Verhalten der aus anderen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren zu Silbernitrat kennen zu lernen, behandelten wir sie nach der Milliauschen Angabe und erhielten nebenstehende Reaktionen.

Es ist hiernach nicht mit absoluter Gewissheit Baumwollsamönl als Fälschungsmittel anzusprechen; denn geringe Prozentsätze davon geben, wie wir uns überzeugten, dieselben Reaktionen wie hohe Zusätze von Oleum Helianthi, Rapae und Sesami. Übrigens ist es nicht möglich, wie Milliau behauptet, selbst noch 1 % Baumwollsamönl im Olivenöl auf diese Weise festzustellen. Die Hirschsohn'sche Goldchloridreaktion, welche einen Mindernachweis von 10 % Baumwollsamönl liefert, verdient unbedingt den Vorzug.

Mustern wir schliesslich auch die qualitativen Prüfungen durch, so bleibt wenig Brauchbares übrig und zwar die Elaïdinprobe, die Hirschsohn'sche Reaktion auf Baumwollsamönl und höchstens noch die Salzer'sche Prüfung auf Paraffinöl.

Die Öluntersuchung hat im letzten Jahre geringe Fortschritte gemacht; wir haben aber den Stillstand dazu benutzt, möglichst viel Zahlenmaterial zu sammeln, und wünschen dem Jahre 1889 auch auf diesem Feld recht reiche Früchte.

*) Helfenb. Annalen. 1886. S. 38.

Paraffinum liquidum et solidum.

Die von Rullmann, Fresenius und weiterhin auch von uns*) gemachte Beobachtung, dass die Forderung der Ph. Germ. II hinsichtlich des Verhaltens von Paraffin. liquid. gegen Natrium und gegen Schwefelsäure höher ist, als die im Handel zu erlangenden Präparate zu erfüllen vermögen, ist späterhin von Anderen bestätigt worden und wohl die Ursache zu dem Vorschlage der Pharm. Comm. d. deutsch. Apoth. Ver. gewesen, die Natriumprobe gänzlich fallen zu lassen und die Schwefelsäureprobe so zu fassen, dass das Erhitzen gleicher Volumina Paraff. liq. und Schwefelsäure im Wasserbade unter öfterem Durchschütteln innerhalb 15 Minuten keine Färbung des Paraffins und nur eine geringe Bräunung der Schwefelsäure hervorrufen darf.

Spec. Gew. der Schwefel- säure	Paraffin. liquid. I		Paraffin. liquid. II	
	5 Minuten langes Schütteln bei	15 Minuten langes Erhitzen im	5 Minuten langes Schütteln bei	15 Minuten langes Erhitzen im
	gewöhnlicher Temperatur	Wasserbade	gewöhnlicher Temperatur	Wasserbade
1,840	Schwefelsäure: weingelb. Paraffin: kaum gefärbt.	Schwefelsäure: braungelb. Paraffin: schwach bräunl.	Schwefelsäure: dunkel weingelb. Paraffin: schwach gelblich	Schwefelsäure: schwarzbraun. Paraffin: schwach bräunl.
1,839	Schwefelsäure: weingelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: gelb. Paraffin: schwach bräunl.	Schwefelsäure: weingelb. Paraffin: schwach gelblich	Schwefelsäure: braun. Paraffin: schwach bräunl.
1,838	Schwefelsäure: schwach gelb Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: schwach gelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: weingelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: gelbbraun. Paraffin: farblos.
1,837	Schwefelsäure: kaum gelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: schwach gelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: schw. weingelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: bräunlich gelb. Paraffin: farblos.
1,836	Schwefelsäure und Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: sehr schw. gelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: schw. weingelb. Paraffin: farblos.	Schwefelsäure: gelb. Paraffin: farblos.

*) Pharm. Ztg. 1882. Nr. 101.

Die meisten der im Laufe des vergangenen Jahres von uns untersuchten Paraffinölmuster genügten einer solchen Anforderung, einige mussten zurückgewiesen werden. Im Laufe dieser Untersuchungen haben wir eine interessante Beobachtung gemacht, deren unmittelbare Veranlassung der Umstand war, dass das Muster eines Paraffinöles nicht mit der nachfolgenden Sendung in seinem Verhalten gegen Schwefelsäure übereinstimmte. Wir fanden nämlich, dass die Empfindlichkeit der Verunreinigungen des Paraffinöles gegen Schwefelsäure verschieden ist je nach der Konzentration der Schwefelsäure auch im Rahmen der von der Pharm. Germ. II für Acidum sulfuricum gestatteten geringen Schwankungen von 1,836—1,840 im spez. Gew. Wir haben unsere Versuche, deren Ergebnisse nebenstehende Zusammenstellung zeigt, um Täuschungen zu vermeiden, stets doppelt ausgeführt unter sorgfältigem Abhalten von Staub und nach vorausgegangenem Ausspülen der Gläser mit heisser Schwefelsäure.

Es geht aus Vorstehendem hervor, dass ein und dasselbe Paraffinöl sowohl ein vorschriftsmässiges, als auch ein völlig ungenügendes Verhalten gegen Schwefelsäure zeigen kann, je nachdem die Dichte der letzteren innerhalb der von der Pharm. Germ. II erlaubten Grenzen schwankt; der Einfluss des spez. Gew. ist sogar ein derartiger, dass man nicht einmal die stärkste und die schwächste Säure zu nehmen braucht, um so verschiedene Prüfungsergebnisse zu erzielen, denn letztere sind bereits vorhanden bei den Säuren vom Volumengewicht 1,840 und 1,838. Nach unserer Ansicht genügt es, für die Prüfung eine Säure vom mittleren spez. Gew., also 1,838, zu benutzen.

Paraffinum solidum verhält sich ähnlich, doch kommt dasselbe im Handel viel reiner vor, als Paraff. liquidum.

Pulpa Tamarindorum.

Die Untersuchungen des vergangenen Jahres ergaben an Werten:

In 100 Teilen:

Pulpa	Wasser	Säure	Zucker	Cellulose
depurata	39,16	10,50	40,00	3,55
	34,45	10,80	38,40	4,10
	41,60	10,50	35,70	4,00
	40,10	10,50	37,00	3,75
	35,40	10,10	37,60	3,75
	34,10	10,50	38,40	3,65
depurata	30,50	13,10	40,00	4,50
concentrata	26,80	13,10	45,40	5,00
2:1 Wasser	32,30	13,10	39,20	4,20
cruda	—	13,12	21,55	Extract: 56,45
		11,20	19,50	45,15

Folgende Zusammenstellung zeigt die erzielten höchsten und niedrigsten Zahlen der beiden letzten Jahre:

In 100 Teilen:

Jahr	Pulpa	Wasser	Säure	Zucker	Cellulose
1887	depurata	39,50—45,26	9,75—10,50	33,3—38,3	3,32—3,50
1888	„	34,10—41,60	10,10—10,80	35,7—40,0	3,65—4,00
1887	dep. concentr.	22,70—26,60	11,25—13,50	41,60—47,60	4,27—5,70
1888	„ „	26,80—32,30	13,10	39,20—45,40	4,20—5,00
1887—1888	cruda	—	11,20—13,12	19,5—23,8	Extract: 45,15—56,45

Pulveres.

Wir sind im verflossenen Jahre, angeregt durch die Abhandlung von Vulpius „Über den Feuchtigkeitsgehalt vegetabilischer Pulver“,*) zum ersten Male einer Untersuchung der von uns hergestellten Pulver näher getreten, in der Hoffnung dadurch Zahlen zu gewinnen, welche im Laufe der Zeit vielleicht einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Frage der Wertschätzung der käuflichen Pulver liefern können.

Die Herstellung von Pulvern, welche den heutigen hohen Anforderungen an Feinheit entsprechen, ist eine jener Arbeiten, welcher die in den meisten Apotheken vorhandenen Einrichtungen nicht gewachsen sind. Dass diese Ansicht sich langsam aber stetig Bahn bricht, beweist der jährlich wachsende Bezug der pharmaceutischen Pulver, und nur dem Umstande, dass die deutsche Pharmakopoë entgegen der der Vereinigten Staaten die Beschaffenheit der Pulver nicht behandelt und nicht einen bestimmten Feinheitsgrad durch Vorschreiben der Maschenzahl für die Siebe verlangt, ist es zu danken, dass sich unter der Bezeichnung „subtilis“ Pulver in vielen Apotheken finden, welche jenes Prädikat nicht entfernt verdienen, und zwar nicht obschon — sondern weil sie aus der Stosskammer der Apotheke hervorgegangen sind.

Dass die Beschaffenheit der bezogenen Pulver sehr häufig zu gerechten Bedenken Veranlassung giebt, wissen wir wohl, lässt doch ein einfacher Vergleich der für feine Pulver und für die unzerkleinerte Ware von vielen Handlungen angesetzten Preise eine andere Deutung nicht zu; unseren eigenen Standpunkt dieser und ähnlichen Fragen gegenüber glauben wir nicht besser ausdrücken zu können, als eben durch das Bestreben unsererseits, soweit es die Zeit unseres in erster Linie für die Fabrikation bestimmten analytischen und unseres Betriebslaboratoriums gestattet, dazu beizutragen, dass allmählich auch für diese Präparate zuverlässige Prüfungsverfahren geschaffen werden.

Wir haben von allen Pulvern den Aschengehalt, den Gehalt an Kaliumcarbonat in der Asche und den durch Trocknen bei 100—110° entstandenen Verlust, den wir als „Wasser“ aufzeichneten, bestimmt, hoffen aber in der Lage zu sein, im nächsten Jahre auch Untersuchungen über einzelne Bestandteile der Pulver bringen zu können. Die Wassergehaltsermittlung ist von uns stets sofort nach dem Pulvern der Drogen ausgeführt worden, Bestimmungen, welche nach vierwöchentlicher Aufbewahrung in wohlverschlossenen Gefässen vorgenommen wurden, ergaben, wie zu erwarten war, stets dasselbe Ergebniss. Es

*) Arch. Pharm. 1887. 1044.

ist nicht schwierig, die geringe Menge an Feuchtigkeit, welche die Pulver während der Zerkleinerung und während des Beutelns anziehen, durch nochmaliges Trocknen zu entfernen; wir neigen jedoch zu der Ansicht, dass das Austrocknen eines alkoholisierten Pulvers, welches infolge seiner feinen Zerteilung der Einwirkung der Luft gewiss mehr ausgesetzt ist, als die ganze Droge, besser unterbleibt und halten den durch das nochmalige Trocknen erzielten Gewinn gegenüber einem möglichen Verlust an wirksamer Substanz und an Aroma für zu unbedeutend, um so mehr, als ja die Werte, um die es sich handelt, nicht gross sind.

Folgende Zusammenstellung zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen:

In 100 Teilen:

Pulvis	Wasser	Asche	Kaliumcarbonat:	
			berechnet auf die Asche	berechnet auf die Substanz
Cantharid.	10,75	6,50	—	—
	9,05	6,05	—	—
	10,60	6,65	—	—
	7,90	6,65	—	—
	9,55	6,65	—	—
flor. Chrysanth.	8,80	7,25	19,03	1,38
	12,70	6,10	22,62	1,38
	9,40	7,40	13,92	1,03
fol. Sennae Alexandrin.	9,60	10,30	Spuren	
herb. Belladonn.	9,45	13,20	41,67	5,80
	12,25	11,15	18,57	2,07
herb. Conii	11,90	12,50	27,60	3,45
	11,70	13,50	16,59	2,24
herb. Digitalis	9,40	7,95	26,04	2,07
	10,45	7,40	37,30	2,76
	9,65	7,70	35,84	2,76
herb. Hyosciami	6,05	20,05	—	—
	6,85	19,05	25,35	4,83
herb. Meliloti	12,35	6,15	—	—
rad. Althaeae	9,95	4,80	7,08	0,34
rad. Iridis	8,75	3,35	—	—
rad. Rhei	4,45	13,40	—	—
	8,75	11,75	Spuren	
Secalis cornutā	6,45	5,80	—	—
	6,05	6,95	Spuren	
	8,20	5,16	Spuren	
	8,60	6,85	—	—

Sapones.

Die Anforderungen, welche die Pharm. Germ. II an die Neutralität der Sapo medicat. stellt, sind im allgemeinen gering, denn die Prüfung auf freies Alkali mit Quecksilberchlorid ist nicht scharf. Wir stellen unsere Seifen so neutral her, als es die Natur der Dinge erlaubt und bestimmen freies Alkali und freie Fettsäure, die in geringer Menge getrennt neben einander zu bestehen vermögen, wie wir im vorigen Jahre*) nachwiesen, nach unserem unter B beschriebenen Verfahren.

An der Hand des letzteren haben wir die Beobachtung gemacht, dass beim Ranzigwerden einer Seife der Gehalt an freiem Alkali zurückgeht, während derjenige an freier Fettsäure steigt; eine durch feuchtes Lagern verdorbene Sapo oleinicus von vorher normalem Gehalt an freiem Alkali und an freier Fettsäure enthielt sogar an letzterer 12,6 ‰, während von ersterem gar nichts mehr vorhanden war!

Neben freiem Alkali und freier Fettsäure kann eine Seife auch noch unverseiftes Fett enthalten; ein Verfahren, welches die Bestimmung des letzteren beim Verhandensein ganz geringer Mengen mit derselben Schärfe gestattete, welche unserer Methode zur Ermittlung der freien Fettsäure und des freien Alkalis zu eigen ist, haben wir leider bis jetzt nicht auffinden können. Äther und Chloroform lösen beträchtliche Mengen von Seife, Petroleumäther nur wenig, aber genug, um ihn zu fraglichem Zwecke untauglich erscheinen zu lassen. Dagegen eignet sich der Petroleumäther dazu, um grössere Mengen unverseiften Fettes aus der Seife oder deren Lösung in Spirit. dilut. auszuschütteln; freilich würde dann bereits der Umstand, dass eine solche Seife in Wasser trübe löslich ist, genügenden Anhaltspunkt ergeben.

*) Helfenb. Annalen. 1887. S. 90.

Die folgenden Zahlen veranschaulichen die Ergebnisse der vorjährigen Untersuchungen:

S a p o	Freies Alkali in Prozenten	Freie Fettsäure als Ölsäure berechnet in Prozenten
kalinus Ph. Germ. II	$\left. \begin{array}{l} 0,45 \\ 0,89 \\ 0,89 \\ 0,67 \end{array} \right\} = 0,45-0,89$	$\left. \begin{array}{l} - \\ 0,56 \\ 0,28 \\ 0,56 \end{array} \right\} = 0,28-0,56$
kalinus ad Spirit. saponatum	$\left. \begin{array}{l} 0,39 \\ 0,56 \\ 0,50 \\ 0,67 \\ 0,50 \\ 0,28 \\ 0,22 \\ 0,33 \\ 0,39 \\ 0,95 \\ 0,44 \end{array} \right\} = 0,22-0,95$	$\left. \begin{array}{l} 1,40 \\ 0,42 \\ 0,42 \\ 0,56 \\ - \\ 1,12 \\ 1,20 \\ 1,40 \\ 0,28 \\ 0,14 \\ 1,10 \end{array} \right\} = 0,14-1,40$
medicatus	$\left. \begin{array}{l} 0,33 \\ 0,39 \\ 0,20 \\ 0,33 \\ 0,22 \\ 0,39 \\ 0,33 \\ 0,39 \\ 0,33 \\ 0,44 \\ 0,44 \\ 0,67 \\ 0,22 \\ 0,44 \end{array} \right\} = 0,22-0,67$	$\left. \begin{array}{l} - \\ 1,12 \\ 1,40 \\ 0,84 \\ 1,10 \\ 1,40 \\ 1,10 \\ 0,56 \\ 0,84 \\ 1,10 \\ 0,84 \\ 0,78 \\ 0,84 \\ 1,20 \end{array} \right\} = 0,56-1,40$
oleinicus	$\left. \begin{array}{l} 0,50 \\ 0,67 \\ 0,39 \\ 0,33 \\ 0,28 \\ 0,22 \end{array} \right\} = 0,22-0,67$	$\left. \begin{array}{l} 1,90 \\ 1,60 \\ 1,40 \\ 1,90 \\ 1,90 \\ 1,60 \end{array} \right\} = 1,40-1,90$
stearinicus	$\left. \begin{array}{l} 0,56 \\ 0,33 \\ 0,73 \\ 0,50 \\ 0,44 \\ 0,44 \\ 0,56 \\ 0,50 \\ 0,33 \\ 0,56 \end{array} \right\} = 0,33-0,73$	$\left. \begin{array}{l} - \\ 1,10 \\ 0,28 \\ 0,70 \\ 0,84 \\ 1,69 \\ 0,84 \\ 0,84 \\ 1,69 \\ 0,84 \end{array} \right\} = 0,28-1,69$

Sebum.

Bei dem often Auslassen von Talg hier (wöchentlich 2- bis 3 mal) würde es zwecklos sein, jeden einzelnen Posten einer Untersuchung zu unterwerfen, nachdem auf den Einkauf eines vorzüglichen Rohthalgs alle Sorgfalt verwendet wird. Wir trafen deshalb auch im vergangenen Jahre Auswahl und prüften nur 5 Proben Rinds- und 34 Proben Hammeltalg. Zu Ende des Jahres führten wir die Bestimmung des spez. Gew. bei 90 ° C. ein und wandten sie von da ab auch auf Talg an:

Umstehend die Ergebnisse unserer Prüfungen:

Der Talg vom Reh wurde der Seltenheit wegen untersucht. Er unterscheidet sich nur wenig von Rinds- oder Hammeltalg und hat, was hervorgehoben zu werden verdient, eine sehr niedere Säurezahl; er wurde übrigens aussergewöhnlich schnell ranzig.

Um Durchschnittswerte zu gewinnen, erlauben wir uns, die im Laufe von 3 Jahren aus 194 Talg-Analysen (die Jodzahlen stammen von einigen 50 Bestimmungen) gewonnenen niedersten und höchsten Werte vorzulegen. Die Ziffern dürften um so mehr Wert besitzen, weil sie sofort nach dem Auslassen des Talges festgestellt wurden, somit normalen Talg repräsentieren.

	Spez. Gew. bei 15°:	Schmelzpunkt:	Säurezahl:	Jodzahl:
Rindstalg	0,930—0,952	47,0—48,5°	0,39—1,23	35,6—38,0
Hammeltalg	0,937—0,964	47,0—50,5°	0,8—1,90	31,3—38,3

Wir glauben uns berechtigt, die Zahl der Talguntersuchungen in der Folge verringern zu dürfen, nachdem wir das, was wir in einem grösseren Zahlenmaterial anstrebten, erreicht haben.

Sebum	Spez. Gew. bei 15 ° C.	Spez. Gew. bei 90 ° C.	Schmelz- punkt	Säurezahl	Jodzahl
bovinum	0,952	—	47 °	1,1	37,0
	0,942	—	47 °	1,1	37,5
	0,947	—	47 °	1,1	37,0
	0,930	—	47 °	1,1	35,6
	0,945	0,894	47 °	1,1	37,3
ovile	0,961	—	48 °	1,4	37,4
	0,964	—	49 °	1,1	36,4
	0,955	—	49 °	0,8	34,9
	0,955	—	49 °	1,1	35,0
	0,956	—	49 °	0,8	36,9
	0,955	—	49 °	1,1	35,8
	0,960	—	49 °	1,1	34,7
	0,958	—	49 °	1,1	36,0
	0,957	—	49 °	1,1	34,9
	0,950	—	49 °	1,1	36,0
	0,954	—	49 °	1,1	35,1
	0,961	—	48 °	1,1	36,0
	0,962	—	49 °	1,1	36,5
	0,934	—	48,5 °	1,0	36,0
	0,952	—	48 °	1,4	37,0
	0,951	—	49 °	1,1	37,2
	0,950	—	49 °	1,1	36,5
	0,946	—	49 °	1,4	35,4
	0,943	—	49 °	1,7	35,8
	0,947	—	48 °	1,1	34,8
	0,948	—	47 °	1,1	34,3
	0,953	—	48 °	1,1	37,0
	0,950	—	48 °	1,1	36,5
	0,955	—	49 °	0,8	35,7
	0,956	—	49 °	0,8	35,0
	0,959	—	49 °	1,1	35,6
	0,956	—	49 °	1,1	35,0
0,958	—	49 °	1,1	35,7	
0,952	0,894	48,5 °	1,1	36,1	
0,954	—	48 °	1,6	36,6	
0,958	0,894	48 °	0,8	36,7	
0,956	0,895	48 °	0,8	37,3	
0,952	0,895	48 °	1,1	36,9	
0,950	0,896	48 °	1,4	35,3	
vom Reh	0,957	0,895	47 °	0,56	32,3

Tincturae.

Bei den auch im letzten Jahr zahlreich zur Untersuchung gelangten Tinkturen verfahren wir wie früher; wir stellten das spez. Gew., den Trockenrückstand, die Asche, den Säuregehalt und in einzelnen Fällen den Gehalt an Alkaloid fest. Unter der aufgeführten „Säurezahl“ verstehen wir den Verbrauch von x mg KHO auf 10,0 g Tinktur, nachdem wir letztere mit 100 ccm Wasser verdünnten. Bei Kontrollversuchen ist es notwendig, dieses Verfahren einzuhalten, weil ein anderer Verdünnungsmodus das Erkennen der Endreaktion erschwert und zu anderen Zahlen führen kann. Es macht sich dies ganz besonders bei den Benzoätinkturen fühlbar.

Während wir früher den Spiritus dilutus von Fall zu Fall durch Zusammenwiegen von 7 Spiritus mit 3 Wasser herstellten liessen, machen wir die Mischung seit einem Jahre in grösseren Mengen in Vorrat und stellen genau auf ein spez. Gew. von 0,895 ein. Den unverdünnten Spiritus stimmen wir genau auf ein spez. Gew. von 0,832 ab. Auf diese Weise sind wir sicher, für alle Tinkturen die gleichen Bedingungen zu schaffen.

Umstehend erlauben wir uns, die gewonnenen Werte vorzulegen:

Die Zahlen stimmen mit den früher gefundenen gut überein, so dass wir auch hier den Augenblick, Normalzahlen aufstellen zu dürfen, für gekommen glauben. Wir selbst halten uns dazu nicht für berufen; aber wir glauben einen Beitrag dazu zu liefern dadurch, dass wir in folgender Aufstellung die innerhalb dreier Jahre gefundenen niedersten und höchsten Werte vorzulegen uns gestatten.

Die mitunter erheblichen Schwankungen glauben wir nach den mit Acetum Scillae gemachten Erfahrungen auf einen Weingeistverlust, entstanden beim Auspressen und Filtrieren, zurückführen zu dürfen. Wir werden in nächster Zeit diesem Punkt unsere Aufmerksamkeit schenken und später darüber zu berichten uns gestatten.

Die Säurezahlen scheinen zu einer Hoffnung nicht zu berechtigen, doch wollen wir sie noch eine Zeit lang feststellen.

Trockenrückstand und Asche zu bestimmen, scheint uns dagegen neben dem spez. Gewicht unerlässlich, um den Wert einer Tinktur zu bemessen.

Werte aus dem Jahre 1888:

Tinctura	Spez. Gew.	% Trocken-Rückstand	% Asche	Säurezahl	% Alkaloid
Absinthii	0,903	2,69	0,62	25,2	—
	0,905	3,01	0,41	22,4	—
Aconiti	0,909	3,12	0,05	8,4	—
Aloës	0,893	15,80	0,06	—	—
	0,884	12,41	0,06	—	—
Aloës comp.	0,906	3,63	0,05	—	—
	0,918	5,41	0,16	—	—
amara	0,919	5,83	0,11	28,0	—
	0,904	1,53	0,14	—	—
Arnicae	0,898	1,50	0,10	11,2	—
	0,902	1,70	0,19	19,6	—
	0,900	1,73	0,16	19,6	—
Arnicae duplex	0,914	3,12	0,25	—	—
	0,903	2,70	0,27	33,6	—
aromatica	0,902	1,94	0,16	19,6	—
Asae foetidae	0,866	8,07	0,01	22,4	—
Aurantii	0,917	7,05	0,15	28,0	—
Benzoës Sumatra	0,872	13,11	0,01	78,4	—
Calami	0,913	3,77	0,11	5,4	—
Cannabis	0,841	4,82	0,03	—	—
Cantharidum	0,828	1,98	0,06	16,8	—
Capsici	0,840	1,06	0,05	16,8	—
Catechu	0,934	9,92	0,14	—	—
Chinae	0,912	4,23	0,09	26,0	—
	0,910	5,23	0,08	—	—
„ comp.	0,913	5,51	0,08	—	—
Cinnamomi	0,905	2,20	0,05	—	—
Colchici	0,901	1,71	0,01	5,6	—
Colocyntidis	0,888	1,04	0,01	4,9	—
Digitalis	0,905	3,24	0,23	16,8	—
„ aetherea	0,815	1,73	0,04	11,2	—
Gentianae	0,917	6,52	0,06	16,8	—
Ipecacuanhae	0,903	1,48	0,05	—	—
Lobeliae	0,898	1,73	0,16	11,2	—
	0,851	4,39	0,00	7,0	—
Myrrhae	0,846	5,49	0,00	16,8	—
	0,847	4,90	0,01	14,0	—
Opii benzoica	0,903	0,59	0,01	100,8	—
„ crocata	0,982	6,78	0,30	—	1,21
„ simplex	0,978	5,81	0,21	—	1,51
	0,978	5,71	0,19	—	1,38
Pimpinellae	0,910	2,79	0,08	5,6	—
	0,907	3,46	0,12	14,0	—
Pini comp.	0,906	3,63	0,08	30,8	—
	0,908	4,14	0,11	—	—
Ratanhiae	0,921	6,01	0,04	—	—
Rhei aquosa	1,017	5,12	1,19	—	—
	1,060	21,19	0,53	30,8	—
„ vinosa	1,053	18,88	0,52	32,0	—
Strychni	0,899	1,54	0,03	14,0	0,28
	0,912	4,90	0,15	14,0	—
Valerianae	0,915	4,82	0,16	14,0	—
	0,815	1,64	0,00	11,2	—
„ aetherea	0,817	1,66	0,01	10,0	—
Zingiberis	0,899	1,25	0,17	5,6	—

Niederste und höchste Werte der 3 letzten Jahre:

Tinctura	Spez. Gew.	% Trockenrückstand	% Asche	Säurezahl	% Alkaloid
Absinthii	0,903—0,908	2,50—3,28	0,33—0,62	22,4—25,2	—
Aconiti	0,907—0,910	2,20—3,12	0,05—0,10	8,4—14,0	—
Aloës	0,884—0,894	12,41—15,87	0,06—0,10	—	—
„ comp.	0,906—0,912	3,57—3,80	0,04—0,05	—	—
amara	0,917—0,919	4,99—5,83	0,11—0,16	16,8—28,0	—
Arnicae	0,898—0,910	1,10—1,73	0,10—0,19	12,2—19,6	—
„ duplex	0,903—0,919	2,70—3,34	0,25—0,29	22,4—33,6	—
aromatica	0,902—0,906	1,82—2,15	0,09—0,16	14,0—19,6	—
Asae foetidae	0,855—0,870	8,07—10,32	0,01—0,02	22,4—42,0	—
Aurantii	0,917—0,928	5,40—7,25	0,15—0,22	22,4—28,0	—
Benzoës Siam	0,883—0,885	15,94—16,93	0,00—0,02	154,0—184,8	—
„ Sumatra	0,872—0,883	12,50—15,66	0,01—0,04	78,4—98,0	—
Calami	0,910—0,917	3,77—5,51	0,11—0,16	5,6—11,2	—
Cannabis	0,840—0,841	4,45—4,82	0,03—0,04	—	—
Cantharidum	0,828—0,841	1,98—2,46	0,03—0,06	16,8—28,0	—
Capsici	0,837—0,842	1,06—1,46	0,04—0,05	8,4—16,8	—
Catechu	0,934—0,938	9,5—10,05	0,07—0,14	—	—
Chinae	0,911—0,918	3,97—4,90	0,04—0,09	26,0—28,0	—
„ comp.	0,910—0,920	4,60—6,36	0,07—0,14	—	—
Cinnamomi	0,903—0,911	1,90—2,23	0,03—0,05	—	—
Colchici	0,901—0,905	0,55—1,71	0,01—0,07	5,4—5,6	—
Colocynthis	0,838—0,847	0,93—1,60	0,01—0,03	2,8—4,9	—
Digitalis	0,905—0,910	2,90—3,24	0,23—0,26	14,4—16,8	—
„ aetherea	0,815	1,73	0,04	11,2	—
Gallarum	0,949—0,958	11,40—14,38	0,11—0,12	—	—
Gentianae	0,917—0,926	5,90—6,78	0,04—0,07	14,0—16,8	—
Ipecacuanhae	0,901—0,909	1,48—1,86	0,05—0,08	7,0—8,4	—
Lobeliae	0,898—0,905	1,50—1,91	0,16—0,17	7,0—11,2	—
Myrrhae	0,843—0,852	4,39—6,05	0,005—0,01	14,0—16,8	—
Opii benzoica	0,903	0,59	0,01	100,8	—
„ crocata	0,982—0,987	6,51—6,78	0,28—0,31	—	0,90—1,27
„ simplex	0,978—0,979	5,66—5,81	0,19—0,21	—	1,30—1,51
Pimpinellae	0,903—0,913	2,79—4,13	0,08—0,12	5,6—14,0	—
Pini comp.	0,906—0,910	3,63—4,16	0,08—0,11	28,0—30,8	—
Ratanhiae	0,912—0,921	3,96—6,01	0,04—0,05	—	—
Rhei vinosa	1,044—1,067	18,68—21,19	0,46—0,53	30,8—32,0	—
Scillae	0,945—0,951	13,26—14,25	0,09—0,11	3,8—4,2	—
Spilanth. comp.	0,913—0,916	4,35—4,54	0,87—0,92	20,0—22,4	—
Strychni	0,899—0,909	1,20—1,58	0,005—0,06	14,0	0,28—0,30
Valerianae	0,910—0,918	3,90—4,90	0,10—0,16	14,0—16,8	—
„ aetherea	0,815—0,822	1,55—2,22	0,00—0,02	10,0—14,0	—
Zingiberis	0,896—0,900	0,75—1,25	0,10—0,17	2,8—5,6	—

Unguentum Hydrargyri cinereum.

Gelegentlich einer grösseren Reihe von Versuchen, welche der Extinktion des Quecksilbers gewidmet waren*) und vor nunmehr 10 Jahren hier ausgeführt wurden, hatten wir uns, um Vergleiche anstellen zu können, graue Salbe aus verschiedenen Quellen verschafft. Wir benutzten dabei die Gelegenheit, dieselben ausser auf den Feinheitsgrad der Verreibung auch auf den Gehalt an Quecksilber zu untersuchen, und fanden denn, dass derselbe in verschiedenen Fällen nicht unerheblich hinter der Vorschrift der Pharmakopoë zurückblieb und in einem sogar nur 27 % betrug. Ausserdem zeigte sich bei den zu beanstandenden Sorten, dass das verwendete Fett von einer mehr als zweifelhaften Güte war und dass der Preis mit der Verringerung der Qualität ziemlich gleichmässig Schritt hielt, also das schlechteste Präparat auch am wenigsten kostete. Da wir den Artikel selbst herstellen, konnten wir damals nicht als öffentliche Ankläger auftreten, aber wir hatten, offen gestanden, den inneren Wunsch, dass diesem gewissenlosen Schwindel einmal ein Ende gemacht werden möchte. Die Hoffnungen, welche wir in dieser Beziehung auf die Pharm. Germ. II gesetzt hatten, wurden leider nicht erfüllt; denn nicht nur dass dieselbe kein Verfahren zur Bestimmung des Quecksilbers angab und damit den ziemlich schwunghaft betriebenen Handel mit der grauen Salbe unter Aufsicht stellte, bewegte sie sich sogar in ihrer Anforderung an den Extinktionsgrad in so bescheidenen Grenzen, dass sie nicht einmal Lupenprüfung vorschrieb.

Der Umstand, dass eine Neuauflage der Pharmakopoë in Sicht ist, veranlasste uns, unsere früheren Arbeiten wieder aufzunehmen und zu vervollständigen. Es ist uns hierbei gelungen, folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe auszuarbeiten und auf seine Brauchbarkeit wiederholt zu prüfen:

1,0 Unguenti Hydrargyri cinerei übergiesst man in einem kleinen tarierten Becherglas mit folgender Mischung:

60,0 Aetheris,
5,0 Spiritus,
6–8 gtt. Acidi hydrochlorici.

Man erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und lässt absitzen. Man giesst dann die Ätherflüssigkeit vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Hierauf trocknet man das Becherglas bei 30–40 ° C. und bestimmt das zurückbleibende Quecksilber durch Wägen.

*) Pharm. Centralh. 1880. Nr. 1 u. 2.

Das Verfahren wurde erst vor Kurzem entgiltig hier festgestellt und auf 6 verschiedene hiesige Fabrikate gleich nach Fertigstellung derselben angewendet. Die Resultate waren bei

Salbe von	$33\frac{1}{3}\%$ Hg:	50% Hg:
	$32,3\%$ Hg	$49,8\%$ Hg
	$32,6\%$ „ „	$49,6\%$ „ „
	$32,8\%$ „ „	$49,5\%$ „ „

Wir überzeugten uns noch, dass die des leichteren Abscheidens wegen zugesetzte Chlorwasserstoffsäure auf das feinverteilte Quecksilber keine lösende Einwirkung gehabt hatte, dampften ferner, um auch die Qualität des verwendeten Fettes zu kontrollieren, die Ätherlösung ab und erhielten hierbei einen völlig weissen Fettrückstand.

Wir gestatten uns, obiges Verfahren zur Anwendung zu empfehlen.

D. Nachtrag.*)

Ferrum albuminatum solubile.**)

Die bis jetzt im Handel unter der Bezeichnung Ferrum albuminatum vorkommenden, wie auch die nach den in der Litteratur sich befindenden Angaben gewonnenen, trockenen Präparate sind, wie wir uns zu überzeugen mehrfach Gelegenheit hatten, ausserordentlich verschieden in ihrer Zusammensetzung und besonders in ihrem Verhalten zu verdünnten Laugen. Während sich einige teilweise darin lösen, sind andere ganz unlöslich und damit nicht geeignet, zur Herstellung eines Liquor Ferri albuminati als Grundlage zu dienen; diese Löslichkeit muss jedoch von einem Ferrum albuminatum unter allen Umständen gefordert werden, nachdem sich die Form des Liquors einen dauernden Platz in der Therapie errungen hat. Wir selbst waren diesem Ziele ein bedeutendes Stück näher gerückt, seitdem wir mit Verwendung des Ferrioxchlorids die Bereitung des Eisenalbuminatliquors in neue, und zwar sichere Bahnen geleitet hatten und seitdem wir vor Allem durch Aufstellung der Vorschrift zu einem klaren Eisenalbuminatliquor den Weg, auf welchem eine Lösung der Verbindung rein erhalten werden kann, vorgezeichnet hatten.

Schon früher wiesen wir darauf hin, dass verschiedene Verhältnisse von Eisenoxyd und Albumin auch verschiedenes Verhalten bedingten; ist ein solches Studium zwar insofern undankbar, als es nicht die Abwechselung und Anregung bietet, welche das Forschen auf anderem

*) Wir fügen die während des Druckes des Annalen erschienene Arbeit über Ferrialbuminat hier an.

***) Pharm. Centralh. 1889, 12, 185.

Gebiete mit sich führt, so bringt es dafür eine reichliche Menge von Erfahrungen, die zuletzt doch zu einem gewissen Erfolge kommen lassen, wie wir ihn heute zu verzeichnen haben. So ist es uns denn auch gelungen, mit Zugrundelegung des im vorigen Jahre*) veröffentlichten Verfahrens ein Ferrialbuminat, d. h. einen Niederschlag zu gewinnen, welcher nach dem Auspressen unter hydraulischem Druck und nach raschem Austrocknen im Vacuum bei einer Höchsttemperatur von 22° die gewünschten Eigenschaften besitzt. Das Präparat, fein gepulvert, löst sich in stark verdünnter Natronlauge klar auf und eignet sich infolgedessen zur Bereitung des Liquor Ferri albuminati ganz vorzüglich.

Das trockene Ferrialbuminat stellt ein ockerfarbenes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt, dar. Es reagiert weder auf blaues noch auf rotes Lackmuspapier; 1 g mit 40 g Wasser in einer Reibschale angerieben löst sich nach Zusatz von 0,4 Natronlauge mit granatroter Farbe klar auf. Es enthält ungefähr 20% Fe und kommt damit dem Ideal einer konstanten, durch überschüssiges Albumin nicht verunreinigten Verbindung des Eisens mit Albumin noch näher, als der erwähnte Eisenalbuminatliquor.

Das neue Präparat wird sicher Anklang finden, da es den Apotheker unabhängig macht von all' den kleinen Zufällen, denen der Liquor Ferri alb. ausgesetzt ist, einerseits, wenn bei der Selbstbereitung desselben nicht alle Vorsichtsmassregeln peinlich inne gehalten werden, andererseits, wenn beim Bezug die Witterungsverhältnisse — strenge Kälte oder grosse Hitze — ungünstig sind.

Die Vorschrift zur Bereitung des Liquor lautet folgendermassen:

20,0 Ferri albuminati solubilis

reibt man in einem Porzellanmörser mit Wasser an, spült in eine Flasche und verdünnt soweit, dass die Gesamtmenge des zugesetzten Wassers

780,0

beträgt. Man setzt nun

8,0 Liquoris Natri caustici (1,160 sp. G.)

zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung und fügt zuletzt hinzu

100,0 Spiritus,

100,0 „ Cognac,

1,5 Tinctura Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici.

Statt der drei genannten Tinkturen kann man auch die von der Pharmakopö-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins empfohlene Aromatisierung, nämlich mit 250,0 Aq. Cinnamomi, die obigen 780,0 abzuziehen sind, vornehmen.

Der so gewonnene Liquor ist von dunkelgranatroter Farbe, schön klar und enthält 0,4% Fe. Seine übrigen Eigenschaften sind die schon früher von uns beschriebenen.

*) Pharm. Centralh. 1888, Nr. 30.