

Helfenberger Annalen

1889.

Herausgegeben

von der

Chemischen Fabrik
EUGEN DIETERICH

in

Helfenberg

bei Dresden.



YQa.69/1889

BERLIN.

Verlag von Julius Springer.

1890.

Hellendorfer Annalen

1889

Chemischen Fabrik

EUGEN DIETRICH

Hellendorf

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med. - Abt. -
DUSSELDORF
2149-V

Inhalts-Verzeichnis.

A.	Seite
G. Barthel's Spiritusbrenner zum Ersatz des Bunsenbrenners.	7
G. Barthel's neuer Benzinbrenner zum Ersatz des Gasgebläses	9
 B. Untersuchungs-Ergebnisse	
Acetum Scillae	11
Acidum oleïnicum	12
Acidum tartaricum	12
Adeps suillus	13
Adeps benzoinatus	17
Balsame, Harze, Gummiharze	18
Cantharidin	19
Cera alba et flava	21
Charta exploratoria	22
Charta sinapisata	23
Extracta	24
Gewinnung von ätherischen Ölen als Nebenprodukt	28
Extractum Gentianae	41
Extractum Graminis	41
Extractum Malti	42
Extracta fluida	49
Extracta solida	52
Extractum Senegae solidum	52
Ferrum	52
Indifferente Eisenoxydverbindungen	52
Drei neue sogenannte indifferente Eisenoxydverbindungen	52
Ferrum albuminatum c. Natrio citrico	56
Ferrum peptonatum c. Natrio citrico	58
Ferrum dialysatum c. Natrio citrico	60
Die Herstellung des Ferralbuminatliquors aus trockenen Präparaten	62
Das Dialysieren sogenannter indifferenter Eisenoxydverbindungen	65
Alkalifreier Eisenzucker	71. 78
Ferrum albuminatum	74

	Seite
Ferrum oxydatum saccharatum verum	78
Tinctura Ferri comp. Athenstaedt	80
Ferrum dextrinatum verum.	80
Ferrum dialysatum	81
Ferrum oxychloratum	82
Syrupus Ferri jodati	82
Fruchtzucker	83
Infusum Sennae compositum triplex	84
Lithargyrum	85
Mel	86
Morphin	87
Das Ausfällen des Narkotins aus wässerigen Opiumauszügen mit Ammoniak	87
Die neue Flückiger'sche Morphinbestimmung und ihre praktische Anwendung	90
Der Morphingehalt seltener Opiumsorten	99
Olea aetherea	100
Oleum Cacao	104
Oleum Olivarum	105
Pulpa Tamarindorum	106
Pulveres	107
Resina Jalapae	108
Sapones	109
Sebum	112
Tincturae	113
Unguenta	115
Über den Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung	115

Vorwort.

Wenn wir heute wiederum mit einer Auslese der im Laufe des Jahres hierselbst gemachten Beobachtungen und Untersuchungen an die Öffentlichkeit treten, so geschieht es in dem freudigen Bewusstsein, dass sich die Hoffnungen, unter denen wir seiner Zeit den ersten schüchternen Versuch zu diesen Veröffentlichungen unternahmen, erfüllt haben. Die Fachwelt hat unser Bestreben, das sich in den Laboratoriumsberichten der Fabrik ansammelnde, wissenschaftliche Material auch der Allgemeinheit zugänglich zu machen, mit Beifall begrüsst, die Kritik hat diese Berichte in wohlwollender, teilweise schmeichelhafter Weise aufgenommen, und die Wünsche um Zusendung der Helfenberger Annalen waren im Vorjahre so zahlreich, dass das uns hinsichtlich der Verteilung gesteckte Ziel weit überschritten wurde und wir die Nachfragenden auf den Buchhandel verweisen mussten.

Einen weiteren Beweis für die Schätzung dieser Berichte seitens der Fachwelt müssen wir darin erblicken, dass der Inhalt der Helfenberger Annalen auch mehrfach Veranlassung zu Pressfehden für uns wurde. Der Irrtum ist der Begleiter des Menschen, und nur aus verständiger Rede und Gegenrede erblüht die Wahrheit; wir gehören nicht zu denjenigen, die Widerspruch hassen, sondern hören gern auch den Gegner, wenn er sachlich schreibt und dem Anderen Gerechtigkeit widerfahren lässt. Wo aber Konkurrenzneid mit wissenschaftlichem Mantel verdeckt oder gekränktes

Selbstgefühl die Feder in die Hand drückt, werden wir immer das Feld räumen, da wir hier ein näheres Eingehen nicht für vereinbar mit unserer Würde halten!

Mehr wie der äussere Erfolg hat uns der Umstand mit Befriedigung erfüllt, dass unsere Ansicht über die Pflege galenisch-pharmaceutischer Präparate langsam aber deutlich an Boden gewinnt. „Stiefkinder pharmaceutischer Wertschätzung“ nannten wir die letzteren in den vorjährigen Annalen und in der That hat dieser Ausdruck seine volle Berechtigung! Heisst es nicht geradezu Heilmittel zweiter Klasse schaffen, wenn man auf der einen Seite mit den scharfsinnigsten Prüfungen einer Spur Arsen im Natriumphosphat oder einer winzigen Menge Chlornatrium im Natriumbicarbonat nachgeht, auf der anderen Seite jedoch Gummiharze mit 30—40⁰/₀ Sand und Schmutz gestattet oder narkotische Extrakte mit dem allerverschiedensten Alkaloidgehalt unter ein und dieselbe Maximaldosis bringt! Die Herstellung der meisten galenisch-pharmaceutischen Präparate geht langsam, aber sicher aus dem Apothekenlaboratorium in die Fabriken über; ersteres ist eben heutzutage nur in selteneren Fällen jenen Anforderungen gewachsen, welche der Apotheker selbst daran zu stellen sich gewöhnt hat, welche aber nur mit Hilfe maschineller Einrichtungen und im Grossbetriebe zu erfüllen sind. Es ergibt sich aus dieser Thatsache die Notwendigkeit, auch für diese Handelspräparate Untersuchungsverfahren zu schaffen, um den Apotheker in den Stand zu setzen, weniger nach Treu und Glauben und mehr nach seinen analytischen Befunden einzukaufen. Nach dieser Richtung hin ist in den letzten Jahren viel gearbeitet worden und zwar auch mit Erfolg; tritt doch in einer der jüngsten Nummern eines Fachblattes ein praktischer Apotheker, dem keine Parteilichkeit vorgeworfen werden kann, für den Bezug der Tinkturen ein unter ausdrücklichem Hinweis auf die Möglichkeit und Einfachheit einer Prüfung derselben — eine willkommene Anerkennung redlichen Strebens!

Mit Befriedigung haben wir auch die ersten Anfänge zu einer besseren Würdigung galenisch-pharmaceutischer Präparate bemerkt,

welche die neue Auflage der Pharm. Nederlandica enthält. Wohl ist das Gebotene noch unzureichend und vielfach mangelhaft, aber es muss doch der gute Wille, mit dem alten Schlendrian zu brechen, anerkannt werden; hoffen wir, dass auch das binnen kurzem zu erwartende Deutsche Arzneigesetzbuch sich solchen Forderungen nicht verschliesst!

Wie im letzten, so haben wir auch in diesem Jahre die neu erschienenen Arbeiten, soweit sie den von uns bearbeiteten Teil berühren, in den vorliegenden Blättern berücksichtigt und uns überall bemüht, auf Grund eigener Versuche über Wert und Unwert des Neuen ein Urteil zu gewinnen. Dass dadurch die Helfenberger Annalen zugleich gewisser Massen einen kritischen Jahresbericht über die ins eigene Fach schlagenden neuen Arbeiten enthalten, wird ihnen, wie wir hoffen, nicht zum Nachteile gereichen. Unternehmen wir diese Prüfungen auch in erster Linie zu eigener Umschau, so dürfte doch gewiss Vielen, denen Zeit und Gelegenheit fehlt, sich aus der Menge des neu Gebotenen das Brauchbare durch Versuche zu wählen, damit gedient sein.

Die in den vorjährigen Annalen abgebildete, von unserem Herrn G. Barthel entworfene Heiz- und Gebläselampe ist inzwischen vom Erfinder durch Anwendung eines anderen Prinzips und Änderung der Konstruktion dermassen vereinfacht und verbessert worden, dass wir es bei dem Interesse, welches zahlreichen brieflichen Anfragen nach zu schliessen dem Gegenstande entgegengebracht wird, nicht unterlassen zu dürfen glaubten, auch auf die Neukonstruktionen durch Abbildung und Beschreibung die Aufmerksamkeit weiterer Kreise zu lenken.

Die zum Teil schönen Ergebnisse unserer Arbeiten verdanken wir dem einmütigen Zusammenwirken aller hier beteiligten Kräfte, insonderheit Herrn Chemiker Gustav Barthel und Herrn Apotheker Dr. E. Bosetti. Wir freuen uns, die Hingebung genannter Herren an die gestellten Aufgaben gerade hier am Schlussstein einer nicht kleinen Jahresarbeit dankbar hervorheben zu dürfen.

Wir geben uns der Hoffnung hin, dass auch dieser Jahrgang der Helfenberger Annalen zum Ausbau pharmaceutischer Wissenschaft einen bescheidenen Teil beitragen werde und empfehlen ihn in diesem Sinne einer freundlichen Aufnahme.

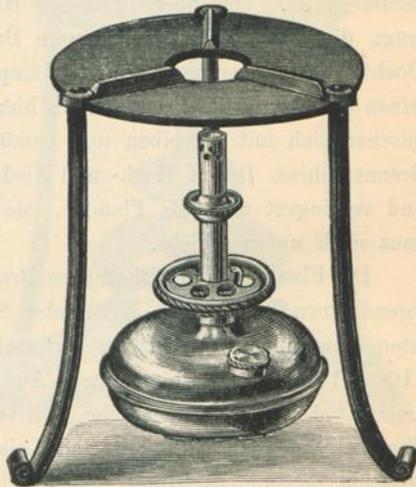
**Chemische Fabrik in Helfenberg bei Dresden,
Eugen Dieterich.**

A.

G. Barthel's Spiritusbrenner zum Ersatz des Bunsenbrenners.*)

(Zum Patent angemeldet.)

Trotz des offenbar vorhandenen Bedürfnisses nach einer Spirituslampe, welche die Einfachheit und Verwendungsfähigkeit des Bunsenbrenners besitzt, hat noch keine der zahlreich vorhandenen Konstruktionen die althergebrachte Berzeliuslampe mit ihren bekannten Nachteilen, unter denen Explosionsgefahr und Unhandlichkeit nicht die geringsten sind, bis jetzt verdrängen können. Die bislang in Frage kommenden Konstruktionen sind entweder bei einem unverhältnismässig grossen Brennmaterialaufwand nur zu ganz beschränkten Zwecken zu verwenden oder sie liefern Produkte unvollkommener Verbrennung und belästigen infolgedessen durch Entwicklung übelriechender Gase (Acetylen). Letzteres gilt besonders für alle diejenigen Brenner, welche Petroleum, Ligroin, Benzin u. s. w. zur Speisung benötigen, für sie ist auch schon die Art des Brennmaterials Grund zur Ab-



*) Zu beziehen mit dazu gehörigem Gestell zum Preise von 10 Mk., von G. Barthel in Niederpoyritz bei Dresden; auch ist die Helfenberger Fabrik zum Beipack bereit.

lehnung weiter Kreise, denn die Vorzüge des Spiritus vor allen anderen zu Koch- und Heizzwecken dienenden Flüssigkeiten sind so bedeutend, dass derselbe noch immer unter diesen einen bevorzugten Platz einnimmt.

Der neue Spiritusbrenner vermeidet die gerügten Übelstände vollständig. Im Äusseren dem Bunsenbrenner ähnlich (siehe vorstehende Abbildung), besteht er aus einem Spiritusbehälter und einem durch denselben hindurchgehenden, unten und oben offenen Brennerrohr.

Das letztere ist von einem zweiten Rohre umgeben, zwischen beiden liegt ein in den Behälter hinabreichender Docht und über dem äusseren Rohr ist eine verschiebbare Hülse, welche zum Regeln der Flammenhöhe dient, angebracht. Der Dochtraum ist mit dem inneren Teile des Brennerrohres durch eine feine Öffnung verbunden.

Will man den Brenner in Gang setzen, so giesst man auf eine kleine Rinne der verschiebbaren Hülse, nachdem man dieselbe nach oben, in den höchsten Stand, geschoben hat, etwas Spiritus und zündet denselben an. Der obere Teil der Hülse wird dadurch erhitzt, überträgt die Wärme auf das äussere Brennerrohr und dadurch auf den Docht, dieser entwickelt Spiritusdämpfe und letztere strömen aus der feinen Öffnung in das Brennerrohr; hier reissen sie Luft mit nach oben, mischen sich mit derselben und entzünden sich an der Mündung des Brennerrohres. Durch Hoch- und Niederschieben der Hülse vergrössert und verringert man die Flamme, sie erlischt, wenn man die Hülse ganz nach unten schiebt.

Die Flamme des Barthel'schen Brenners erscheint völlig blau, ohne irgend einen leuchtenden Kern oder Saum und ist von der entleuchteten Bunsenflamme nicht zu unterscheiden; ihre Temperatur beträgt 1100—1200°. Diese völlige Ausnutzung des Brennstoffes verursacht, dass der Barthel'sche Spiritusbrenner zugleich alle anderen Konstruktionen an Billigkeit und Leistungsfähigkeit übertrifft, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

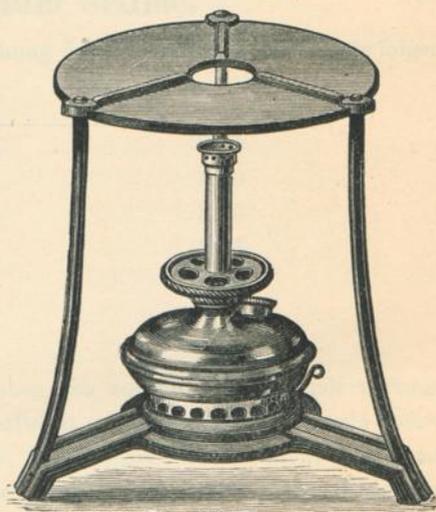
Um 1 Liter Wasser von 15° auf 100° zu erhitzen, braucht			
die Berzeliuslampe	16 Min.,	35 Gr. Brennmaterial	= 1,0 Pf.
der Rapidkocher	12 „	40 „ „	= 1,2 „
ein zweiflammiger Petroleumkocher	24 „	33 „ „	= 1,0 „
der Huf'sche Blaubrenner	22 „	16 „ „	= 1,3 „
der Barthel'sche Spiritusbrenner .	13 „	23 „ „	= 0,7 „

Wir können nach den in den hiesigen Fabriklaboratorien gesammelten Erfahrungen den Barthel'schen Spiritusbrenner nur als vorzüglichsten Ersatz

des Bunsenbrenners bezeichnen und halten ihn für Apotheken, chemische Laboratorien und Haushaltungen, die sich bisher mit anderen, unzureichenden Konstruktionen behelfen mussten, als ganz besonders geeignet.

G. Barthel's neuer Benzinbrenner zum Ersatz des Gasgebläses.*)

Wir brachten in den vorjährigen Annalen die Abbildung und Beschreibung einer von demselben Erfinder konstruierten Gebläselampe für Benzin, die zum Betriebe eines Gebläseapparates bedurfte. Durch weiter fortgesetzte Versuche ist es Herrn Barthel inzwischen gelungen, eine Lampe herzustellen, die bei gleicher Leistungsfähigkeit ohne Gebläseapparat betrieben wird. Das Prinzip, auf dem der neue Benzinbrenner beruht, ist genau dasselbe, wie das des Spiritusbrenners; von letzterem unterscheidet sich daher der Benzinbrenner nur durch geringe, dem Brennmaterial angepasste Konstruktionsänderungen.



Die Flamme dieses Brenners hat eine Temperatur von 1300⁰ bis 1400⁰, sie schmilzt Kupfer-, Silber- und Golddraht in wenigen Augenblicken und ermöglicht in kurzer Zeit Silicate ohne Zuhilfenahme des Hempel'schen Ofens aufzuschliessen.

0,2370 CaCO³, durch Fällen eines Kalksalzes mit Ammoniumoxalat und Erhitzen des getrockneten Niederschlags bis zur schwachen Rotglut erhalten, lieferten nach fünf

*) Zu beziehen mit dazu gehörigem Gestell zum Preise von 15 Mk., wie der vorhergehende Brenner.

Minuten langem Glühen mittelst des Barthel'schen Benzinbrenners

0,1320 CaO (berechnet 0,1327).

Da der Barthel'sche Benzinbrenner nicht nur als Gebläse-, sondern auch als Heizlampe zu verwenden ist, so besitzt er hierin einen wesentlichen Vorzug vor den gebräuchlichen Gebläseapparaten.

Wir können auch diesen Benzinbrenner als äusserst zweckentsprechend für Laboratorien, denen ein Glasegebläse mangelt, empfehlen.

Beiden Brennern gereicht noch zum besonderen Vorzug, dass jedes zum Verkauf gelangende Stück zuvor vom Erfinder durchgeprüft wird.



B.
Untersuchungs-Ergebnisse.
Acetum Scillae.

Die diesjährige Untersuchung des Meerzwiebelessigs lieferte folgende Zahlen:

Spez. Gew.	‰ Essigsäure.
1,024	5,10
1,023	5,10
1,023	5,10
1,023	5,01
1,023	5,10
1,023	4,96
1,021	5,10

Da die Mehrzahl der Proben den von der Pharmakopöe verlangten Essigsäuregehalt von 5,1 ‰ aufweist, so scheint dieselbe unsere früheren Ausführungen zu widerlegen, nach denen der Essigsäuregehalt meist unter dieser Zahl zu bleiben pflegt. Der Grund dieser Erscheinung liegt jedoch nur darin, dass die betreffenden Präparate absichtlich in der kalten Jahreszeit gepresst und im Kalten filtriert worden sind. Da diese Verhältnisse aber nicht die Regel, sondern die Ausnahme bilden, so können wir unsere frühere Ansicht von der Zweckmässigkeit, die Forderung des Essigsäuregehaltes auf 4,9—5,1 ‰ festzusetzen, nur aufrecht erhalten.

Acidum oleïnicum.

Die Titration der weingeistigen Ölsäurelösung mittelst spirituöser N. Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator ergab folgende Zahlen:

1.	98,70	0/0	Ölsäure
2.	98,70	„	„
3.	99,17	„	„
4.	94,00	„	„
5.	94,40	„	„
6.	94,40	„	„
7.	95,40	„	„
8.	98,70	„	„
9.	98,70	„	„
10.	98,70	„	„
11.	94,00	„	„
12.	95,40	„	„
13.	95,40	„	„
14.	95,40	„	„
15.	98,70	„	„
16.	98,70	„	„

Die Zahlen schwankten zwischen 94—99,17⁰/₀, waren demnach teilweise höher, als im Vorjahre.

Acidum tartaricum.

Wir thaten im vorigen Jahre eines Ozongeruchs Erwähnung, welchen Abt*) in einer Weinsäure wahrgenommen haben will; diese Bemerkung hat Herrn Apotheker Rozsnyay in Arad Veranlassung gegeben, uns eine von ihm gemachte interessante Beobachtung mit-

*) Pharm. Zeit. 1888. Nr. 66.

zuteilen, die vielleicht eine Erklärung für jene Angabe Abt's in sich schliesst.

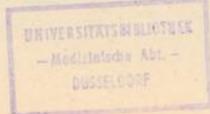
Herr Rozsnyay hat eine Sendung Weinsäure unter den Händen gehabt, welche einen eigentümlichen Geruch besass, den er aber als von salpetriger Säure herrührend erkannte, und von dem er annimmt, dass er von Abt mit Ozon verwechselt sei. In der fraglichen Weinsäure gelang es sowohl salpetrige Säure, als auch Natriumsalz nachzuweisen, so dass der Geruch einer Beimischung von Natriumnitrat entstammte. Eine Weinsäure, welche versuchsweise mit 5 0/0 Natriumnitrat gemischt und in ein Glas fest eingestampft wurde, zeigte nach 20 Tagen der Aufbewahrung denselben, mit der Zeit stärker werdenden Geruch nach salpetriger Säure.

Auf das Vorkommen von Natriumnitrat in der Weinsäure macht auch Hager im Handbuche der pharmaceutischen Praxis aufmerksam.

Die in diesem Jahre zur Untersuchung gelangten Muster von Weinsäure gaben keine Veranlassung zur Beanstandung. Wir wollen jedoch den Umstand erwähnen, dass mehrfach Mustersendungen von Weinsäure einen deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch besaßen; derselbe rührte von der Einwirkung der Säure auf das Ultramarinpapier her, mit dem die von den Fabrikanten benutzten Schachteln, um die darin befindliche Säure auf blauem Grund weisser erscheinen zu lassen, ausgeklebt waren.

Adeps suillus.

Die Untersuchung des gekauften, zu Pflastern verwendeten Schweinefettes gab keine Ursache zu Beanstandungen. Die Bestimmung des spez. Gewichtes geschah in diesem Jahre nur bei 90⁰, da die Ermittlung desselben bei 15⁰ nach der Hager'schen Schwimmprobe im Vorjahre und früher zu wenig befriedigenden Zahlen geführt hatte. Die Bestimmung des spez. Gewichtes bei 90⁰ hat sich bewährt, denn die Schwankungen der folgenden Reihe bewegen sich nur zwischen 0,894 und 0,897, so dass wir dies Bestimmungsverfahren auch für die Folge beibehalten werden.



Die gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

	Spez. Gew. bei 90°.	Schmelz- punkt.	Säure- zahl.	Jod- zahl.	
Aus Schmer selbst ausgelassen	1.	—	44°	2,8	51,9
	2.	0,894	44°	1,7	53,0
	3.	0,895	41°	1,7	54,9
	4.	0,894	42°	0,5	51,1
	5.	0,895	44°	1,7	53,0
	6.	0,895	44°	1,7	52,5
	7.	0,894	43°	0,8	50,9
	8.	0,896	43°	0,3	52,9
	9.	0,894	42°	0,4	51,0
	10.	0,894	42°	0,4	50,8
	11.	0,895	43°	0,5	54,5
	12.	0,895	43°	0,5	49,9
Eingekauft	13.	—	39°	1,1	59,4
	14.	—	38°	1,7	58,1
	15.	0,896	39°	1,7	57,8
	16.	0,896	39°	1,4	61,2
	17.	0,896	39°	1,4	60,5
	18.	0,897	38°	1,4	61,1
	19.	0,896	39°	1,7	61,8
	20.	0,895	40°	1,8	59,0
	21.	0,895	38°	2,8	59,2
	22.	0,894	38°	2,8	60,1
	23.	0,894	38°	1,7	63,8
	24.	0,897	38°	1,7	63,4
	25.	0,894	38°	1,7	62,6
	26.	0,896	38°	1,7	60,8
27.	0,897	39°	1,7	62,9	
28.	0,894	39°	1,7	60,1	
29.	0,895	39°	1,1	65,8	
30.	0,895	39°	1,1	63,8	
31.	0,895	39°	1,1	63,7	
32.	0,896	39°	1,1	62,0	
33.	0,895	39°	1,1	60,8	
34.	0,895	39°	1,1	60,7	

Wir berichteten im Vorjahre auf Grund einiger bei Speckfett erhaltenen Jodzahlen, dass letztere bei diesem etwas höher läge, als bei Schmerfett. Um nun zum richtigen Mittelwerte zu gelangen, haben wir im Laufe des vergangenen Jahres für eine ganze Reihe von selbst ausgelassenem Speckfett die Jodzahlen festgestellt. Nach den Ergebnissen können wir unsere frühere Annahme nicht aufrecht erhalten, denn die Zahlen bewegen sich in den Grenzen der Jodzahlen des käuflichen Schweinefettes.

Die nachstehenden Zahlen wurden von acht Mustern Speckfett erhalten; um zu erproben, ob vielleicht ein grösserer Jodüberschuss höhere Zahlen veranlassen könnte, wurden weiterhin zwei Analysen mit vermehrtem und dann noch einmal mit noch weiter erhöhtem Jodüberschuss wiederholt. Die Analysen 2 b und c und 6 b und c sind in dieser Weise zu verstehen. Die Jodzahlen betragen:

1.	55,5	5.	53,9
2.	a. 52,3	6.	a. 62,8
	b. 52,8		b. 64,2
	c. 50,8		c. 64,5
3.	52,1	7.	51,8
4.	53,5	8.	53,0.

Von neuen, das Schweinefett berührenden Untersuchungen erwähnen wir folgende:

Groeger*) macht darauf aufmerksam, dass bei der Bestimmung des Neutralfettes bez. der freien Fettsäuren zur vollständigen Verseifung von Fett ein geringer Überschuss von Alkali nicht genüge, vielmehr von letzterem so viel zugegen sein müsse, dass zum Zurücktitrieren bei 3 bis 5 Gramm Substanz mindestens etwa 5 ccm $\frac{1}{2}$ N. Säure notwendig sind. Wir haben die Beobachtung dieser Regel bis jetzt für selbstverständlich gehalten, da sie nicht nur hier, sondern überall da innegehalten werden muss, wo man eine tiefergreifende Einwirkung, z. B. bei der Jodaddition, beabsichtigt. Aus der Nichtbeachtung dieser Vorschrift erklärt sich vielleicht auch die Verschiedenheit, welche zwischen den Angaben von Allen einerseits und von Hübl und Benedikt andererseits über die Verseifungszahl von Schweinefett und Cocosöl obwaltet und auch von uns im Vorjahre Erwähnung fand.

Lebhaft erörtert wurde die Verfälschung des Schweinefettes mit Baumwollensamenöl, über deren Zunahme sich die Klagen vermehrten.

*) Pharm. Zeit. 1889. S. 160.

Was zunächst die qualitativen Reaktionen anbetrifft, so hat man endlich begonnen, die Bechi'sche Silbernitratprobe, von der wir bereits vor drei Jahren*) behaupten konnten, dass sie der Elaëdinprobe nachstehe, auf ihren wahren Wert zurückzuführen. Leone**) wendet statt der ursprünglichen, schwach sauren Silbernitratlösung solche mit 1 0/0 Silbernitrat und 1/2 0/0 Salpetersäure an, nach Pattinson***) ist die Prüfung sicher und zuverlässig, wenn eine alkoholische Silbernitratlösung zu einer ätherischen Lösung des Fettes gegeben wird. Ritsert†) kocht das Schweinefett mit dem gleichen Volumen einer zweiprozentigen alkoholischen Silbernitratlösung fünf bis acht Minuten, Wesson††) meint, dass die Färbung mit Silbernitrat die Gegenwart von Baumwollensamenöl nur dann anzeige, wenn metallisches Silber abgeschieden werde, da jedes reine käufliche Schmalz nach dem Alter und der Sorgfalt bei der Herstellung mehr oder weniger Färbung mit Silbernitrat gebe. Wesson bringt zugleich die wichtige Mitteilung, dass Baumwollensamenöl, welches erhitzt wurde, bis es ein bis zwei Minuten lang raucht, oder Baumwollensamenöl, durch welches mehrere Tage lang ein Luftstrom geleitet wurde, sein Reduktionsvermögen gegen Silbernitrat verloren habe.

Wir haben die obigen Angaben durchgeprüft und können als wichtigstes Ergebnis feststellen, dass die Beobachtung Wessons richtig ist; erhitztes Baumwollensamenöl ist unempfindlich gegen die Silbernitratprobe nach Bechi oder einer der vielen Abänderungen. Nicht anders geht es mit der sonst so vortrefflichen Hirschsohn'schen Goldchloridreaktion†††), die hier gleichfalls versagt. Nach Wilson soll 13 bis 16 Monate lang aufbewahrtes Baumwollensamenöl ebenfalls unempfindlich gegen Silbernitrat sein. Das Eintreten der Bechi'schen Silbernitratreaktion und der Hirschsohn'schen Goldchloridreaktion ist demnach zwar ein Zeichen des Vorhandenseins von Baumwollensamenöl oder mindestens ungehöriger Bestandteile, denn schleimige Substanzen und Gewebsteile, die ebenfalls Silbernitrat reduzieren, gehören nicht in ein zu medizinischem Gebrauche oder zum Genusse bestimmtes Schweine-

*) Helfenb. Annalen 1886. S. 39.

**) Pharm. Zeit. 1889. S. 594.

***) Chem. Zeit. 1889. Rep. Nr. 11. S. 87.

†) Pharm. Zeit. 1889. S. 73.

††) Chem. Zeit. Rep. Nr. 1. S. 6.

†††) Helfenb. Annalen 1888. S. 136.

fett, das Ausbleiben der Reaktionen ist jedoch kein Beweis für die Abwesenheit von Baumwollensamenöl.

Ein neues, auf die Bestandteile der fraglichen Fette sich stützendes Verfahren zur Erkennung und annähernd quantitativen Bestimmung des Baumwollensamenöls im Schweinefett ist von Muter und de Koningh*) angegeben. Nach demselben werden die Fettsäuren durch Fällen der Fettseife mit Bleiessig in die Bleiverbindung übergeführt; aus dem Gemisch der letzteren wird sodann das Bleioleat durch Äther gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Schliesslich wird die Jodzahl der freien Fettsäuren bestimmt, welche für die Ölsäure des Schweinefetts nach den Verfassern 93,66, für die des Baumwollensamenöls 136,69 beträgt.

Das Verfahren ist wesentlich umständlicher, als die direkte Bestimmung der Jodzahl; es würde jedoch auch gestatten, Baumwollensamenöl dann nachzuweisen, wenn gleichzeitig, um die Konsistenz zu erhöhen, Rindstearin zugesetzt worden ist. Da letzteres eine niedrige (23—28) Jodzahl hat, so kann eine geschickte Hand die Mischung wohl so gestalten, dass eine direkte Feststellung der Jodzahl keinen Aufschluss ergibt. Grössere Erfahrungen über diese Methode liegen noch nicht vor.

Adeps benzoïnatus.

Bezüglich der Darstellung des Benzoëfettes machte im vorigen Jahre Utescher**) den Vorschlag, das Präparat durch Auflösen von 1 T. sublimierter Benzoëssäure in 100 T. geschmolzenen Schweinefettes zu bereiten. Wir möchten zu dieser Herstellungsweise, die uns übrigens nicht unbekannt war, bemerken, dass der Benzoëssäurezusatz höher, zu 1,5 0/0 bemessen sein muss, wenn das Präparat eine haltbare Bleisalbe liefern soll.

Im Übrigen ziehen wir das durch Digestion des Fettes mit dem Harz bereitete Benzoëfett dem aus Benzoëssäure hergestellten vor, weil ersteres sich durch ein weit zarteres Aroma vor dem letzteren auszeichnet.

*) Chem. Zeitung 1890. S. 93.

**) Apoth. Zeitung 1889. S. 280.

Balsame, Harze, Gummiharze.

Die Veröffentlichung der Analysen dieser Produkte kann vorläufig nur den Zweck verfolgen, Material zu sammeln, da die Art der Prüfung selbst noch zu neu ist. Die Untersuchung der Gummiharze haben wir in diesem Jahre auf die Bestimmung der Asche und der in Spiritus löslichen Teile beschränkt, Prüfungen, welche im Verein mit der physikalischen Beschaffenheit der Harze genügende Anhaltspunkte zur Beurteilung geben. Mit der Kremel'schen Methode sind hierbei zu wenig übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Bei Kolophonium wurde noch das spez. Gewicht festgestellt.

Die gefundenen Zahlen sind folgende:

		$\frac{0}{0}$ in Alkohol lösliche Teile	$\frac{0}{0}$ Asche	$\frac{0}{0}$ Wasser	Säure- zahl	Ester- zahl	Ver- seifungs- zahl
Asa foetida cruda		26,90	43,70	—	—	—	—
Asa foetida depurata		60,00	1,60	—	—	—	—
Balsam. Copaiv. Mara- caïbo		—	—	—	94,3	6,5	100,8
Balsam. Peruvian.		—	—	—	61,8	159,6	221,4
Kolophonium	Spez. Gew.						
	1,080	—	—	—	157,0	—	—
	1,079	—	—	—	168,0	—	—
	1,076	—	—	—	172,0	—	—
	1,080	—	—	—	168,0	—	—
	1,079	—	—	—	163,0	—	—
	1,081	—	—	—	168,0	—	—
Styrax		76,80	—	19,85	60,8	133,0	193,8
liquidus		70,10	—	24,30	57,2	128,0	185,2
crudus		70,50	—	25,20	59,0	83,0	142,0
		75,70	—	20,20	74,6	118,0	192,8

Die für Styrax erhaltenen Zahlen schwanken in diesem Jahre nicht so bedeutend untereinander, wie im vorigen; die für Kolophon erhaltenen stimmen mit denen des Vorjahres gut überein.

Bezüglich des Kolophons erregte unser Interesse die Mitteilung*), dass die freie Säure in den gereinigten Mustern zunehme.

*) Pharm. Centralh. 1889. S. 153.

Da das Reinigen des Kolophons nur in einem Schmelzen desselben und Kolieren besteht, so haben wir diese Angabe geprüft, indem wir Kolophon von der Säurezahl 170,8 zehn Stunden lang im Wasserbade erhitzten und eine andere Probe eine Stunde lang über freiem Feuer geschmolzen erhielten; wir konnten jedoch keine Zunahme der Säurezahl feststellen.

Cantharidin.

Bei der Bereitung des Cantharidinöls nach der von Dieterich angegebenen Vorschrift, welche 3,0 Cantharidin in 2000,0 Öl. Rapae auflösen lässt, machte Eger*) die Beobachtung, dass sich zuweilen ein Teil des Cantharidins in Krystallen wieder ausschied, ohne dass die Wirksamkeit des Präparates wesentlich abgenommen hätte. Eger stellte infolgedessen eine Anzahl von Versuchen an, um das zur Lösung des Cantharidins geeignetste Öl ausfindig zu machen und empfahl zu diesem Zwecke den Zusatz von 10 0/0 Ricinusöl zum Rapsöl.

Unseren damals gefassten Entschluss, durch eine grössere Reihe von Versuchen nach dieser Richtung hin einen gewissen Überblick zu gewinnen, haben wir unterdessen ausgeführt und legen im Folgenden die Ergebnisse vor. Die Versuche wurden in nachstehender Weise ausgeführt: 1,0 Cantharidin wurde mit 10,0 des Lösungsmittels im verschlossenen Probierröhr erhitzt bis zur Lösung und die letztere acht Tage lang bei etwa 15° beiseite gestellt. Handelte es sich um flüchtige Lösungsmittel, so wurden darauf 5,0 der Lösung bei gelinder Temperatur abgedunstet und der Rückstand bei 40° getrocknet und gewogen; handelte es sich um nicht flüchtige Körper, so wurde die Flüssigkeit soweit wie möglich von den Krystallen abgegossen, letztere mit Petroleumäther ausgewaschen und dann ebenfalls bei 40° getrocknet und gewogen.

Es wurden folgende Ergebnisse gefunden:

1 Teil Cantharidin erfordert zur Lösung bei 15°:

- 38 Teile Aceton,
- 555 „ Äther,
- 89 „ Äther aceticus,
- 65 „ Chloroform,

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 213.

83	Teile	Polysolve,
345	„	Rapsöl,
176	„	Ricinusöl,
147	„	Sebum ovile,
161	„	Sesamöl.

Das beste Lösungsmittel für Cantharidin ist demnach Aceton, dann folgen Kreosot, Chloroform, Carbonsäure, Ameisensäure, Essigäther und Eisessig. Wie die neue Pharm. Nederland. dazu kommt, das Cantharidin als leicht löslich (facillime!) in Chloroform und Äther zu bezeichnen, ist nicht recht einleuchtend, da die wirklichen Verhältnisse in Bezug auf diese beiden Lösungsmittel ja in den Lehrbüchern*) längst erwähnt werden.

Von den fetten Ölen dürften sich Sesamöl und Olivenöl weit besser zum Cantharidinöl eignen, als das Rapsöl der Pharmakopöe Germ. II. Zur Bereitung des Cantharidinöls empfiehlt sich demgemäss, um das Auskrystallisieren des Cantharidins zu verhindern, ein Zusatz von Aceton; bewährt hat sich folgende Vorschrift:

- 1,0 Cantharidini,
recht fein verrieben, löst man in einem Kölbchen durch vorsichtiges Erhitzen in
- 40,0 Acetoni und mischt dazu
- 960,0 Ol. Rapae oder besser Olei Olivarum.

Cera alba et flava.

Weisses Wachs kam im letzten Jahre sechs Mal, gelbes Wachs 67 Mal zur Untersuchung; letztere lieferte folgende Durchschnittszahlen:

	Weisses Wachs	Gelbes Wachs
Spez. Gewicht bei 15° C.	0,964 — 0,966	0,962 — 0,966
Säurezahl	18,6	16,8 — 20,6
Esterzahl	71,8 — 72,8	71,8 — 75,6
Verseifungszahl	90,4 — 91,4	87,8 — 96,2

*) Schmidt. Pharm. Chemie II. S. 1106.

Zurückgewiesen wurde ein Muster mit 28,0 Säurezahl und 60,6 Esterzahl als verdächtig. Die unteren Grenzzahlen für gelbes Wachs sind ziemlich niedrig; bei einigen Proben konnten mechanische Verunreinigungen als Ursache ermittelt werden.

Unsere den Angaben Buchner's widersprechende, in den vorjährigen Annalen gemachte Mitteilung, dass chemisch gebleichtes Wachs dieselben Zahlen wie gelbes Wachs liefert, wurde von Roettger*), der ein mit Schwefelsäure gebleichtes Wachs untersuchte, bestätigt. Roettger schliesst sich unserer Vermutung, dass Buchner kein reines Wachs in Händen hatte, an.

Charta exploratoria.

Wenn wir in unseren früheren Veröffentlichungen über die Empfindlichkeit der Reagenzpapiere mitteilten, dass die höchste Empfindlichkeit, welche wir zu erzielen vermochten, 1 : 60,000 NH_3 und 1 : 50,000 HCl betrage, so haben wir damit nicht die überhaupt erreichbare Grenze bezeichnen wollen, denn die Empfindlichkeit lässt sich auch noch zu 70,000 und 80,000 HCl steigern, sondern wir haben damit dasjenige Mass von Empfindlichkeit beziffern wollen, welches für den praktischen Gebrauch noch in Frage kommen kann. Weist die Technik geringer abgestimmte Papiere als „zu empfindlich“ zurück, wie wir in den vorigen Annalen berichteten, wie viel mehr wird sie es bei solchen thun, zu deren Handhabung besonders geschulte Augen gehören!

Utescher**) teilt in einem Aufsätze über die Bereitung des Lackmuspapieres mit, dass sich nach seinem Verfahren mit Leichtigkeit Lackmuspapier von einer Empfindlichkeit 1 : 100,000 HCl erzielen liesse. Da diese Angabe unseren Erfahrungen widersprach, so konnte die Ursache solcher Verschiedenheit nur in der Art der Prüfung liegen, denn beim Arbeiten mit so grossen Verdünnungen fallen auch kleine Nebenumstände mit ins Gewicht. Utescher empfiehlt zur Prüfung, das Reagenzpapier nur ganz wenig in die Flüssigkeit einzutauchen und dann aufsaugen zu lassen; wir verfahren schon aus Rücksicht darauf, dass Lackmuspostpapier gesuchter ist, als Lackmusfiltrierpapier, derart, dass wir die Streifen ein bis zwei Sekunden lang in die Probeflüssig-

*) Chem. Zeit. 1889. S. 1375.

**) Apoth. Zeit. 1889. S. 279 u. 338.

keit eintauchen und dann sofort die Reaktion beurteilen. Es leuchtet ein, dass im ersteren Falle die Flüssigkeit längere Zeit auf den Farbstoff einwirken kann, als im letzteren. Um aber völlig sicher zu gehen, baten wir Herrn Dr. Brunnengraeber in Rostock um eine Probe Utescher'schen Lackmuspapieres und erhielten dieselbe mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit zugesandt. Die Untersuchung derselben nach unserer Prüfungsweise ergab eine Empfindlichkeit von 1 : 50,000 H Cl und 1 : 70,000 NH³.

Fordert man demnach eine bestimmte Empfindlichkeit vom Reagenz-papier, so ist auch die Art der Prüfung zu berücksichtigen.

Charta sinapisata.

Die Untersuchung des Senfpapieres wurde wie im vorigen Jahre vorgenommen, d. h. die Senfölmenge wurde nach zehn Minuten dauernder Einwirkung des Wassers bestimmt. Die in 14 Prüfungen gewonnenen Werte sind die folgenden:

Senfmehlmenge auf 100 □cm Senf- papier	Senföl nach 10 Mi- nuten auf 100 □cm Senfpapier	‰ Senföl auf Senf- mehl berechnet
2,13	0,0284	1,38
2,30	0,0279	1,31
2,31	0,0289	1,28
2,05	0,0223	1,34
1,95	0,0240	1,39
2,62	0,0339	1,29
2,44	0,0335	1,39
1,85	0,0245	1,35
1,90	0,0240	1,30
1,96	0,0232	1,18
—	—	1,24
2,15	0,0258	1,30
2,70	0,0296	1,15
2,13	0,0223	1,04

Niedrigste u. höchste Zahlen: 1,85 — 2,70 0,0223 — 0,0339 1,04 — 1,39

Es gereicht uns zu grosser Befriedigung, einen Teil unserer Untersuchungen durch die Forderung der Pharm. Nederland., dass auf 96 □^{cm} Papier mindestens 1,5 g Senf gestrichen sein soll, berücksichtigt zu sehen. So einfach freilich, wie es nach der Vorschrift derselben Pharmakopöe erscheinen möchte, ist die Herstellung des Senfpapieres denn doch nicht. Gerade beim Senfpapier ist der Apotheker gewöhnt, an die Eigenschaften desselben die höchsten Anforderungen zu stellen, die nicht nach einer allgemein gültigen Schablone zu erreichen sind. Die Pharm. Nederland. hätte ihre Forderung, wenn dieselbe wirklichen Wert haben sollte, durch Feststellung der zu entwickelnden Senfmenge erweitern sollen; so ist sie auf halbem Wege stehen geblieben.

Extracta.

Während hinsichtlich der Bereitung der Fluidextrakte alle Welt einig darüber ist, dass die Notwendigkeit, die dünnen Nachläufe einzudampfen, dem ganzen Verfahren als Nachteil anhaftet, da die Erhitzung die Ursache all' jener unliebsamen Ausscheidungen und Veränderungen ist, welche die Fluidextrakte bei der Aufbewahrung erleiden, zeigt sich in der letzten Zeit in Bezug auf die Frage der Herstellung der gewöhnlichen Extrakte die merkwürdige Erscheinung, dass sich, allerdings vereinzelte, Stimmen erheben, welche jene Präparate, bei deren Bereitung die nachteilige Einwirkung des Eindampfens auf ein möglichst geringes Mass gebracht worden ist, als minderwertig bezeichnen wollen!

Beim Eindampfen dünner Extraktbrühen muss ein zu starkes oder zu langes Erhitzen, wie es durch Verwendung von Metallschalen oder durch Unterlassen des Rührens oder endlich durch Inangriffnahme zu grosser Mengen von Extraktlösung herbeigeführt wird, vermieden werden; im anderen Falle erzielt man dunkelgefärbte Extrakte und Ausscheidungen, die sich schwierig mit der Gesamtmenge vereinigen lassen — wir verweisen hierbei auf die von uns gemachte Beobachtung hinsichtlich eines nach beiden Verfahren bereiteten Extr. Absinthii*) —;

*) Helfenberger Annalen 1888. S. 62.

für diese Anforderungen ist das Vakuum der zweckmässigste Apparat. Durch die fortdauernde Luftverdünnung in demselben kommt die Extraktbrühe bereits bei 40⁰ in starkes Kochen, welches hier die Stelle des Rührens vertritt, dampft fünf- bis zehnmal schneller ein, als beim Einkochen in einem offenen Kessel gleicher Grösse (ein grösserer Apparat verdunstet in der Stunde 1200 Liter und darüber) und ist dauernd von der Einwirkung der Luft abgeschlossen. Man findet demnach hier alle Bedingungen vereinigt, welche für die Herstellung von Pflanzenextrakten wünschenswert erscheinen; diese aber muss in Anbetracht dessen, dass wir uns über die Wirksamkeit nur eines verhältnismässig kleinen Theiles der Stoffe, welche die Pflanzenextrakte ausmachen, im Klaren befinden, derartig sein, dass die Substanzen während des Eindampfprozesses möglichst wenig von der ursprünglichen Beschaffenheit abweichen können.

Wer jemals nach beiden Methoden Extraktlösungen abgedampft und das äussere Aussehen der gewonnenen Extrakte verglichen hat, kann gar nicht im Zweifel darüber sein, welchem Verfahren der Vorzug gebührt, und wer die Vakuumpräparate den im Dampfbade gewonnenen gegenüber als minderwertig bezeichnet, der stellt die thatsächlich obwaltenden Verhältnisse geradezu auf den Kopf und es muss ihm unbedingt jedwedes Verständnis für diese Angelegenheit abgesprochen werden!

Wir befinden uns hierin im Einklang mit der Ansicht des berühmten Chinologen De Vry*) und können uns seinen Worten nur anschliessen, wenn er sagt:

„Wenn es also ein Faktum ist, dass die Mehrzahl der (niederländischen) Apotheker das genannte (China liquida) Extrakt kaufen, statt es selbst zu bereiten, habe ich gemeint, die Doktrin (der Selbstbereitung) aufgeben zu müssen und eine Bereitung im Vacuum zu empfehlen, weil die Erfahrung mich gelehrt hatte, dass man dadurch wirklich ein besseres Präparat erhält. Dies ist nicht allein der Fall bei Extr. Cinch. liquida und China liquida, sondern auch bei vielen anderen Extrakten, z. B. Extr. Ratanh., Aloes u. s. w.“

Dagegen müssen wir entschieden Widerspruch erheben, wenn der geschätzte Verfasser weiter fortfährt:

*) Apotheker-Zeitung 1889. S. 997.

„Es giebt aber auch Extrakte, die im Vakuum bereitet weniger gut sind, wie z. B. Extr. Valerianae.“

De Vry nimmt hier jedenfalls Bezug auf die Angabe von Jalliard*), dass ein im Vakuum bereitetes Extr. Valerian. sehr schwach gerochen habe, während ein auf dem Dampfapparat eingedampftes Extrakt einen kräftigen Baldriangeruch besessen hätte. Jalliard knüpft hieran die Vermutung, dass die ätherischen Öle sich unter vermindertem Luftdruck aus der Flüssigkeit verflüchtigen und will diese Beobachtung auch bei anderen Extrakten aus aromatischen Substanzen gemacht haben. Léger hält infolgedessen das Abdampfen auf dem Wasserbade für das beste, um den Extrakten das Aroma zu erhalten (!), und Crinon knüpft hieran die Erwägung, ob nicht bei dem gewöhnlichen Verfahren das ätherische Öl erst durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes in Freiheit gesetzt würde!

Alle aus aromatischen Pflanzenteilen hergestellten Extrakte enthalten, wie E. Dieterich in seinem weiter unten abgedruckten, auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg gehaltenen Vortrage mitgeteilt hat, wenn Wasser zum Ausziehen der Substanz verwendet wurde, nur einen Bruchteil des in der Pflanze enthaltenen ätherischen Öles, die Hauptmenge des letzteren ist aus den Pressrückständen durch Destillation mit direktem Dampf zu gewinnen; ja selbst verdünnter Weingeist vermag der Substanz nicht alles ätherische Öl zu entziehen, denn auch solche Pressrückstände geben, auf die bezeichnete Art behandelt, noch eine Ausbeute an ätherischem Öl. Dampft man derartige, weingeistige Auszüge ein oder destilliert den Alkohol daraus ab, so kann man sich leicht schon durch den Geruch — bei Extr. Absinth. auch durch die Farbe des Destillates — davon überzeugen, dass eine grosse Menge des im Weingeist gelösten, ätherischen Öles mit übergeht und zwar um so mehr, je höher die Temperatur bei der Destillation ist, je vollständiger man also den Weingeist abtreibt. Obwohl diese Verhältnisse nicht neu sind, so haben wir doch zur näheren Erläuterung des Gesagten folgenden, von jedem leicht zu wiederholenden Versuch angestellt:

20,0 grob gepulverter Baldrianwurzel wurden 24 Stunden lang mit 150,0 Spirit. dilut. digeriert; nach Verlauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltriert, in einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen und das Destillat im Gesamtbetrage von etwa 110,0 in fünf

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 371.

Fractionen aufgefangen. 1^{cem} jeder Fraktion wurde sodann mit 100^{cem} Wasser gemischt und die Verdünnung der Beurteilung verschiedener unbefangener Personen durch den Geruch unterworfen. Das Urteil lautete einstimmig dahin, dass der Geruch nach Baldrian am stärksten in der letzten Fraktion vorhanden war, während er in den vorhergehenden abnahm und in den ersten beiden nur wenig zu bemerken war.

Hier ist demnach die Ursache der von Jalliard beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Baldrianextrakten zu suchen — das Extr. Valerianae nach dem Cod. med. Pharmacopée française 1884 wird durch Perkolation mit 60^o Weingeist gewonnen, — nicht aber in der Anwendung des Vakuums. Wir haben, da jene Mitteilung gerade in derselben Zeit auftauchte, in der wir in eine dies Gebiet ebenfalls berührende Streitfrage hinsichtlich des Succus Juniperi*) verwickelt waren, weiterhin Versuche angestellt, indem wir Wachholder-saftbrühen einerseits auf dem Dampfbade, andererseits im Vakuum eindampften; wir haben dabei das Vakuum absichtlich hinsichtlich der Luftleere bis zur Grenze der Leistungsfähigkeit angestrengt, mussten uns aber immer wieder nach Aussehen und Geruch für das Vakuumpräparat entscheiden!

Dieselben Versuche haben wir später gelegentlich der Bereitung vor Extractum Valerianae mit letzterem wiederholt, haben aber auch hier nur das erwartete Ergebnis zu Gunsten des Vakuums zu verzeichnen gehabt!

In nachfolgender Zusammenstellung geben wir die Ausbeute an ätherischem Öl, welche wir erhielten durch Destillation der bei der Bereitung der angeführten Präparate abfallenden Pressrückstände mit direktem Dampf, soweit wir sie im letzten Jahre ziffermässig festgestellt haben. Der Gehalt an ätherischem Öl ist ein ausserordentlich verschiedener, auch bei ein und derselben Pflanzenspecies, je nach dem Standort und den das Wachstum beeinflussenden Verhältnissen, wie wir uns alljährlich aufs neue bei der Bereitung der hundertfachen Essenzen überzeugen müssen; wenn wir daher den von Hager**) angegebenen Durchschnittsgehalt der betreffenden Pflanzenteile an ätherischem Öl daneben anführen, so geschieht es nur, um einen ungefähren Anhalt zu bieten.

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 330, 352 u. 371.

**) Kommentar zur Ph. G. I. u. II.

Präparat.	100 Teile Pressrückstand gaben an äthe- rischem Öl.	Durchschnitts- gehalt an ätherischem Öl nach Hager.
Extractum Absinthii	0,13	0,5 ‰
	0,12	
	0,1	
— Aurantii corticis	0,98	1,25 ‰
— Cascarillae	0,92	1—2 ‰
	0,97	
— Helenii	0,03	0,5 ‰
— Millefolii	0,06	0,04 ‰
	0,09	
— Myrrhae	0,7	2,5 ‰
	1,26	
— Sabinæ	0,93	1,1 ‰
— Valerianæ	0,17	1,04 ‰
Succus Juniperi inspissatus	1,02	1,3 ‰
	0,9	
	1,07	
	0,9	
	0,34	
Syrupus Aurantii corticis	0,2	1,25 ‰
— Cinnamomi	0,4	1—1,9 ‰

Die vorstehende Zusammenstellung spricht genügend für sich selbst; wir können nach alledem nicht anders, als die Angaben Jalliard's in das Gebiet der ungenauen oder falsch gedeuteten Beobachtungen zu verweisen — damit fallen auch die daran geknüpften Erwägungen von Léger und Crinon.

Gewinnung von ätherischen Ölen als Nebenprodukt.*)

Es ist leicht erklärlich, dass beim Ausziehen von aromatischen Vegetabilien mit Wasser nur wenig ätherisches Öl vom Wasser gelöst

*) Vortrag von E. Dieterich auf der Naturforscher-Versammlung in Heidelberg. (Pharm. Centralh. 1889. S. 584.)

wird, vielmehr der grösste Teil in den ausgezogenen, scheinbar wertlosen Pflanzenteilen zurückbleibt. Bemerkenswerter ist es aber, dass dieselbe Erscheinung sogar bei der Herstellung weingeistiger Extrakte auftritt. Destilliert man die ausgezogene und ausgepresste Substanz mit dem direkten Dampfstrahl, so gewinnt man aus den Rückständen der wässerigen Extrakte volle, aus jenen der spirituösen Extrakte teilweise Ausbeuten an ätherischen Ölen.

Ich gewinne derartige Öle aus den Rückständen von:

Extractum Absinthii	Ph. G. II,
„ Aurantii cort.	„ „ I,
„ Calami	„ „ II,
„ Cascarillae	„ „ II,
„ Helenii	„ „ II,
„ Millefolii	„ „ I,
„ Myrrhae	„ „ I,
„ Sabinæ	„ „ II,
„ Valerianæ	„ „ I,
Succus Juniperi	„ „ II,
Syrupus Aurantii cort.	„ „ II,
„ Chamomillæ	„ „ I,
„ Cinnamomi	„ „ II,
„ Foeniculi	„ „ I,
„ Menthae pip.	„ „ II.

Ich erlaube mir, Ihnen Muster dieser Öle vorzulegen, und erwähne die Sache eigentlich nur, weil der Glaube Verbreitung gefunden hat, der Succus Juniperi werde aus abdestillierten Beeren gewonnen.

Die Verhältnisse liegen aber gerade umgekehrt:

Zuerst gewinnt man den Succus und dann das Öl.

Genau so verfähre auch ich in der Fabrikation. Wenn geringwertiger Succus im Handel vorkommt, so liegt die Ursache des billigen Preises nicht in der Nebengewinnung des Öles, sondern in der direkten Fälschung des Succus. Da ich den Artikel selbst fabriziere, will ich auf dieses letztere Thema nicht weiter eingehen. Der Zweck meiner Mitteilung sollte nur sein, einen weitläufig besprochenen Irrtum hiermit aufzuklären.

* * *

Die Untersuchung der Extrakte lieferte im verflossenen Jahre folgende Ergebnisse:

Extractum	% Feucht- tigkeit	% Asche	K ² CO ³ in 100 Asche	% Alka- loid	Säurezahl= x mg KHO pro 1g Extr.	
Aconiti	23,83	4,13	50,00	1,86	—	
Aconiti siccum	—	—	—	0,90	—	
	—	—	—	0,42	—	
	18,26	20,63	71,30	1,16	—	
Belladonnae	23,00	20,50	67,30	1,23	—	
	20,33	18,23	56,80	1,51	—	
Belladonnae siccum	—	—	—	0,57	—	
Cannabis Indicae	15,50	9,26	74,40	—	—	
Cardui benedicti	21,90	22,76	13,10	—	—	
Chinae aquosum	23,26	6,23	18,40	—	—	
Colocynthis	2,26	25,80	61,40	—	—	
	3,15	25,85	62,60	—	—	
	4,16	17,83	45,10	—	—	
Colombo	3,75	16,20	12,80	—	—	
Conii	21,20	23,56	53,60	0,45	—	
Digitalis	19,36	10,80	63,80	—	35,2	
	26,70	12,60	9,40	—	—	7,81 % Fe.
	24,23	21,76	—	—	—	10,54 % „
Ferri pomatum	24,56	13,10	8,70	—	—	7,37 % „
	22,40	10,03	11,40	—	—	5,25 % „
	25,10	15,23	4,50	—	—	9,49 % „
	29,23	12,26	3,80	—	—	7,23 % „
Filicis	9,73	0,50	—	—	—	
	0,60	0,40	—	—	—	
Gentianae	17,10	2,75	50,10	—	1,8	
	23,84	19,83	46,40	0,92	—	
	19,60	21,73	47,60	1,23	—	
Hyoscyami	19,70	20,80	47,50	0,79	—	
	15,20	17,43	46,10	1,37	—	
	20,00	18,06	44,05	0,80	—	
Hyoscyami siccum	—	—	—	0,52	—	
Lactucae	19,70	26,36	39,20	—	—	
Liquiritiae	26,90	3,60	—	—	12,8	
	27,40	1,13	—	—	—	0,99
	21,60	1,40	—	—	—	1,53
	22,03	1,33	—	—	—	1,17
Malti	23,00	1,23	—	—	—	1,08
	24,40	1,35	—	—	—	—
	22,95	1,30	—	—	—	0,99
	24,32	1,40	—	—	—	—
Millefolii	24,20	21,83	48,80	—	33,60	
Myrrhae	5,75	8,10	4,30	—	—	
Opii	4,90	4,93	—	—	—	28,50
	6,80	5,15	—	—	—	25,40
Rantanhiae	4,20	6,30	5,40	—	—	
Rhei	5,35	4,50	30,60	—	—	
Secalis cornuti	24,85	7,00	32,80	—	61,8	
	20,90	7,80	—	—	32,5	
Strychni	1,55	3,45	18,60	19,65	—	
	31,03	1,30	—	—	—	16,87
	32,50	2,16	53,10	—	—	17,00
Tamarindorum	29,30	1,70	27,00	—	—	19,00
	26,90	2,23	41,10	—	—	18,00
	26,23	2,53	45,90	—	—	16,20
Taraxaci	20,90	10,76	54,30	—	1,9	

7,81 % Fe.
 10,54 % „
 7,37 % „
 5,25 % „
 9,49 % „
 7,23 % „
 1,8
 0,99 }
 1,53 } % Freie Säure
 1,17 } auf Milchsäure
 1,08 } berechnet.
 0,99 }
 — }
 28,50 }
 25,40 } % Morphin
 16,87 }
 17,00 }
 19,00 } % Freie
 18,00 } Säure auf
 16,20 } Weinsäure
 berechnet.

Betrachtet man in vorstehender Zusammenstellung diejenigen Zahlen, welche nach dem jetzigen Stande der Untersuchung das meiste Interesse beanspruchen, nämlich die Alkaloïdzahlen, so zeigt sich auch hier, wie in den Vorjahren, dass der Alkaloïdgehalt der einzelnen zur Ablieferung gelangten Posten nicht dermassen gleichartig ist, wie es wohl wünschenswert erscheinen dürfte. Der Alkaloïdgehalt schwankt bei Extr. Belladonnae zwischen 1,16 und 1,51 0/0, bei Extr. Hyoscyami zwischen 0,79 und 1,37 0/0, ist also in letzterem Falle in dem einen Posten doppelt so stark, als in dem anderen. Der Alkaloïdgehalt der Extrakte hängt hauptsächlich ab von dem der Pflanze, aus welcher das Extrakt bereitet war, und dieser ist verschieden, je nach den das Wachstum beherrschenden Verhältnissen; ausserdem übt natürlich auch die Art der Herstellung einen besonderen Einfluss auf den Alkaloïdgehalt aus, doch kommt derselbe für den vorliegenden Fall nicht in Betracht, da sie bei allen die gleiche war.

Die Unzuträglichkeiten, welche eine derartige Verschiedenheit mit sich bringt, sind so in die Augen springend, dass es wohl der Mühe wert ist, hier ernstlich auf Abhilfe zu sinnen. Die narkotischen Extrakte verdanken unzweifelhaft einen grossen Teil ihrer Wirkung dem Alkaloïdgehalt, nach Ansicht Vieler stellen sie ja überhaupt nur ein billiges Ersatzmittel der reinen Alkaloïde dar, also muss logischerweise dieser Alkaloïdgehalt, nachdem sich die Annahme, dass das Einhalten ein und derselben Bereitungsvorschrift auch ein und denselben Alkaloïdgehalt sichere, als falsch erwiesen hat, auch normiert werden! Die Unsicherheit, die auf diesem Gebiete herrscht — beziffert doch die Ph. G. I die Maximaldosis für Extr. Belladonnae doppelt so hoch, als die Ph. G. II —, muss die Extrakte notgedrungen in den Augen der Ärzte herabsetzen, da sie ja so, wie sie jetzt sind, nicht die Verlässlichkeit anderer stark wirkender Mittel bieten; sie mag auch wohl im Laufe der Zeit ihr gutes Teil dazu beigetragen haben, dass der Verbrauch derartiger Präparate zurückgegangen ist.

Vorschläge zu Extrakten mit bestimmtem Alkaloïdgehalt sind bereits öfter gemacht worden; so will Bieteryst*) von einem Belladonnaextrakt, welches weniger als 1,25 0/0 Atropin enthält, entsprechend mehr genommen wissen, und Dunstan und Ransom**) lassen das Extrakt trocken machen und mit Milchzucker auf 2 0/0 Alkaloïdgehalt

*) Beckurts Jahresbericht 1887. S. 468.

**) Ibidem.

bringen. Beiden Verfahren stehen Bedenken gegenüber. Der erste Vorschlag dürfte nach den bei uns herrschenden Anschauungen über Gleichmässigkeit von Arzneiformen wenig Aussicht auf Billigung haben, der zweite bricht zu sehr mit der altgewohnten Form der narkotischen Extrakte und müsste für alle Fälle möglicher Anwendung dieser Extrakte erst ausgearbeitet werden.

Den ersten Schritt zur praktischen Verwirklichung des erwähnten Verlangens hat die III. Auflage der Pharm. Nederland. gethan, indem sie eine Prüfung des Extr. Strychni auf Alkaloïdgehalt aufnahm und daran die Forderung knüpfte, dass ein Extrakt mit mehr als 15 0/0 Alkaloïdgehalt mit Milchzucker auf einen solchen gebracht, ein minderhaltiges aber verworfen werde. Wir meinen, dass sich auch für die übrigen narkotischen Extrakte ein solches Verlangen, rechtfertigen lässt, nur müsste an die Stelle des Milchzuckers die Glukose treten. Es erhebt sich dann freilich die Frage, was mit einem Extrakte anzufangen ist, welches weniger Alkaloïd als die Normalmenge enthält; denn abgesehen von Samen Strychni und Opium dürfte eine vorherige Untersuchung und Auswahl nach der Analyse, zumal bei frischen Kräutern, praktische Schwierigkeiten bieten!

Wir möchten hier auf einen Weg verweisen, auf dem es bisweilen möglich ist, solche Extrakte innerhalb gewisser Grenzen abzustimmen bez. den Alkaloïdgehalt zu erhöhen, ohne zu künstlichen Zusätzen Zuflucht nehmen zu müssen. Untersucht man nämlich den bei der Alkoholbehandlung dieser Extrakte verbleibenden Rückstand, so zeigt es sich, dass derselbe durchaus nicht etwa nur aus Salzen und Schleimteilen besteht, sondern dass derselbe noch gewisse Mengen, wenn auch bedeutend weniger, als das eigentliche Extrakt, von Alkaloïden enthält; dieser Rückstand kann demnach dazu benutzt werden, das Extrakt auf den Normalgehalt zu bringen. Um den Gehalt herabzustimmen, behandelt man den fraglichen Rückstand noch mehrere Male mit verdünntem Spiritus, dampft die erhaltene Extraktlösung für sich ein und bestimmt darin den Alkaloïdgehalt. Da er stets weniger betragen wird, als der des eigentlichen Extraktes, so lässt sich das Mischungsverhältnis beider leicht berechnen. Den umgekehrten Fall kann man in gewissen Grenzen zuweilen korrigieren, wenn man die Rückstände oder einen Teil des Extraktes in der von Kunz*) angegebenen

*) Arch. Pharm. 1885. S. 706.

Art auf Alkaloïd verarbeitet. Man versetzt die konzentrierte Lösung derselben mit dem vielfachen Volumen 96prozentigen Alkohols, filtriert die alkoholische Lösung ab und wiederholt diese Behandlung öfter. Von den alkoholischen Auszügen ist sodann der Spiritus abzudestillieren und der Rückstand, wie oben erörtert, zu behandeln. Allerdings wird letzteres Verfahren die Herstellungskosten der Extrakte verteuern, man wird jedoch nach unseren Erfahrungen nur selten in die Lage kommen, sich desselben zu bedienen, vielmehr weit öfter das erstere, einfachere in Anwendung bringen müssen, wenn man einerseits den Alkaloïdgehalt der Extrakte nach den Verhältnissen der Praxis feststellt — wir weisen hier auf unsere nun bereits vier Jahre hindurch fortgesetzten Untersuchungen —, andererseits der Darstellung diejenige Sorgfalt angedeihen lässt, welche für die Herstellung aller Extrakte notwendig ist.

Wir haben im vergangenen Jahre zum erstenmale begonnen, nach diesem Prinzip das Extr. Hyoscyami zu behandeln; wir haben zunächst 0,8⁰/₁₀ Alkaloïd als Normalzahl angenommen und hoffen im nächsten Jahre über ein weiteres Vorgehen nach dieser Richtung hin berichten zu können.

* * *

Mit der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Äther-Kalkmethode sind im vergangenen Jahre Untersuchungen ausgeführt worden von A. Holst und H. Brunnengraeber*), die eine Anzahl von Belladonna- und Hyoscyamus-Extrakten und Fluidextrakten dänischer und deutscher Herkunft nach dieser Seite hin prüften. Die Verfasser meinen, dass sich die Helfenberger Methode besonders für die wässerigen deutschen, nicht aber für die spirituösen dänischen und für die Fluidextrakte eigne, da letztere beiden grüne Ätherauszüge geben, welche sich nicht titrieren lassen. Holst und Brunnengraeber mischten solche Extrakte zur Entfernung des Chlorophylls mit Wasser, filtrierten, dampften ein und verfahren dann wie gewöhnlich. Hiesiger Beobachtung gemäss lässt sich das Chlorophyll am einfachsten selbst bei stark grün gefärbten Extrakten, wie Extr. Cocae fluid., dadurch für die weitere Behandlung unschädlich machen, dass man das spirituose Extrakt mit der gleichen Menge Wassers verdünnt, zwei Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzt, bis zur Extraktstärke verdampft, mit

*) Ny. Pharm. Tidende durch Pharm. Zeit. 1889. S. 353.

Wasser wieder aufnimmt, einmal aufkocht, nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat wieder eindampft. Behandelt man das eingedampfte Extrakt nunmehr wie gewöhnlich mit Kalk und Äther, so erhält man Auszüge, welche sich titrieren lassen. Völlig entfernt wird das Chlorophyll, wenn man nach Beckurts*) die Lösung der Extrakte in verdünntem Alkohol mit Barytwasser versetzt, den entstandenen Niederschlag abfiltriert, den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure ausfällt und das Filtrat zur Syrupskonsistenz eindampft.

Auch von seiten Beckurts**) sind im vergangenen Jahre eine Anzahl mit Extr. Strychni nach dem Kalkverfahren ausgeführter Analysen geliefert worden, die mit Parallelanalysen nach der Chloroform-Ausschüttelungsmethode annähernd übereinstimmen.

Das Äther-Kalkverfahren wurde weiterhin auf dem III. Kongresse russischer Ärzte, Sektion für pharmaceutische Chemie und Pharmakognosie, empfohlen durch A. W. Pöhl***), der ausserdem die Herstellung der Extrakte im Vakuum und die Normierung des Alkaloïdgehaltes der narkotisch-galenischen Präparate verlangte.

Ein ungünstiges Urteil widerfuhr der Äther-Kalkmethode von seiten Kremel's†), der mit dem hiesigen Verfahren keine unter sich übereinstimmende Analysen erzielen konnte. Leider hat der Verfasser über die Art der Ausführung der Analysen nichts Näheres angegeben, so dass wir nicht in der Lage sind, den mutmasslichen Fehler anzudeuten.

Weiter macht Kremel dem Äther-Kalkverfahren den Vorwurf, dass man nach demselben das Cholin, dessen Vorkommen im Belladonna- und Hyoscyamusextrakte bis zu einer Menge von 1 0/10 von Kunz††) nachgewiesen worden ist, als Alkaloïd mittitrierte, da Cholin in Äther löslich sei. Die Lehrbücher, auch das Beilstein'sche, enthalten hierüber keine Angabe, und auch eine Durchsicht der Kunz'schen Arbeit bot hierfür keinen Anhalt. Kunz lässt im Gegenteil (Seite 707) die Hauptmenge der Alkaloïde mit Äther und nur die letzten Spuren mit Chloroform ausschütteln, aus seiner gleich darauf folgenden Angabe, „dass das Prüfen auf noch vorhandenes Belladonnaalkaloïd wegen des

*) Pharm. Centralh. 1889. S. 577.

**) Ibidem. S. 576.

***) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1889. S. 62 u. 76.

†) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel. S. 65.

††) Arch. Pharm. 1885. S. 701.

gleichzeitig mit vorhandenen Cholins stets im Lösungsmittel, nie aber mit der Extraktlösung geschehen muss“, geht deutlich hervor, dass er Cholin als unlöslich in Äther ansieht.

Um der Sache auch experimentell näher zu treten, wurde folgender Versuch unternommen:

30,0 Extract. Belladonnae wurden genau in der von Kunz beschriebenen Weise durch wiederholtes Fällen der concentrirten Lösung mit 96⁰/₀gen Alkohol von colloidalen Substanzen befreit und sodann in alkalischer Lösung einige dreissigmal mit je 50,0 Chloroform ausgeschüttelt, bis zwanzig Tropfen des Auszugs, auf einem Uhrglase verdunstet, nach dem Ansäuern auch bei längerem Stehen mit Mayer'schem Reagens keine Trübung mehr gaben. Trotzdem gelang es nicht, einen völlig alkaloidfreien Auszug zu erhalten; wir mussten uns vielmehr überzeugen, dass unsere Absicht, durch Behandeln des von den Alkaloiden durch Ausschütteln befreiten Rückstandes nach der Äther-Kalkmethode die Ungefährlichkeit des Cholins für die letztere darzuthun, auf diese Weise nicht mit absoluter Sicherheit zu erreichen war. Wurden nämlich nicht zwanzig Tropfen, sondern die gesamten 50,0 Chloroformausschüttelung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so wurde immer und immer wieder starke Alkaloidreaktion des Rückstandes erhalten! Wir fanden eben damit unsere bereits früher*) gemachte Beobachtung, dass man auf dem Wege der Ausschüttelung einer Flüssigkeit das Alkaloid meist überhaupt nicht vollständig entziehen könne, aufs neue bestätigt, eine Erfahrung, die auch erst vor kurzem von Küster und Hilger**) gemacht worden ist, indem dieselben Ausschüttelungsarbeiten als mangelhafte Operationen bezeichnen. Die wässrige Flüssigkeit, welche mit Kaliummercurijodid noch starke Fällung gab, wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, im luftverdünnten Raum bei 40⁰ zum Syrup eingedampft und nach dem Äther-Kalkverfahren auf Alkaloid geprüft. Es wurden gefunden 0,077⁰/₀ Atropin, auf die ursprüngliche Menge Extract berechnet. Dass dieser Wert in der That dem Alkaloid und nicht dem Cholin entsprach, kann zwar nach dem Vorhergehenden keinem Zweifel unterliegen, trotzdem haben wir doch noch folgenden Versuch unternommen:

*) Helfenb. Annalen 1886. S. 16.

**) Mitteilungen aus d. pharm. Inst. u. Laborat. f. angew. Chem. d. Univ. Erlangen. II. Heft.

1,0 einer unter der Bezeichnung Neurinum solutum im Handel befindlichen 25⁰/₀gen Cholinlösung (von Gehe & Co. bezogen) wurde mit 2^{cem} Wasser und 10,0 Ätzkalk zur krümligen Masse verrieben und im Barthel'schen Extraktionsapparat zwei Stunden lang mit Äther ausgezogen. Der Äther floss zwar gelb gefärbt ab und hinterliess einen gelblich gefärbten Rückstand, es konnte jedoch mit Rosolsäure nichts Alkalisches nachgewiesen werden. — Cholin geht demnach bei dem Äther-Kalkverfahren nicht in die ätherische Lösung. Damit dürfte diese Einwendung erledigt sein.

Von neuen Alkaloïdbestimmungsverfahren sind zu erwähnen die Bestimmung nach van der Marck*), nach Cavendoni**) und nach van Itallie.***)

Das Verfahren van der Marck's ist nur als eine Abänderung der Kremel'schen Methode zu bezeichnen. Cavendoni lässt die Alkaloïde aus der Menge der mit Mayer'schem Reagens erhaltenen Fällung berechnen, ein Verfahren, welches längst von Dragendorff für die verschiedenen Alkaloïde ansgearbeitet worden ist, dem aber auch längst bekannte Mängel anhaften! Einerseits nämlich bewirkt das Reagens um so mehr Fällung, je konzentrierter die Lösung ist, andererseits ist die Zusammensetzung dieses Niederschlags verschieden je nach der Konzentration der Lösung; hierzu gesellt sich noch der Umstand, dass auch Cholin durch Mayer'sches Reagens gefällt wird.

Nach van Itallie verfährt man folgendermassen: Zur Bestimmung der Alkaloïde im Extr. Strychni löst man 2 g des letzteren in Wasser zu 20^{cem}, setzt einige Tropfen Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu, maceriert eine Stunde lang, setzt 10^{cem} Bleizuckerlösung (1 : 10) hinzu und filtriert durch ein trockenes Filter; 20^{cem} des Filtrates versetzt man mit 5^{cem} verdünnter (4 : 100) Schwefelsäure, lässt absetzen, filtriert, versetzt 20^{cem} des Filtrates mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, schüttelt dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform aus und destilliert letzteres ab, wobei die Alkaloïde als gelbliche Masse zurückbleiben. Diese löst man in 15^{cem} 1/100 N-Säure und titriert die überschüssige Säure mit 1/100 N-Lauge zurück.

Zur Bestimmung der Alkaloïde in den Extrakten Aconiti, Bella-

*) Pharm. Zeit. 1889. S. 56.

**) Arch. Pharm. 1888. S. 1133.

***) Maandblad voor Apothekers. 1888. September durch Apoth.-Zeitung 1889. S. 124.

donnae, Conii, Hyoscyami lässt der Verfasser in geringer Abänderung des Vorstehenden folgendermassen verfahren:

Man löst 5 g Extrakt mit Wasser und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu 50^{ccm}, maceriert ein bis zwei Stunden, fügt 25^{ccm} Bleizuckerlösung hinzu, versetzt 50^{ccm} des Filtrates mit 10^{ccm} verdünnter Schwefelsäure und filtriert. 50^{ccm} dieses Filtrates macht man mit Ammoniak alkalisch, schüttelt dreimal mit dem gleichen Volumen Chloroform aus, destilliert die Auszüge zur Trockne, löst den Rückstand in 5^{ccm} Spirit. dilut. und titriert mit $\frac{1}{100}$ N-Säure. Bei Extr. Conii muss man mit Kalilauge alkalisch machen und mit Äther ausschütteln; ausserdem soll den vereinigten Ätherauszügen, bevor sie abdestilliert werden, 2^{ccm} Wasser hinzugefügt werden.

Wir haben die vorstehend beschriebene Methode einer Prüfung unterzogen, indem wir bei Extr. Aconiti, Bellad., Hyosc. und Strychni genau nach den Angaben van Itallie's verfahren. Zur Kontrolle machten wir jedoch auch eine Bestimmung nach dem Äther-Kalkverfahren, da wir ja bei jener als einer Ausschüttelungsmethode von vornherein erwarten mussten, nicht alles vorhandene Alkaloïd zu finden.

Wir haben fernerhin, einen weiteren wunden Punkt des Verfahrens voraussehend, die Chloroformlösung der Alkaloïde in zwei Teile geteilt und den einen Teil nach den Angaben van Itallie's durch Destillation aus dem Wasserbade von Chloroform befreit, den anderen Teil, geschützt vor dem Einflusse brennender Lampen*) freiwillig verdunsten lassen. Die verbleibenden Rückstände wurden sodann titriert. Nachfolgende Zusammenstellung zeigt die gefundenen Zahlen.

Extractum.	Verfahren von van Itallie		Äther-Kalk- Verfahren.
	zur Trockne destilliert.	Frei ver- dunstet.	
Aconiti	0,25 0/0	1,28 0/0	1,40 0/0
Belladonnae	0,23 0/0	0,77 0/0	1,21 0/0
Hyoscyami	0,05 0/0	0,19 0/0	1,30 0/0
Strychni	17,10 0/0	17,47 0/0	17,47 0/0

*) Helfenberger Annalen 1886. S. 16.

Da die für Extractum Aconiti (frei verdunstet) gewonnene Zahl der nach der Äther-Kalkmethode erhaltenen sich nähert, so wurden, um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob dieser Umstand nur zufällig sei, nachfolgende Versuche unternommen.

15,0 Extr. Aconiti wurden nach van Itallie behandelt, die Chloroformausschüttelungen vereinigt und in sechs gleiche Teile geteilt. Von drei Teilen wurde das Chloroform abdestilliert, die drei anderen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Derselbe Versuch wurde mit weiteren 15,0 Extract. Aconiti wiederholt. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

A. Zur Trockne destilliert.

I	II
0,28 $\frac{0}{100}$ Alkaloïd	0,21 $\frac{0}{100}$ Alkaloïd
0,53 „ „	0,14 „ „
0,35 „ „	0,32 „ „

B. Frei verdunstet.

I	II
0,88 $\frac{0}{100}$ Alkaloïd	1,06 $\frac{0}{100}$ Alkaloïd
0,85 „ „	0,99 „ „
0,85 „ „	0,99 „ „

Es geht daraus folgendes hervor:

Die van Itallie'sche Methode ist weit davon entfernt, auch nur annähernd befriedigende Ergebnisse zu liefern; einerseits geht in die Chloroformausschüttelung nicht alles Alkaloïd hinein, andererseits zersetzt sich der grösste Teil des gewonnenen Alkaloïds durch die Erhitzung, welche dasselbe beim Abdestillieren des Chloroforms im Wasserbade erleidet. Van Itallie hätte letzteren Umstand übrigens wissen können, denn wir haben darüber bereits vor zwei Jahren*) analytisch belegte Untersuchungen veröffentlicht! Eine Ausnahme machen allein die Strychnosalkaloïde, die eine grössere Widerstandsfähigkeit als die übrigen besitzen; die Zahlen für diese stimmen, wenn man den Chloroformauszug freiwillig verdunsten lässt, mit denen der Äther-Kalkmethode überein. Da das van Itallie'sche Verfahren jedoch der letzteren gegenüber keine Vorteile bietet, wohl aber sich vor derselben durch grössere Umstände unvorteilhaft auszeichnet, so kann es auch mit der Äther-Kalkmethode nicht in Wettbewerb treten.

*) Helfenberger Annalen 1886. S. 18.

Die Pharmacopoea Nederlandica lässt bei der Prüfung des Strychnos-
extraktes auf Alkaloïdgehalt die Chloroformauszüge im Wasserbade
verdampfen und den Rückstand bei 100° trocknen, sie begeht also
denselben Fehler.

Wenn van Itallie weiter unserer Behauptung, dass man einer
ammoniakalisch gemachten wässerigen Extraktlösung durch Ausschütteln
mit Chloroform schwer oder gar nicht den vollen Alkaloïdgehalt ent-
ziehen könne, widerspricht und den Beweis dadurch zu erbringen
sucht, dass er 10^{cem} einer Flüssigkeit, die von der Alkaloïdbestimmung
des Extract. Belladonnae herrührte, noch weiter mit dem gleichen
Volumen Chloroform ausschüttelte, das Chloroform verdampfte und den
Rückstand erfolglos auf Alkaloïd prüfte, so können wir einem solchen,
noch dazu vereinzelt Versuch durchaus keine beweisende Kraft zu-
erkennen! Wir sind seiner Zeit*) durch eine grosse Reihe von Versuchen
zu obiger Ansicht gelangt und haben dieselbe ja erst jetzt wieder nach
den mit einer grösseren Menge von Extr. Belladonnae zur Frage der
Ätherlöslichkeit des Cholins unternommenen, oben beschriebenen Ver-
suchen und weiter nach den mit der van Itallie'schen Methode ge-
wonnenen Ergebnissen bestätigt finden müssen! Van Itallie hätte
übrigens neben dem Beibringen grösseren Beweismateriales nicht ver-
säumen sollen, die ausgeschüttelte Extraktlösung zu neutralisieren, im
luftverdünnten Raum zum Syrup einzudampfen und diesen dann nach
dem Helfenberger Verfahren zu untersuchen; wahrscheinlich wären seine
Schlüsse dann anders ausgefallen!

* * *

Auch dem Beckurts'schen Verfahren zur Bestimmung der Alka-
loïde in den narkotischen Extrakten haftet jener oben besprochene
Fehler, die Chloroformauszüge im Wasserbade abzudestillieren, an; die
Zahlen fallen jedoch höher aus, als die der van Itallie'schen Methode,
weil alkoholisches Chloroform die Alkaloïde besser aufzunehmen vermag.
Beckurts**) lässt die wässrig-weingeistige Extraktlösung mit Ammoniak
alkalisch machen, sodann dreimal mit Chloroform ausschütteln, das
Chloroform abdestillieren, den Rückstand mit $\frac{1}{100}$ N.-Salzsäure auf-
nehmen und mit $\frac{1}{100}$ N.-Alkali zurücktitrieren.

*) Helfenb. Annalen 1886. S. 13.

**) Ph. Centralhalle 1887. S. 508.



Obwohl nun zwar die mit der van Itallie'schen Methode angestellten Versuche ohne weiteres auch für das Beckurts'sche Verfahren gelten, so haben wir doch auch durch Analysen nach letzterem das Beweismaterial vermehrt.

15,0 Extr. Aconiti (desselben, welches zu den vorhergehenden Versuchen gedient hatte und 1,40 % Alkaloïd nach dem Äther-Kalkverfahren ergab) wurden nach der Beckurts'schen Methode mit Chloroform ausgeschüttelt, die Ausschüttelungen vereinigt und in sechs Teile geteilt. Von drei Teilen wurde das Chloroform vorschriftsmässig abdestilliert, die drei anderen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es wurden gefunden:

A. Zur Trockne destilliert.

0,36 0,59 0,49 % Alkaloïd.

B. Frei verdunstet.

1,17 1,26 1,35 % Alkaloïd.

Die erhaltenen Werte sprechen deutlich für sich selbst; nur unter Vermeidung hoher Temperatur bei der Gewinnung des Alkaloïds aus dem Chloroformauszug liefert die Beckurts'sche Methode Zahlen, welche denen der Äther-Kalkmethode sich nähern.

Eine Ursache zu Ungenauigkeiten giebt auch die Titration der nach dem Beckurts'schen Verfahren gewonnenen Alkaloïde; denn die Erkennung des Farbenüberganges setzt viel Übung voraus!

Wir benutzen die Gelegenheit den von Beckurts*) gegen das Äther-Kalkverfahren erhobenen Einwand, dass sich der Äther wegen der Schwerlöslichkeit des Strychnins und Brucins in demselben als Lösungsmittel sehr schlecht eigne, zurückzuweisen. Strychnin und Brucin sind unter den beim Äther-Kalkverfahren obwaltenden Verhältnissen, d. h. wenn sie eben im freien Zustande abgeschieden worden sind, sogar in Äther sehr leicht löslich! Wenn man nämlich das Gemisch aus Ätzkalk und Strychnosextrakt im Extraktionsapparat mit Äther übergossen hat, so wird man beobachten, dass die anfangs unten abtropfende Ätherlösung dermassen mit Alkaloïd beladen ist, dass die geringe Verdunstung und dadurch bedingte Abkühlung, welche die Tropfen während des Herunterfallens auf den Boden des Kölbchens erleiden, genügt, um die Alkaloïde auskrystallisieren zu lassen, so dass

*) Beckurts Jahresbericht 1887. S. 465.

die untere Schicht völlig trübe erscheint. Erst beim Umschwenken löst sich dann das Alkaloïd in dem nachlaufenden Äther.

Extractum Gentianae.

Wir waren im vorigen Jahre in der Lage, dank einer Mitteilung des Herrn Apotheker Lendner in Genf, die Aufmerksamkeit der beteiligten Kreise auf die bei der Enzianwurzel häufig beliebte, künstliche Fermentation zu lenken. Dieselbe verleiht zwar der Wurzel die rote Farbe alter, gut gelagerter Ware; die Droge wird dadurch aber auch derart verändert, dass aus derselben auf mühevolem Wege bisweilen nur 13 0/0 klar löslichen Extraktes zu erlangen waren, während bei einer ungelagerten gelben oder durch richtige Lagerung rot gewordenen Wurzel mit Leichtigkeit eine Ausbeute von 40 0/0 zu erhalten ist.

Diese Mitteilungen haben den Herren Caesar & Loretz in Halle Veranlassung gegeben, ein kurzes Referat darüber ihrem Geschäftsbericht vom Oktober 1889 einzuverleiben, jedoch in einer Form, die nicht vermuten lässt, dass der Inhalt nicht eigener Beobachtung, sondern einer anderen Veröffentlichung entstammt. So sehr es auch in unserem eigenen Wunsche liegt, dass unsere Veröffentlichungen durch eine weite Verbreitung der Allgemeinheit nützen, so wenig können wir uns doch damit einverstanden erklären, dass eine solche Verbreitung im Sonderinteresse Einzelner auf Kosten des einfachsten litterarischen Anstandes, d. h. ohne Quellenangabe geschieht!

Als eine erfreuliche Folge unseres vorjährigen Aufsatzes ist der Umstand zu verzeichnen, dass die Enzianwurzel nunmehr nach Extraktgehalt gehandelt wird, wie uns Herr Lendner mitteilt; derselbe ist dadurch in der Lage, Wurzel unter 30 0/0 Extraktgehalt überhaupt nicht mehr zu verhandeln. Der Extraktgehalt wird in der Weise bestimmt, dass das grobe Wurzelpulver mit Wasser völlig erschöpft und der Rückstand getrocknet und gewogen wird. Die höchste Extraktausbeute, die nach dieser Art der Prüfung bis jetzt erreicht worden ist, betrug 52 0/0, die niedrigste 12 0/0; an klar löslichem Extrakt, wie die Pharmakopöe es vorschreibt, ist die Ausbeute natürlich geringer, als diese Zahlen ausdrücken.

Extractum Graminis.

Beim Rhizoma Graminis liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, wie bei der Enzianwurzel. Das im Handel befindliche Rhizom sieht ganz

prächtig aus, ist aber durch das wiederholte Waschen und Reinigen und durch die zu lange andauernde Einwirkung der Feuchtigkeit ohne Ausnahme fermentiert. Es ist nicht möglich, durch einfaches Ausziehen mit Wasser und nachheriges Eindampfen ein klar lösliches Extrakt daraus zu gewinnen. Es giebt nur einen Weg, dies zu erreichen, und der besteht darin, dass man die trüben Auszüge unter starkem Kochen eindampft, das gewonnene Extrakt löst, dekantiert und mit den abgegossenen Lösungen das Einkochen wiederholt. Wir mussten dieses Verfahren in mehreren Fällen bis dreimal wiederholen, um schliesslich zu der von der Pharmakopöe verlangten Klarlöslichkeit zu gelangen.

Nachdem wir die Ursache dieses Verhaltens erkannt hatten, verschafften wir uns von den uns benachbarten königlichen Domänen frisch ausgeackerte Quecken, reinigten diese sofort durch Waschen etc. und trockneten rasch unter Anwendung künstlicher Wärme. Wir hatten durch die Schnelligkeit der Verarbeitung die sonst rasch eintretende Fermentation unmöglich gemacht und erhielten denn auch aus diesem Rhizom mit leichter Mühe ein klar lösliches Extrakt.

Wir lassen es ganz dahingestellt, ob durch die Fermentation des Rhizoma Graminis wirksame Bestandteile verloren gehen oder nicht; aber wir glauben uns zur Behauptung berechtigt, dass das zur Erreichung der Klarlöslichkeit notwendige und wiederholte Einkochen der Auszüge schliesslich ein Extrakt liefert, welches wohl die vorgeschriebenen Eigenschaften besitzt, im übrigen aber nur noch durch den Namen an Quecken erinnert.

Nur das aus unfermentiertem Rhizom gewonnene und im Vakuum eingedampfte Extr. Graminis ist von kräftigem Geschmack und Geruch und stellt das vor, was es sein soll.

Extractum Malti.

Die vorjährigen Helfenberger Annalen brachten ein im hiesigen Laboratorium ausgearbeitetes, neues Verfahren zur quantitativen Ermittlung des Dextrins, dessen Bestimmung im Malzextrakte nach der alten Methode sich hiesiger Erfahrung gemäss unsicher gestaltet.

Das alte, bisher gebräuchliche Verfahren besteht darin, dass man zunächst die Maltose mit Fehling'scher Lösung bestimmt und auf Traubenzucker umrechnet, sodann in einer nach Sachse invertierten Lösung den gebildeten Traubenzucker ermittelt und die Differenz zwischen ersterer und letzterer Bestimmung auf Dextrin berechnet.

Die neue Methode lässt das Dextrin durch starken Alkohol aus der Malzextraktlösung abscheiden und in dem abgeschiedenen Gemisch aus viel Dextrin und wenig mitgerissener Maltose ersteres wie beim alten Verfahren bestimmen.

Spricht nun zwar für die neue Methode schon der Umstand, dass man hier das Dextrin in konzentrierterer und reinerer Form der Inversion unterwirft, als bei Innehaltung des alten Verfahrens, so fehlte doch in der vorjährigen Veröffentlichung der eingehendere Nachweis dafür, dass auch unter wesentlicher Abänderung der Versuchsbedingungen, wie sie in der Vermehrung oder Verminderung der Salzsäuremenge besteht, die direkte Inversion des alten Verfahrens zu anderen Ergebnissen führt, als die der neuen Methode. Die Inversion der Malzextraktlösung stützt sich auf die von Sachse*) gemachte Angabe, dass bei Beobachtung der von ihm vorgeschriebenen Verhältnisse zwischen Stärke, Wasser, Säure und Zeitdauer des Erhitzens eine vollkommene Umwandlung der ersteren in Traubenzucker stattfindet, d. h. „dass keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, aus einem bestimmten Gewichte Stärkemehl mehr Dextrose zu erzeugen vermag, als bei Innehaltung seiner Regeln erzeugt wird“. Da nun aber die von Sachse angegebenen Verhältnisse von Maereker und Morgen**) als für Stärke zu unrichtigen Zahlen führend bezeichnet werden, weil sich die Lösung unter teilweiser Zersetzung braungelb färbt, so schien es um so gebotener, für das Malzextrakt durch eine Reihe von Versuchen die zur Erzielung des höchsten Dextrinwertes erwünschte Salzsäuremenge besonders festzustellen. Beiden Forderungen sollen die folgenden Versuche genügen.

Zu den Untersuchungen dienten zwei Extrakte, ein dextrinarmes Malzextrakt „Marke Helfenberg“ und ein dextrinreiches Handelspräparat; in beiden wurde das Dextrin nach dem alten und nach dem neuen Helfenberger Verfahren bestimmt, jede Analyse wurde mit Parallelversuch ausgeführt. Der Untersuchungsgang war folgender:

I. Nach dem Helfenberger Verfahren.

25,0 Malzextrakt wurden in 125^{ccm} Wasser gelöst, die Lösung mit 2000,0 absoluten Alkohols unter Umrühren versetzt, 24 Stunden zum Absetzen beiseite gestellt und die klar gewordene Lösung filtriert. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, durch zweimaliges

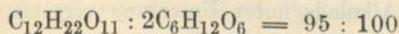
*) Fresenius. Quant. Analyse 1884. S. 613.

**) Böckmann. Chem. techn. Unters. 1888. S. 807.

Aufgiessen von absolutem Alkohol nachgewaschen, nach dem Abtropfen in etwa 300^{ccm} Wasser gelöst, die Lösung aufgeköcht, filtriert, abgekühlt und zu 500^{ccm} aufgefüllt.

Mit je 50^{ccm} dieser Lösung wurden nun 6 Bechergläser von etwa 100^{ccm} Inhalt beschickt und zu denselben 0,5^{ccm}, 1,0^{ccm}, 2,0^{ccm}, 3,0^{ccm}, 4,0^{ccm} und 5,0^{ccm} Salzsäure von 25^{0/0} HCl-Gehalt hinzugefügt. Die Bechergläser wurden sodann in ein alle sechs Gläser fassendes Wasserbad der Art gebracht, dass sie bis zum oberen Rande darin eingesenkt waren, darauf mit aufgelegten Uhrgläsern drei Stunden lang unter lebhaftem Kochen des Wassers erhitzt und das Erhitzen nach Wegnahme der Uhrgläser noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt, um das Volumen etwas zu verringern. Die Flüssigkeiten wurden alsdann abgekühlt, mit Natronlauge genau neutralisiert und wiederum auf 50^{ccm} aufgefüllt; 25^{ccm} dieser Flüssigkeit bei dem dextrinarmen, 20^{ccm} bei dem dextrinreichen Malzextrakte wurden mit 60^{ccm} Fehling'scher Lösung nach Allihn*) aufgeköcht, das gebildete Kupferoxydul durch ein Soxhlet'sches Asbestfiltrerröhrchen abfiltriert und im Wasserstoffstrom reduziert. Als Gewicht des Filtrerröhrchens wurde jedoch nicht das Anfangsgewicht desselben in Anrechnung gebracht, sondern dasjenige, welches sich ergab, nachdem das Kupfer durch starke Salpetersäure gelöst, mit Wasser viermal nachgewaschen und das Rohr zweimal mit Alkohol und Äther, wie Morgen**) beschreibt, nachgespült worden war, da die Angabe Morgen's, dass das Asbestfilter durch das Filtrieren der heissen alkalischen Flüssigkeit erfahrungsmässig um 1—2 mg an Gewicht verliere, vollauf bestätigt gefunden wurde. Aus dem Gewichte des Kupfers wurde nach der Allihn'schen Tabelle der Traubenzucker gefunden.

Zur Bestimmung der bei der Fällung des Dextrins mit Alkohol mitgerissenen Maltose wurden nach dem bekannten Verfahren***) 25^{ccm} der nicht invertierten Lösung mit 60^{ccm} Fehling'scher Lösung vier Minuten lang gekocht, das Kupferoxydul wie oben weiter behandelt und aus dem Kupfer nach der Wein'schen Tabelle die Maltose gefunden. Diese wurde nach der Gleichung

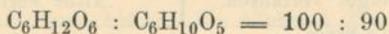


*) Böckmann. S. 801 u. 737. Schmidt, Pharm. Chemie 1889. II. S. 755.

**) Böckmann. S. 802.

***) Böckmann. S. 805. Schmidt. S. 780.

auf Traubenzucker berechnet und aus der Differenz zwischen letzterem und dem durch Inversion erhaltenen Werte fernerhin nach der Gleichung



das Dextrin ermittelt.

II. Nach dem bisher gebräuchlichen Verfahren.

5,0 Malzextrakt wurden in Wasser gelöst, die Lösung zu 500 ccm aufgefüllt, filtriert und zu den folgenden Versuchen benutzt.

25 ccm dieser Malzextraktlösung wurden in der eben beschriebenen Weise zur Bestimmung der Maltose verwendet und letztere zugleich auf Traubenzucker berechnet.

Ferner wurden mit je 50 ccm der Malzextraktlösung sechs Bechergläser von etwa 100 ccm Inhalt beschickt, zu denselben 1,0 ccm, 2,0 ccm, 3,0 ccm, 4,0 ccm und 5,0 ccm Salzsäure von 25 % HCl-Gehalt hinzugefügt, die Lösungen, wie unter I beschrieben, invertiert und in 25 ccm derselben der Traubenzucker gewichtsanalytisch ermittelt.

Die Differenz zwischen dem aus der Maltosebestimmung berechneten Traubenzucker und dem durch Inversion gefundenen wurde dann auf Dextrin berechnet.

Die nachfolgenden Zusammenstellungen zeigen die gefundenen Werte. Wie bereits bemerkt, sind sämtliche vorstehend beschriebenen Operationen zweimal ausgeführt worden; es finden sich daher in den Tabellen stets zwei Werte, a und b, von denen die mit gleichen Buchstaben bezeichneten zusammengehören.

A. Nicht invertierte Flüssigkeit.

Helfenberger Verfahren.			Altes Verfahren.		
	Cu-Menge in grm, aus 25 ccm (I), bez. 20 ccm (II) Flüssigkeit.	Berechnet auf Trauben- zucker.	Cu-Menge in grm, aus 25 ccm Flüssigkeit.	Berechnet auf % Maltose.	Berechnet auf % Trauben- zucker.
Malzextrakt I. (Dextrinarm.)	a) 0,042	0,0375	a) 0,1905	67,06	70,59
	b) 0,050	0,0448	b) 0,1900	66,88	70,40
Malzextrakt II.	a) 0,067	0,0600	a) 0,159	55,80	58,73
	b) 0,065	0,0586	b) 0,158	55,44	58,35

B. Invertierte Flüssigkeit.

	Helfenberger Verfahren.			Altes Verfahren.		
	Salzsäure-Menge in ccm.	Cu-Menge in grm, aus 25 ccm (I), bez. 20 ccm. (II) Flüssigkeit	% Dextrin.	Salzsäure-Menge in ccm.	Cu-Menge in grm, aus 25 ccm Flüssigkeit.	% Dextrin.
Malzextrakt I. (Dextrinarm.)	0,5	a) 0,153	2,92			
		b) 0,152	2,35			
	1,0	a) 0,187	4,19	1,0	a) 0,324	0,00
		b) 0,183	3,52		b) 0,332	0,00
	2,0	a) 0,202	4,76	2,0	a) 0,345	1,80
		b) 0,202	4,24		b) 0,344	1,76
	3,0	a) 0,200	4,68	3,0	a) 0,350	2,81
		b) 0,203	4,27		b) 0,345	1,98
	4,0	a) 0,197	4,57	4,0	a) 0,348	2,42
		b) 0,203	4,27		b) 0,343	1,58
	5,0	a) 0,201	4,72	5,0	a) 0,345	1,80
		b) 0,201	4,19		b) 0,340	0,97
Malzextrakt II. (Dextrinreich.)	0,5	a) 0,201	3,87			
		b) 0,230	5,39			
	1,0	a) 0,275	7,45	1,0	a) 0,304	4,28
		b) 0,325	10,05		b) 0,310	5,79
	2,0	a) 0,350	11,18	2,0	a) 0,329	9,24
		b) 0,365	12,08		b) 0,331	9,92
	3,0	a) 0,386	13,03	3,0	a) 0,339	11,26
		b) 0,379	12,79		b) 0,337	11,19
	4,0	a) 0,389	13,18	4,0	a) 0,335	10,46
		b) 0,382	12,95		b) 0,335	10,80
	5,0	a) 0,389	13,18	5,0	a) 0,333	10,07
		b) 0,382	12,95		b) 0,330	9,80

Wie die vorstehende Zusammenstellung lehrt, wird die grösste Menge von Traubenzucker bei Anwendung des Helfenberger Verfahrens gebildet, und zwar bleiben die höchsten Werte des alten Verfahrens, sowohl beim dextrinarmen, wie beim dextrinreichen Malzextrakte um 1,9 0/0 gegen die höchsten Zahlen der Helfenberger Methode zurück. Es steht dieser Befund im Widerspruch zu der Angabe Soeldner's*), dass die Werte der Helfenberger Methode mit denen durch direkte Inversion des Extraktes erhaltenen nahe übereinstimmen.

Wie die Tabelle weiter zeigt, wird nach dem alten Verfahren die grösste Menge Dextrose erhalten beim dextrinarmen Extrakte, wenn 3 — 4 ccm, beim dextrinreichen, wenn 3 ccm Salzsäure zur Anwendung gelangten; die Parallelanalysen zeigen beim dextrinarmen Malzextrakte Schwankungen von 0,9 0/0 und nur die des dextrinreichen Extraktes befriedigen unter sich. Demgegenüber bewegen sich die höchsten Werte des Helfenberger Verfahrens in ziemlich weiten Grenzen, nämlich beim dextrinarmen Extrakt zwischen 2 und 5 ccm, beim dextrinreichen zwischen 3 und 5 ccm, und die höchsten Schwankungen in den Zahlen der Parallelanalysen betragen bei Malzextrakt I 0,35 0/0, bei Malzextrakt II 0,24 0/0.

Diese Vorzüge — grösste Dextrosebildung beim Invertieren, ohne zu eng begrenzten Salzsäurezusatz — sprechen so deutlich für das Helfenberger Verfahren, dass demgegenüber die grössere Umständlichkeit nicht in Betracht kommen kann.

Das Helfenberger Verfahren muss der alten Methode gegenüber ausserdem auch noch insofern auf eine grössere Genauigkeit Anspruch erheben, als durch die Trennung des Dextrins vom grössten Teil der Maltose die Möglichkeit geschaffen ist, eine fünfmal grössere Menge von Extrakt zur Bestimmung zu verwenden, so dass Schwankungen in den gefundenen Kupfermengen hier nicht so stark das Ergebnis der Analyse beeinflussen, als beim alten Verfahren.

Die gefundenen Verhältnisse zwischen Säure und Extrakt dürften nur dann eine grössere Verschiebung erleiden, wenn man etwa mit dem Namen „Malzextrakt“ jene Produkte von bedeutend geringerem Trockenrückstande und mit Alkoholzusatz — Malzbier à la Hoff — einbegreift; die vorliegende Abhandlung kann natürlich nur auf die bekannten Präparate Bezug haben, deren Konsistenz schon im Interesse der Haltbarkeit und des Versandes so geringen Schwankungen unter-

*) Pharm. Zeitung 1889. Nr. 58. S. 442.

worfen ist, dass letztere für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommen.

Mit Benutzung vorstehenden Materials gestaltet sich nunmehr der Gang des Helfenberger Verfahrens zur Bestimmung des Dextrins im Malzextrakte folgendermassen:

Man löst

5,0 Malzextrakt

in

25 ^{ccm} Wasser,

versetzt die Lösung im langsamen Strahl unter Umrühren mit

400,0 absoluten Alkohols,

stellt 12 Stunden zum Absetzen beiseite, filtriert darauf die klar gewordene Flüssigkeit, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn durch zweimaliges Aufgiessen von absolutem Alkohol nach; man löst ihn sodann in etwa

60 ^{ccm} Wasser,

kocht die Lösung auf, filtriert sie und bringt sie nach dem Abkühlen auf

100 ^{ccm}.

Diese Dextrin-Maltoselösung benutzt man zu folgenden Bestimmungen:

A. Man erhitzt

50 ^{ccm} der Dextrin-Maltoselösung

mit

4 ^{ccm} Salzsäure von 25 ^{0/0} HCl-Gehalt

in einem Becherglase von etwa 100 ^{ccm} Inhalt mit aufgelegtem Uhrglase 3 Stunden lang im Wasserbade unter lebhaftem Kochen des Wassers und zwar so, dass das Becherglas bis zum Rande in das Wasserbad eingesenkt erscheint, setzt darauf das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch $\frac{1}{2}$ Stunde fort, kühlt die Flüssigkeit ab, neutralisiert sie mit Natronlauge und füllt sie wieder auf 50 ^{ccm} auf. 25 ^{ccm} dieser Flüssigkeit — findet man über 10 ^{0/0} Dextrin, so empfiehlt es sich, den Versuch mit 20 ^{ccm} zu wiederholen — verwendet man sodann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn*) und findet aus dem er-

*) Böckmann. Chem. techn. Unters. 1888. S. 801. Schmidt. Pharm. Chemie 1889. II. S. 755.

haltenen Kupferwerte die Menge des Traubenzuckers nach der Allihn'schen Tabelle.)*

B. Man verwendet

25 ^{ccm} der Dextrin-Maltoselösung

zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefällten Maltose nach Soxhlet**), findet aus der erhaltenen Kupfermenge nach der Wein'schen Tabelle die Maltose und berechnet letztere durch Division mit 0,95 auf Traubenzucker. Aus der Differenz beider Traubenzuckermengen findet man durch Multiplikation mit 0,9 das Dextrin.

Durch die vorliegende Arbeit finden auch die von Soeldner***) gegen das Helfenberger Verfahren gemachten Einwendungen, soweit sie wesentlich und nicht bereits von E. Dieterich†) berührt worden sind, ihre Erledigung.

Extracta fluida.

Wir brachten in den vorjährigen Annalen die ersten Versuche zur Prüfung einer grösseren Anzahl von Fluidextrakten, indem wir in einer Reihe nach dem Verfahren des Dieterich'schen Manuals dargestellter Extrakte das spez. Gewicht, den Trockenrückstand, die Asche und den Alkoholgehalt bestimmten; wir haben diese Art der Untersuchung mit Ausnahme der Alkoholbestimmung auch im verflossenen Jahre fortgesetzt und geben in nachfolgender Zusammenstellung die erhaltenen Werte.

Vergleicht man die nachstehenden Zahlen mit denjenigen der vorjährigen Tabelle, so zeigt der grösste Teil derselben leidliche Übereinstimmung, zwischen manchen bestehen jedoch auch ganz bedeutende Unterschiede; offenbar ist das Material noch zu gering, um Schlussfolgerungen daraus zu ziehen.

Nach der gleichen Richtung, wie die unserigen bewegen sich die

*) Fresenius. Quant. Analyse 1884. S. 597.

**) Schmidt. S. 780. Boeckmann. S. 805.

***) Pharm. Zeitung 1889. No. 58.

†) Pharm. Zeitung 1889. No. 64 u. 69.

Extractum fluidum.	Spez. Gew.	Prozente Trocken- rückstand.	Prozente Asche.
Berberis aquifol.	0,955	16,86	0,62
Cascaræ sagradae	1,075	30,78	1,06
	1,060	29,92	2,42
	1,040	25,80	2,10
Gelsemii	0,910	13,86	0,14
Gossypii	0,862	6,54	0,18
Grindeliae	0,945	17,28	1,50
Hamamelidis	1,046	19,20	1,98
Hydrastis Canad.	0,965	18,42	0,50
Kava-Kava	0,914	6,92	0,80
Manaca	0,960	22,64	0,36
Piscidiae Erythr.	0,904	2,50	0,30
Salicis nigr.	1,063	35,04	0,68
Secalis cornuti	1,003	16,56	1,70
Stigmatis Mais	1,010	17,40	4,00
Viburni prunifol.	0,953	13,42	0,54

von Unger und Frank*) und weiterhin von Schmidt**) unternommenen Untersuchungen einzelner Fluidextrakte; erstere geben folgende Werte an:

Extr. fl. Cascaræ sagradae.

Spez. Gew.: 1,077.

Trockenrückstand: 27,8, und 27,05 0/0.

Asche: 1,24 0/0.

Extr. fl. Hydrastis Canad.:

Spez. Gew.: 1,049—1,70, 1,060, 1,069.

Trockenrückstand: 21,4—30 0/0, 23,04 0/0, 23,70 0/0.

Asche: 2,31 0/0, 1,99 0/0.

G. B. Schmidt bringt folgende Zahlen für Extr. fl. Hydrastis Canad.:

Spez. Gew.: 0,994, 0,962, 1,070, 1,008.

Trockenrückstand: 25 0/0, 23 0/0, 24 0/0, 15,8 0/0.

Zur Verbesserung des Herstellungsverfahrens der Fluidextrakte hält es J. W. Lloyd***) für zweckmässig, das Drogenpulver zunächst durch Besprengen mit Wasser mässig zu durchfeuchten, zwölf Stunden

*) Pharm. Zeit. 1889. S. 768.

**) Pharm. Zeit. 1889. S. 370.

***) New-Yorker Pharm. Rundsch. 1889, 165 d. Ph. Centralh. 1889. S. 545.

stehen zu lassen und dann erst mit Alkohol wie gewöhnlich zu behandeln. Verfasser will durch das Anfeuchten mit Wasser die Drogen annähernd zum natürlichen Zustande zurückführen und glaubt, dass dadurch die löslichen Bestandteile derselben für Weingeist leichter ausziehbar sind, da starker Weingeist durch Wasserentziehung das Zellgewebe oberflächlich verhärtet, dagegen verdünnter es leichter durchdringt. Wasser und Weingeist sollen so bemessen sein, dass das Gemisch derselben der Alkoholstärke des vorgeschriebenen Menstruums entspricht.

Der Vorschlag mag für die Fluidextrakte neu sein, für die Tinkturen, bei denen doch wohl in dieser Beziehung dieselben Verhältnisse obwalten dürften, ist er längst bekannt und längst widerlegt. Bereits vor vier Jahren*) schrieben wir hierüber:

„Da vielfach der Glaube besteht, dass bei jenen Tinkturen, für welche Spiritus dilutus vorgeschrieben ist, eine bessere Extraktion zu erzielen sei, wenn man das Vegetabil, „um es aufzuschliessen“, mit dem Wasseranteil des Spiritus dilutus 12 Stunden maceriere und dann erst den dazu gehörigen Weingeist hinzufüge, so machten wir auch in dieser Richtung drei Versuche, aber mit negativem Erfolg, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

Name der Tinkturen.	Getrennt maceriert.		Nach der Pharmakopöe bereitet.	
	‰ Trocken- rückstand	Spez. Gew.	‰ Trocken- rückstand	Spez. Gew.
Tinct. Valerianae	3,08	0,911	3,12	0,9115
„ Gallarum	11,39	0,950	11,38	0,950
„ Chinae	3,75	0,917	3,80	0,9175

Beide Reihen wurden mit denselben Rohmaterialien gearbeitet, in derselben Temperatur und gleich lange Zeit maceriert.“

*) Helfenberger Geschäftsbericht. 1886. S. 80.

Extracta solida.

Extractum Senegae solidum.

In einer „Beiträge zur Kenntnis der Senegawurzel“ überschriebenen Arbeit*) hat im vergangenen Jahre L. Reuter den dankenswerten Versuch unternommen, zu einer im pharmaceutischen Laboratorium leicht und schnell ausführbaren Wertbestimmungsmethode der Senegawurzel zu gelangen. Ist die Arbeit auch noch nicht als abgeschlossen zu betrachten, da der Verfasser zur Aufstellung einer Harz- und Fettbestimmungsmethode erst noch weiteres Material sammeln muss, so haben doch die Untersuchungen Reuter's die Notwendigkeit einer Prüfung der Senegawurzel auf das Vorhandensein von Salicylsäure-Methylester ergeben, weil letzterer in alter Wurzel gänzlich fehlen kann.

Wir haben die Reuter'sche Prüfung auf das hier viel begehrte Senega-Präparat, das Extractum Senegae solidum übertragen; dieselbe ist einfach ausführbar und gestaltet sich folgendermassen:

Man maceriert

3,0 Extr. Seneg. solid.

mit

30,0 Äther

unter öfterem Umschütteln eine Stunde lang, filtriert hierauf den Auszug in ein kleines Becherglas, setzt

20^{ccm} Wasser

hinzu und lässt den Äther bei gelinder Wärme abdunsten. Setzt man nun zu der wässerigen Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so nimmt die Flüssigkeit eine rot-violette Färbung an.

Ferrum.

Indifferente Eisenoxydverbindungen.

Drei neue sogenannte indifferente Eisenoxydverbindungen.**)

In einer unserer früheren Arbeiten***) haben wir uns bemüht, Reaktionen aufzufinden, durch welche Eisenalbuminat und Eisenpeptonat

*) Arch. Pharm. 1889. S. 309. 452. 549.

***) Mitgeteilt Pharm. Centralh. 1889. S. 231.

***) Pharm. Centralh. 1888, 30, 363.

unterschieden werden können; wir haben unter diesen besonders die Reaktion der Lösungen beider Verbindungen gegen Natriumbicarbonat und das Verhalten des nach dem Abdampfen der Lösungen verbleibenden Rückstandes gegen Wasser hervorgehoben, als den einfachsten Weg, wirkliches Ferripeptonat von Pseudo-Ferripeptonat, als welches beispielsweise der Pizzala'sche Liquor anzusprechen ist, zu unterscheiden.

Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten haben wir nun die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, dass das an der erwähnten Stelle angegebene Verhalten des Natriumbicarbonats zu beiden Eisenverbindungen ein anderes ist, wenn man letztere vorher in geeigneter Weise mit Natriumcitrat zu Doppelverbindungen vereinigt.

Wir haben daher dieses Verhalten auch in Bezug auf andere indifferente Eisenoxydverbindungen einer Prüfung unterzogen, deren Ergebnis wir in nachfolgender Tabelle vorlegen; ein erfreuliches Resultat haben uns diese Arbeiten insofern geliefert, als es uns im Laufe derselben gelang, drei neue „indifferente“ Eisenoxydverbindungen zu gewinnen, denen wir für die therapeutische Verwendbarkeit ein gutes Prognostikon stellen zu können glauben.

Wir bemerken zu der folgenden Zusammenstellung, dass wir des besseren Vergleichs wegen das Verhalten des Natriumbicarbonats zur ursprünglichen Lösung mit aufführen.

Aus Nachstehendem ergibt sich, dass Natriumcitrat ein vorzügliches Reagens ist, um wirkliches Ferripeptonat von Pseudo-Ferripeptonat (saurer Ferri-Albuminat, nur teilweise peptonisiertes Ferri-Albuminat) zu unterscheiden; der durch dasselbe hervorgerufene Niederschlag muss sich bei wirklichem Ferripeptonat als Überschuss des Fällungsmittels wieder auflösen.

Wir erkennen ferner, dass Natriumcitrat und verschiedene „indifferente“ Eisenoxydpräparate Doppelverbindungen bilden und als solche gegen Reagentien widerstandsfähiger sind, wie die ursprünglichen Ferriverbindungen. Besonders interessant ist, dass der sauer reagierende Ferrioxychloridliquor und der Liquor Ferri dialysati nach Zusatz von neutralem Natriumcitrat selbst neutral wird und sich in dieser Verbindung zu einem klar löslichen Rückstande eindampfen lässt, ja dass jetzt sogar nach Zusatz vom gleichen Gewicht Natriumbicarbonat kein Niederschlag entsteht und auch diese Lösung beim Eindampfen einen in Wasser klar löslichen Rückstand hinterlässt.

Ferri-Verbindungen.	Verhalten bei Zusatz von		
	Natriumbicarbonat.	Natriumcitrat.	Natriumcitrat und dann Natriumbicarbonat.
Liquor Ferri albuminati klar alkalisch „Marke Helfenberg“	bleibt klar, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.	bleibt klar, beim Erhitzen entstehen Ausscheidungen.	wie vorher.
Liquor Ferri albuminati trübe alkalisch Drees (Original-Präparat).	bleibt unverändert, beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.	bleibt unverändert, beim Erhitzen entstehen Ausscheidungen.	wie vorher.
Liquor Ferri albuminati neutral oder sehr schwach sauer nach der Vorschrift Helfenberger Annalen 1887, 21.	sofortige starke Trübung.	es entsteht ein dickflockig, Niederschlag, der sich bei längerem Stehen oder durch Erhitzen zu geringem Teil wieder löst.	der durch Natriumcitrat entstandene Niederschlag löst sich durch Bicarbonat und Erhitzen etwas mehr, wie vorher.
Liquor Ferri peptonati Pizzala (Original-Präparat).	verhält sich genau wie das vorige Präparat.	verhält sich genau wie das vorige Präparat.	verhält sich genau wie das vorige Präparat.
Liquor Ferri peptonati „Marke Helfenberg“ (nach der Vorschrift Pharm. Centralh. 1888, 30, 366 bereitet).	es entsteht sofort ein Niederschlag.	es entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder vollständig und klar löst. Die Lösung wird neutral.	in der mit Natriumcitrat versetzten, wieder klar gewordenen Lösung bringt Bicarbonat keine Veränderung hervor.
Liquor Ferri dialysati.	es entsteht sofort ein Niederschlag.	es entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder löst. Jetzt eingedampft, hinterbleibt ein wasserlöslicher Rückstand.	wenn der durch Natriumcitrat entstandene Niederschlag wieder in Lösung übergegangen ist, bringt Natriumbicarbonat keinen Niederschlag mehr hervor; ja diese Lösung hält sogar Kochen und vorsichtiges Eindampfen aus und liefert einen in Wasser klar löslichen, alkalisch reagierenden Rückstand.

Ferri-Verbindungen.	Verhalten bei Zusatz von		
	Natriumbicarbonat.	Natriumcitrat.	Natriumcitrat und dann Natriumbicarbonat.
Liquor Ferri oxychlorati. Ph. G. II.	verhält sich wie der vorhergehende.		
Tinctura Ferri composita Athenstädt. (Original-Präparat.)	verhält sich wie eine Lösung von Ferrum oxydatum saccharatum.		
Ferrum oxydatum sac- saccharatum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	kalt keine Ver- änderung; durch Erhitzen ent- steht ein flocki- ger Nieder- schlag.	erleidet keine Veränderung.	nach Zusatz von Natriumcitrat bringt das Bicar- bonat beim Er- hitzen keinen Nie- derschlag mehr hervor.
Ferrum oxydatum manni- tatum. 10 pCt. Fe. (Lösung.)	bleibt klar, und Erhitzen bringt keine Veränderung hervor.		
Ferrum oxydatum lacto- saccharatum. 10 pCt. Fe (Lösung.)	ebenso.		
Ferrum oxydatum dextri- natum. 10 pCt. Fe. (Lösung)	ebenso.		
Ferrum albuminatum. Frisch aus Liq. Ferri oxychlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 364).	_____	löst sich leicht darin zu einer klaren Flüssig- keit.	_____
Ferrum albuminatum. Frisch aus Liq. Fer. sesquichlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 365).	_____	löst sich leicht darin; die Lö- sung erscheint im auffallenden Licht trübe.	_____
Ferrum peptonatum. Frisch aus Liq. Ferri oxy- chlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 366).	_____	löst sich leicht; Lösung ist klar.	_____
Ferrum peptonatum. Frisch aus Liq. Fer. ses- quichlorati gefällt (s. Pharm. Centralh. 1888, 30, 366).	_____	löst sich leicht; die Lösung ist im durchfallen- den Licht klar, im auffallenden trübe.	_____

Es verdient schliesslich noch hervorgehoben zu werden, dass sich frisch gefälltes Eisenalbuminat und Eisenpeptonat in Natriumcitrat lösen und mit ihm neutrale, ziemlich widerstandsfähige Verbindungen eingehen.

Die Nutzenwendung aller dieser Studien gipfelt, wie schon bemerkt, in der Bereicherung der sogenannten indifferenten Eisenverbindungen um weitere drei Nummern.

Wir erlauben uns hierzu die folgenden Herstellungsverfahren vorzulegen:

Ferrum albuminatum c. Natrio citrico.

40 Liter Aquae destillatae

erhitzt man zum Kochen und lässt auf 50° C. abkühlen. Man nimmt
20 Liter davon

und vermischt mit

1200,0 Liquoris Ferri oxychlorati.

In den weiteren

20 Liter Aquae destillatae 50° C.

löst man unter Rühren

300,0 Albuminis ex ovis siccis grosse pulv.,

coliert und giesst die Kolatur ebenfalls unter Rühren langsam in die Eisenlösung.

Man verdünnt nun

40,0 Liquoris Natri caustici recentis Ph. G. II.

mit

360,0 Aquae destillatae

und neutralisiert sehr scharf obige Mischung durch allmählichen Zusatz mit

q. s. (ca. 300,0) dieser verdünnten Lauge.

Der dadurch entstandene Niederschlag von Ferrialbuminat wird mit destilliertem Wasser, welches durch Kochen luft- und kohlenstofffrei gemacht und auf 50° C. abgekühlt ist, so lange durch Absitzenlassen ausgewaschen, bis das abgezogene Wasser keine Chlorreaktion mehr giebt, und dann auf einem dichten genässten Leinentuch gesammelt.

Andererseits

löst man

30,0 Acidi citrici

in

120,0 Aquae destillatae,

neutralisiert unter Erhitzen mit

q. s. (60,0 bis 65,0) Natrii carbonici cryst.

und setzt die erkaltete Natriumcitratlösung dem abgetropften und in eine Porzellanschale gebrachten Ferrialbuminatniederschlag zu.

Wenn sich alles gelöst hat, koltiert man und dampft die Kolatur bei einer Temperatur, welche 40° C. nicht übersteigt, am besten in einem Vacuumapparate, möglichst rasch zur Syrupdicke ein. Man giesst die Masse nach dem Erkalten auf Glasplatten, lässt trocknen und schabt die Lamellen ab. Ein Aufpinseln ist nicht statthaft, weil die Masse dabei leicht Luftbläschen in grosser Zahl aufnimmt (schaumig wird) und dann trübe Lamellen liefert.

Eigenschaften des Präparates:

Glänzende, dunkel granatrote, luftbeständige Lamellen, welche sich in der Hälfte ihres Gewichts Wasser lösen. Die Lösung hat granatrote Farbe, ist völlig neutral, besitzt keinen Geruch und einen schwach salzigen, kaum an Eisen erinnernden Geschmack.

Erhitzen der Lösung bringt für den Augenblick keine Veränderung hervor, jedoch verdickt sich später die erhitzte Lösung und gelatiniert.

Weingeist fällt aus der Lösung einen flockigen Niederschlag (Ferrialbuminat), Chlornatrium, selbst in konzentrierter Lösung zugesetzt, dagegen nicht.

Kaustische Alkalien und Ammoniak bringen keine Veränderung hervor.

Schwefelammon, in genügender Menge zugesetzt, fällt das Eisen als Schwefeleisen aus.

Säuren scheiden sofort einen dicken flockigen Niederschlag ab.

Ferrocyankalium, Rhodankalium, sowie Tannin bewirken keine Veränderung, durch letzteres tritt nur eine etwas dunklere Färbung ein.

Beim Vermischen mit Jodkaliumlösung scheidet sich kein Jod aus.

Milch und Eiweisslösungen werden durch den Zusatz der Lösung nicht verändert.

Der Gehalt an Fe beträgt 15% .

Der Vorzug dieses Präparates vor anderen Albuminaten besteht darin, dass dasselbe absolut neutral und weniger empfindlich ist, wie die alkalischen Ferrialbuminatlösungen.

Für die Praxis des Apothekers dürfte dem neuen Präparate vor

allen bisherigen, zur Herstellung eines Liquor Ferri albuminati bestimmten der Preis zuzuerteilen sein vermöge seiner Fähigkeit, sich leicht in Wasser zu lösen, ohne eines Zusatzes von Säure oder von Alkali zu bedürfen.

Um aus Ferrum albuminatum c. Natrio citrico einen solchen neutralen Liquor mit 0,42% Fe herzustellen, hätte man folgende Vorschrift einzuhalten:

28,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico

löst man in

770,0 Aquae destillatae,

setzt der Lösung eine Mischung von

100,0 Spiritus,

100,0 Spiritus Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici

zu, filtriert nach 24stündigem Absitzenlassen und wäscht das Filter mit so viel destilliertem Wasser nach, dass das Gesamtgewicht

1000,0

beträgt.

Ferrum peptonatum c. Natrio citrico.

100,0 Albuminis ex ovis sicci grosse pulv.

löst man unter Rühren in

5 Liter Aquae destillatae,

fügt der Lösung

180,0 Acidi hydrochlorici,

5,0 Pepsini

hinzu und digeriert bei 40° C. so lange (12 Stunden), 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

1200,0 Liquoris Ferri oxychlorati,

5 Liter Aquae destillatae.

Man neutralisiert abermals, jetzt aber sehr genau mit zehnfach verdünnter Natronlauge, und wäscht den entstandenen Niederschlag mit destilliertem Wasser durch Absetzenlassen so lange aus,

als das Waschwasser noch eine Chlorreaktion giebt. Den ausgewaschenen Niederschlag sammelt man auf einem genässten Leinentuche und lässt ihn hier abtropfen.

Unterdessen löst man in einer Porzellanschale
35,0 Acidi citrici

in

120,0 Aquae destillatae,

neutralisiert unter Erhitzen mit

q. s. (70,0 bis 80,0) Natrii carbonici crystallisati,

lässt erkalten und trägt nun den abgetropften Niederschlag ein. Wenn sich letzterer gelöst hat, dampft man im Dampfbade bis zur Syrupdicke ein, lässt erkalten und streicht mit einem Pinsel auf Glasplatten, um nach dem Trocknen die Lamellen abzustossen.

Die Eigenschaften des Präparates lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Chokoladebraune, leicht zerbrechliche und fast glanzlose Lamellen, welche beim Zerreiben ein ockerfarbenedes Pulver liefern, keinen Geruch besitzen, mild salzig, zuletzt entfernt eisenartig schmecken, wenig hygroskopisch sind und sich leicht in kaltem Wasser lösen. Die kalt bereitete Lösung ist trübe rotbraun und zeigt, wenn sie bewegt wird, Wolken, wie wir sie von Flüssigkeiten mit fein verteilter Thonerde kennen. Wird diese Lösung erhitzt, so klärt sie sich vollkommen und erscheint nun völlig blank.

Die Lösung ist neutral. Weingeist ruft einen Niederschlag hervor, nicht aber Chlornatriumlösung.

Kohlensäure, doppeltkohlensäure Alkalien und Ammoniak ergeben keine Veränderungen. Letzteres ist bemerkenswert, weil Ammoniak in der reinen Ferripeptonatlösung je nach Konzentration in kürzerer oder längerer Zeit einen Niederschlag hervorruft.

Ätzende Alkalien, Säuren, sowie Schwefelammonium fällen sofort die Eisenverbindung bez. Schwefeleisen aus.

Ferrocyankalium und Rhodankalium bewirken keine Veränderung; Tannin färbt die Lösung etwas dunkler, ohne jedoch die bekannte Eisenreaktion hervorzurufen.

Beim Vermischen mit Jodkaliumlösung scheidet sich kein Jod aus.

Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten werden durch Zusatz der Lösung nicht verändert.

Hundert Teile des trockenen Präparates enthalten ungefähr 15 $\frac{0}{10}$ Fe.

Um aus dem Ferrum peptonatum c. Natrio citrico einen neutralen Liquor mit 0,42⁰/₀ Fe herzustellen, verfährt man nach folgender Vorschrift:

28,0 Ferri peptonati c. Natrio citrico
löst man durch Erhitzen in
870,0 Aquae destillatae,
setzt
100,0 Spiritus Cognac
zu, filtriert und wäscht das Filter mit so viel destilliertem Wasser nach, dass das Gesamtgewicht
1000,0
beträgt.

Ferrum dialysatum c. Natrio citrico.

(Ferrum oxychloratum c. Natrio citrico.)

30,0 Acidi citrici
löst man in einer Porzellanschale in
120,0 Aquae destillatae
und neutralisiert unter Erhitzen mit
q. s. (60,0—65,0) Natrii carbonici crystallisati.
Man fügt

1000,0 Liquoris Ferri oxychlorati oder dialysati ($3\frac{1}{2}$ ⁰/₀ Fe) hinzu und dampft im Dampfbad bis zur Syrupdicke ein. Die erkaltete Masse streicht man auf Glasplatten, stösst nach dem Trocknen in einer Temperatur von mindestens 40⁰ C. in Lamellen ab und bewahrt diese in gut verschlossenen Gefässen auf.

Eigenschaften des Präparates:

Dunkel-braunrote, hygroskopische, fast glanzlose Lamellen, welche sich in Wasser leicht zu einer vollkommen klaren, dunkel-rotbraunen Flüssigkeit lösen lassen.

Die Lösung ist neutral, von schwach salzigem, kaum an Eisen erinnerndem Geschmack.

Säuren und kaustische Alkalien verursachen einen Niederschlag, nicht dagegen Ammoniak, kohlen-saure und doppeltkohlen-saure Alkalien nur dann, wenn sie in bedeutendem Überschuss zugesetzt werden.

Schwefelammon erzeugt einen Niederschlag, ebenso Weingeist, nicht aber Chlornatrium.

Ferrocyan-kalium und Rhodan-kalium bewirken keine Veränderung,

durch Tannin wird die Lösung etwas dunkler, ohne dass jedoch die bekannte Eisenreaktion eintritt.

Bei Zusatz von Jodkalium wird kein Jod frei.

Milch und eiweisshaltige Flüssigkeiten werden durch Zusatz der Lösung nicht verändert.

Der Eisengehalt beträgt 31—33 %.

Wir erwähnten bereits die eigentümliche Erscheinung, dass beim Vermischen eines sauer reagierenden Liquor Ferri oxychlorati mit der neutralen Lösung von Natriumcitrat in oben vorgeschriebenem Verhältnis eine neutrale Mischung entsteht; eine Erklärung dafür erhoffen wir von späteren Untersuchungen.

Ferner möchten wir nochmals auf die Eigentümlichkeit hinweisen, dass das neue Präparat durch das gleiche Gewicht doppeltkohlen-sauren Natrons nicht zersetzt wird, ja sich damit zu einem klar löslichen, alkalisch reagierenden und schmeckenden Rückstand eindampfen lässt. Das Ferrum dialysatum c. Natrio citrico ist dadurch auch geeignet, in kohlen-saure Wässer, vor allem in Sodawasser genommen zu werden.

Jedenfalls zeigt das Präparat ein wesentlich anderes Verhalten wie das Ferrioxychlorid oder der Liquor Ferri dialysati, besonders schon deshalb, weil es von styptischen Eigenschaften durchaus frei ist. Einen grossen Vorzug besitzt es noch dadurch, dass es nicht zu hoch im Preise steht.

Wir dürfen mit Vorstehendem unsere heutigen Mitteilungen schliessen und wollen nur noch bemerken, dass die hiesige Fabrik die Herstellung des Ferrum albuminatum c. Natrio citrico und eines neutralen Liquors daraus, nicht aber die Fabrikation der beiden anderen Verbindungen aufgenommen hat. Es erübrigt uns jetzt nur noch, uns gegen die Bedenken, welche Herr A. Pellens gegen unser in Nr. 12 der Centralhalle beschriebenes Ferrum albuminatum solubile (Centralh. Nr. 14) erhebt, zu wenden.

Herr P. sagt, dass es vor dem unserigen bereits Ferrialbuminate, welche sich in NaOH lösten, gegeben habe, und dass unser Präparat nichts Neues sei. Wir haben das in der Weise auch nicht ausgesprochen, sondern nur betont, dass sich unser Ferrum albuminatum solubile vollständig und klar in stark verdünnter Lauge im Gegensatz zu dem im Handel befindlichen Präparate löse. Bei dieser Behauptung müssen wir auch stehen bleiben.

Die grössere oder geringere Menge Natronlauge, die zum Lösen des Ferrialbuminats nötig ist, hat für die therapeutische Wirkung des Liquors nach unserer Ansicht nicht die Bedeutung, welche ihr Herr P. beilegt, weil es sich hier nicht um eine Lösung im physikalischen, sondern im chemischen Sinne handelt, d. h. es wird das Natron zum grössten Teil gebunden und befindet sich dann als Verbindung im Liquor. Man kann sich hiervon am leichtesten überzeugen dadurch, dass man mit unserem Ferrum albuminatum und 8,0 Lauge 1000,0 Liquor bereitet und andererseits 8,0 Lauge mit 1000,0 Wasser verdünnt. Mit Hilfe von rotem Lackmuspapier wird man leicht erkennen, in welcher Flüssigkeit das Natron pure vorhanden ist und in welcher es gebunden wurde. Der Liquor Ferri albuminati reagiert nur sehr schwach, dagegen die verdünnte Lauge stark alkalisch.

Da Herr P. einen möglichst neutralen und dabei haltbaren Liquor Ferri albuminati als Ideal hinstellt, erlauben wir uns, seine Aufmerksamkeit auf das vorher beschriebene Ferrum albuminatum c. Natrio citrico und den daraus bereiteten Liquor zu lenken. Beide dürften um so mehr das Interesse erregen, weil wir ihnen offen die Herstellungsmethoden mit auf den Weg geben und nicht versuchen, nach berühmten Mustern sie als Geheimmittel einzuführen.

Die Herstellungen des Ferrialbuminatliquors aus trockenen Präparaten.*)

Am Schlusse unserer Arbeit in Nr. 15 der Pharm. Centralhalle konnten wir der Kürze der Zeit wegen nur mit wenigen Worten auf die Bedenken, welche Herr A. Pellens in Nr. 14 derselben Zeitschrift gegen die Verwendung eines alkalischen Liquor Ferri albuminati erhob, eingehen. Wir wiesen auf den qualitativ zu bestimmenden Unterschied in der Alkalität, welcher zwischen einem nach der von uns gegebenen Vorschrift mit 8,0 Natronlauge bereiteten 1 kg Liquor und 8,0 Natronlauge mit Wasser auf 1 kg verdünnt besteht, hin und hatten hervor gehoben, dass die Lauge als solche nur zum Teil vorhanden und im übrigen gebunden sei. Wir mochten uns mit dieser im allgemeinen gegebenen Erklärung nicht zufrieden geben und stellten inzwischen durch Neutralisation mit Citronensäure die gegebenen Verhältnisse fest. Die gewonnenen Ergebnisse sind folgende:

*) Mitgeteilt Pharm. Centralhalle 1889. S. 251.

8,0 Natronlauge von 1,16 spez. Gew. bedürfen zur Neutralisation genau 2,0 krystallisierter Citronensäure, dagegen 1 kg mit 8,0 derselben Natronlauge bereiteter Liquor Ferri albuminati nur 1,2 Citronensäure, also 0,8 weniger. Das Äquivalent Natronlauge dieser 0,8 Citronensäure beträgt nach obiger Feststellung 3,2, so dass diese Menge als vom Ferrialbuminat gebunden zu betrachten ist.

Wir dürfen hieraus entnehmen, dass unsere Erklärung richtig war.

Wir wollen übrigens der weiteren Ansicht des Herrn Pellens, dass ein neutraler oder schwächer alkalischer Liquor den Vorzug verdiene, durchaus nicht entgegenreten. Im Gegenteil tragen wir derselben volle Rechnung, indem wir mit Berücksichtigung unserer früheren Arbeiten über denselben Gegenstand in folgendem die Vorschriften zu allen Abstufungen und Formen von Eisenalbuminat-Liquor vorzulegen uns erlauben. Wir gehen dabei von unseren beiden löslichen Präparaten, dem Ferrum albuminatum solubile und dem Ferrum albuminatum c. Natrio citrico aus und glauben, dass der Apotheker mit dem einen oder anderen derselben leicht im stande ist, jedweden Bedürfnisse zu genügen.

A. Herstellung des Liquor aus

Ferrum albuminatum solubile

20⁰/₀ Fe „Marke Helfenberg“.

a) alkalisch und klar:

20,0 Ferri albuminati solubilis „Marke Helfenberg“

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

780,0

beträgt.

Man setzt nun

8,0 Liquoris Natri caustici (1,16 spez. Gew.)

zu, schüttelt zeitweilig bis zur völligen Lösung, die in höchstens 24 Stunden erfolgt ist, und fügt zuletzt hinzu

100,0 Spiritus,

100,0 Spiritus Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici

b) wenig alkalisch und schwach trübe:

Man verfährt wie bei *a*, bricht aber von der Wassermenge 100,0 ab, löst

0,8 Acidi citrici

darin und setzt diese Lösung nach und nach dann zu, wenn sich das Ferrialbuminat in der Lauge vollständig gelöst hat. Schliesslich giebt man die alkoholische Mischung dazu.

Nach dem eingangs aufgestellten Saturationsverhältnis zwischen Lauge und Citronensäure und unter Berücksichtigung derjenigen Natriummenge, welche vom Ferrialbuminat gebunden ist, würde dieser Liquor 1,6 ungebundene Lauge auf 1000,0 enthalten.

c) neutral und trübe:

Man verfährt wie bei *b*, nimmt aber 1,2 Acidi citrici.

Die nach *a*, *b* und *c* bereiteten Liqueures lässt man 24 Stunden stehen und giesst dann ab. Statt der drei genannten Tinkturen kann man auch die von der Pharmakopöe-Kommission des deutschen Apothekervereins empfohlene Aromatisierung mit 250,0 Aquae Cinnamomi vornehmen. Dieselben sind dann mit zur Lösung des Ferrialbuminats zu benutzen und von obigen 780,0 Wasser abzuziehen.

Die drei Vorschriften geben Liqueures mit 0,40/0 Fe.

B. Herstellung des Liquor aus

Ferrum albuminatum c. Natrio citrico

15 0/0 Fe „Marke Helfenberg“.

a) neutral und wenig trübe:

28,0 Ferri albuminati c. Natrio citrico „Marke Helfenberg“
löst man unter öfterem Schütteln in
770,0 Aquae destillatae,
setzt der Lösung

100,0 Spiritus,

100,0 Spiritus Cognac,

1,5 Tincturae Zingiberis,

1,5 „ Galangae,

1,5 „ Cinnamomi Ceylanici

zu, lässt 24 Stunden absitzen, giesst ab oder filtriert.

b) wenig alkalisch und klar:

Man verfährt wie bei *a*, setzt aber dem Wasser

2,0 Liqueoris Natri caustici (1,16 spez. Gew.)

zu.

Die nach *a* und *b* bereiteten Liquores lässt man 24 Stunden absetzen und giesst dann ab. Statt der drei genannten Tinkturen kann man auch hier die von der Pharmakopöe-Kommission des deutschen Apothekervereins empfohlene Aromatisierung mit 250,0 *Aquae Cinnamomi*, die von obigen 770,0 Wasser abzuziehen wären, vornehmen.

Die nach beiden Vorschriften gewonnenen Liquores enthalten $0,4 \frac{0}{0}$ Fe.

c) *Liquor Ferri albuminati saccharatus* nach Brautlecht.

42,0 *Ferri albuminati c. Natrio citrico* „Marke Helfenberg“

schüttet man in eine Flasche, welche

200,0 *Aquae destillatae*,

4,0 *Liquoris Natri caustici* (1,16 spez. Gew.)

enthält. Man schüttelt zuweilen, bis Lösung erfolgt ist, und setzt dann

750,0 *Syrupi simplicis*,

20,0 *Tincturae aromaticae*

zu. Nach 24stündigem Stehen giesst man ab. Der Eisengehalt des so bereiteten Liquors beträgt $0,6 \frac{0}{0}$.

Die vorstehenden Formeln mögen vielleicht Manchem zu vielseitig erscheinen, weil sie in der Hauptsache nur scheinbar unwesentliche Eigenschaften ein und desselben Präparates verändern; die Erfahrung hat uns jedoch gelehrt, dass die äussere Form des Eisenalbuminatliquors für den praktischen Apotheker durchaus nicht gleichgültig, dass letzterer vielmehr vielfach mit derselben zu rechnen gezwungen ist. Gerade die Mannigfaltigkeit unserer Formeln lässt uns deshalb hoffen, dass wir mit Aufstellung derselben alle bis jetzt in dieser Richtung geäusserten Wünsche erfüllt haben.

Das Dialysieren sogen. indifferenten Eisenoxydverbindungen.*)

Mitte des vorigen Jahres berichtete ich**), dass es mir auf dem Wege der Dialyse gelungen sei, ein vollkommen in Wasser lösliches und dabei haltbares Ferrimannit mit einem Eisengehalt von $40 \frac{0}{0}$ herzustellen. Ich ging damals nicht weiter auf das Verfahren ein, da ich weitere Versuche anzustellen gedachte; heute nun bin ich in der Lage, umfassendere Mitteilungen machen zu können.

*) Vortrag von Eugen Dieterich auf d. Naturforschervers. zu Heidelberg. Ph. Centralh. 1889. S. 584.

**) Pharm. Centralh. 1888, No. 30.

Bei Herstellung des 40prozentigen Mannitates wurde beobachtet, dass nicht nur Mannit, sondern auch der grösste Teil des Alkalis diffundierte. Diese Erscheinung legte es nahe, zu versuchen, ob man durch Dialyse den alkalischen Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit, Dextrin und Albumin das Alkali nicht vollständig entziehen könne und weiter, ob sich die sauren Verbindungen mit Albumin und Pepton ähnlich verhalten würden.

Ich teilte die zu studierenden Präparate in Anbetracht dessen, dass sie eine verschiedene Behandlung erfordern würden, in drei Gruppen:

- A. Alkalische Verbindungen des Eisenoxydes mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin;
- B. Alkalische Verbindungen des Eisenoxydes mit Albumin;
- C. Saure Verbindungen des Eisenoxydes mit Albumin und mit Pepton.

Alle diese Verbindungen wurden in dünnen Lösungen verschieden lange dialysiert, und zwar unter zeitweiligem Feststellen der durch die Dialyse bewirkten Abnahme an Alkali bez. Säure.

Ausgeführt wurde die Dialyse mit sogen. Osmosepapier, wie es in den Zuckerfabriken Anwendung findet.

Auf diese Weise ergaben sich folgende Resultate:

Gruppe A.

Ferrisaccharat.

Ich ging vom 3prozentigen Präparat aus, dessen Natriumgehalt (auf Na_2O berechnet) 9 auf 100 Fe_2O_3 betrug, löste dasselbe in vier Teilen Wasser und dialysierte unter täglich zweimaligem Erneuern des Wassers so lange, bis die dem Exarysator entnommenen Wässer nicht mehr alkalisch reagierten.

Die im Dialysator befindliche Lösung war anfänglich vollkommen klar, trübte sich aber allmählich in dem Grade, als Alkali und Zucker diffundierten und schied schliesslich einen flockigen voluminösen Niederschlag ab, der sich als Eisensaccharat mit Spuren von Alkali erwies, während die überstehende Flüssigkeit wasserhell war. Wurde dieses Saccharat mit so viel Zucker, dass wieder ein 3proz. Präparat resultieren musste, erhitzt, so ging es in Lösung über, und zwar bei Anwendung kleinerer Zuckermengen langsam und unvollkommen und bei

grossen Zuckerüberschuss rasch und vollkommen. Die wässrige Lösung dieses nur Spuren Alkali enthaltenden Eisensaccharates war scheinbar neutral.

Wurde dagegen eine grössere Menge des trockenen Präparates (z. B. 50 g) eingäschert, so reagierte die Asche schwach alkalisch und enthielt 0,028 Na_2O auf 100 Fe_2O_3 .

Um den im Dialysator ausgeschiedenen Eisenzucker völlig alkali-frei zu erhalten, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und hier so lange mit Wasser ausgewaschen, bis der Ablauf selbst nach dem Eindampfen nicht mehr alkalisch reagierte.

Jetzt zeigte der Niederschlag, der, da er eine nicht alkalisch reagierende Asche lieferte, als völlig alkalifrei angesprochen werden durfte, gegen Zucker ein wesentlich anderes Verhalten, es war nämlich der grösste Überschuss an letzterem nicht mehr im Stand, den Niederschlag in Lösung überzuführen.

Eine vollständige Neutralität konnte nur erzielt werden, wenn das Alkali, gleichgültig ob viel oder wenig vorhanden war, durch Citronensäure abgestumpft wurde. Jede andere Säure rief Zersetzung hervor. Wie ich früher*) an anderer Stelle mitteilte, zeigt der Ferrialbuminatliquor dasselbe Verhalten, ja das reine Ferrialbuminat ist sogar in Natriumcitrat löslich.

Bemerkenswert war, dass ein alkaliarmes Präparat, obwohl es frisch klar löslich war, diese Eigenschaft bei längerem Aufbewahren wieder verlor; ferner war es auffallend, dass mit der fortschreitenden Dialyse und damit zusammenhängend mit der Verringerung des Alkalis die Lösung eine dunklere Färbung annahm und auf Zusatz von Alkali wieder heller wurde.

In all den Beobachtungen finden wir das bestätigt, was Herr Professor Ernst Schmidt in einer ausführlichen Arbeit über Eisenzucker bereits feststellte**), nämlich, dass eine gewisse, wenn auch geringe Alkalimenge notwendig ist für die vollständige Löslichkeit des Ferrisaccharats in Wasser.

Ferrimannit.

Dasselbe verhielt sich beim Dialysieren genau so wie das Saccharat. Der durch Entziehung des Alkalis entstandene Niederschlag war in

*) Pharm. Centralh. 1889, S. 232.

**) Archiv d. Pharm. 1888, S. 41.

überschüssigem Mannit löslich, wenn noch eine Kleinigkeit Alkali vorhanden, und unlöslich, wenn das Alkali vollständig entfernt war. Mit Citronensäure liess sich das Alkali neutralisieren.

Die alkaliarme Verbindung verlor die Eigenschaft der Wasserlöslichkeit bei längerem Aufbewahren.

Der Alkaligehalt des im frischen Zustand löslichen Präparates war von 9 auf 0,14 Na_2O pro 100 Fe_2O_3 herabgedrückt worden.

Ferrilactosaccharat.

Das Dialysieren verlief viel langsamer, wie bei den beiden vorhergehenden. Im übrigen wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Die alkaliarme Verbindung, deren Gehalt von 9 auf 0,047 Na_2O pro 100 Fe_2O_3 vermindert werden konnte, war frisch wasserlöslich und zersetzte sich bei längerem Aufbewahren.

Ferridextrinat.

Die Anwendung der Dialyse auf diese Verbindung musste ein besonderes Interesse erregen, weil ein kolloidaler Körper vorlag und anzunehmen war, dass vom Dextrin im Gegensatz zu Zucker, Milchsucker und Mannit nur wenig gemeinsam mit dem Alkali diffundieren würde. Der Erfolg entsprach durchaus den Erwartungen, aber die Diffusion des Alkalis ging langsamer von statten, wie bei den Krystalloid-Verbindungen. Da der notwendige Überschuss an Dextrin im Dialysator stets vorhanden war und blieb, trat die Ausscheidung eines Niederschlages viel später, wie bei den Krystalloid-Verbindungen ein. Dieser schliesslich doch erhaltene Niederschlag zeigte das auffällige Verhalten, dass er sich durch Erhitzen in Dextrin wieder löste, trotzdem er auf einem Filter so lange ausgewaschen worden war, als das Waschwasser nach dem Eindampfen noch eine alkalische Reaktion zeigte. Da dies den bisherigen Erfahrungen widersprach, musste festgestellt werden, ob durch das Auswaschen wirklich alles Natron entfernt war. Die Asche von 50 g eines solchen scheinbar alkalifreien Dextrinates reagierte in der That alkalisch und enthielt auf 100 Fe_2O_3 — 0,058 Na_2O . Das alkalische Präparat konnte mit Citronensäure neutralisiert werden.

Ich musste bei diesen Arbeiten die Überzeugung gewinnen, dass das Dextrinat die festeste Verbindung von allen ist; einen sprechenden Beweis hierfür liefert die Haltbarkeit des alkaliarmen Dextrinats. Es

blieb nach wochenlangem Liegen an der Luft unverändert und behielt seine Wasserlöslichkeit bei. Diese Eigenschaften kommen aber nur einem Präparat mit 3⁰/₀, nicht aber einem solchen mit 10⁰/₀ Fe zu.

Aus dem anderen und zwar günstigeren Verhalten der kolloidalen Verbindung möchte ich schliessen, dass das kolloidale Eisen mehr Affinität zu Kolloiden, wie zu Krystalloiden besitzt.

Die Einführung des alkaliarmen Dextrinates in die Therapie erscheint mir der Mühe wert, besonders nachdem bereits das alkalische in Herrn Prof. Thomas in Freiburg einen warmen Fürsprecher gefunden hat. Ich möchte das neue Präparat als Ferrum dextrinatum dialysatum bezeichnen, da ihm das Prädikat „alkalifrei“ von Rechts wegen nicht zukommt.

Gruppe B.

Welche Wandlungen die Herstellung des Liquor Ferri albuminati durchzumachen hatte, bis ich zu jenem Verfahren gelangte, das ich noch heute fabrikmässig anwende und das die Pharmakopöe-Kommission des D. A.-V. adoptierte, ist Ihnen durch meine früheren Veröffentlichungen bekannt, auch dass sich der haltbarste Liquor bequem aus trockenem Ferrialbuminat bereiten lässt.

Gegen diese letzte Methode*) erhob Pellens**) Bedenken, weil gegen die frühere Vorschrift die Natronlauge von 6 auf 8 g pro 1 kg Liquor vermehrt worden war; er betonte, dass eine möglichst geringe Alkalität wünschenswert sei. Der Pellens'sche Artikel war für mich noch besonders die Veranlassung, die Dialyse, nachdem sie sich beim Saccharat, Lactosaccharat, Mannitat und Dextrinat zur Reduktion des Alkalis bereits bewährt hatte, auch auf den Liquor Ferri albuminati, wie er aus dem trockenen Präparat gewonnen wird, anzuwenden.

Ich brachte den Liquor in den Dialysator, liess täglich zweimal das Wasser ergänzen und fuhr so lange damit fort, bis das verbrauchte Wasser nicht mehr alkalisch reagierte. Es war dazu ein Zeitaufwand von 8 bis 10 Tagen nötig. Der Liquor wurde dann sofort dem Dialysator entnommen und mit dem nötigen Weingeist versetzt. Ein weiteres Fortsetzen des Dialysierens hatte die Zersetzung des Liquors, anfänglich Gelatinieren und dann Ausscheiden des Ferrialbuminates in Form eines flockigen Niederschlages im Gefolge.

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

**) Pharm. Centralh. 1889, S. 14.

Der anfänglich alkalische Liquor wirkt nach der Dialyse auf selbst sehr empfindliches rotes Lackmuspapier nicht mehr. Dampft man ihn dagegen auf die Hälfte oder ein Drittel ein, so erhält man eine sehr schwache alkalische Reaktion. Eine bestimmte Menge Alkali ist also noch vorhanden und von ihrem Vorhandensein ist die Löslichkeit des Ferrialbuminats abhängig. Wir finden das bestätigt in dem schon berichteten Vorgang, dass durch zu langes Dialysieren die Löslichkeit aufgehoben wird und weiter in den Ergebnissen der vor und nach der Dialyse ausgeführten Analysen.

Vor der Dialyse:

2,290	0/10	Trockenrückstand,
0,758	"	Asche (alkalisch reagierend),
		0,600 0/10 Fe ₂ O ₃ ,
		0,158 " Alkalisalze,
		darin 0,013 0/10 Na ₂ O.

Nach der Dialyse:

2,090	0/10	Trockenrückstand,
0,646	"	Asche (nicht alkalisch reagierend),
		0,600 0/10 Fe ₂ O ₃ ,
		0,046 " Na ₂ SO ₄ .

Der Gehalt der aus dem dialysierten Liquor gewonnenen Asche an Natriumsulfat, das seine Existenz dem Schwefelgehalt des Albumins verdankt, zeigt, dass nicht alles Na₂O durch die Dialyse entfernt war.

Bei der Analyse von Liquor Ferri albuminati kann der Schwefelgehalt des Albumins insofern zu Irrtümern Veranlassung geben, als das freie Alkali nicht mehr als solches, sondern als schwefelsaures Salz gefunden wird.

Ein im Handel befindlicher sogenannter neutraler Liquor Ferri albuminati, der beim Eindampfen auf die Hälfte seines Volumens gleichfalls alkalisch reagierte, lieferte bei der Untersuchung fast dieselben Zahlen, nämlich

1,960	0/10	Trockenrückstand,
0,586	"	Asche (nicht alkalisch),
		0,544 0/10 Fe ₂ O ₃ ,
		0,042 " Na ₂ SO ₄ .

Dieser Liquor gelatinierte nach einigen Wochen und zersetzte sich dann vollständig. Der Fabrikant schien also die Dialyse etwas unvorsichtig, d. h. zu lange angewandt zu haben.

Gruppe C.

Die mit Albuminat- und mit Peptonat-Liquor angestellten dialytischen Versuche ergaben folgende Resultate:

Ein Albuminatliquor, welcher vor der Dialyse 0,018 % HCl enthielt, liefert fort und fort saure Exarysationswässer. Es war nicht möglich, trotz fünfwöchigen Dialysierens, es dahin zu bringen, dass die Wässer auf blaues Lackmuspapier nicht mehr reagierten, weshalb von weiterem Dialysieren Abstand genommen wurde.

Die Wiederholung der Versuche lieferte dieselben negativen Resultate. Immerhin war die Säuremenge erheblich zurückgegangen und betrug nach der Dialyse nur noch 0,0018 % HCl, also den zehnten Teil.

Der Peptonatliquor zeigte dasselbe Verhalten. Sein Gehalt an HCl betrug vor der Dialyse 0,018 %, nach derselben 0,003 %.

Auf den dialytischen Beweis, dass mit eintretender Neutralität die Ausscheidung unlöslichen Ferri-Albuminat bzw. Peptonat ausgeschieden wird, musste ich leider verzichten. Ich musste mich damit begnügen, die Neutralität durch Abstumpfen der Säure mit Natronlauge herbeizuführen und hierdurch die Ausscheidung des Niederschlages und damit die Unmöglichkeit der Neutralität festzustellen.

Fasse ich die Ergebnisse der Arbeit zusammen, so darf ich zu den Schlüssen kommen:

- a) dass die Wasserlöslichkeit der Verbindungen des Eisenoxyds mit Zucker, Milchzucker, Mannit und Dextrin durch einen, wenn auch sehr geringen Gehalt an Alkali bedingt ist;
- b) dass die Verbindungen mit Albumin entweder alkalischen oder sauren Charakter haben müssen, um wasserlöslich zu sein;
- c) dass nur ein saures wasserlösliches Peptonat existiert;
- d) dass die Neutralität der unter a und b genannten Verbindungen nicht durch Entziehung des Alkalis, sondern nur durch Abstumpfen des letzteren mit Citronensäure zu erreichen ist.

*) Weiter macht auf besondere Anfrage Dieterich Mitteilungen über einen angeblich

alkalifreien Eisenzucker,

für welchen neuerdings um ein Patent nachgesucht wird.

Nach der Patentanmeldung besteht das Verfahren darin, das Eisen-

*) Sitzungsbericht der Abteilung Pharmacie auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg. Pharm. Centralh. 1889. S. 588.

hydroxyd aus möglichst verdünnten Lösungen bei einer 15° C. nicht übersteigenden Temperatur auszufällen, es bei derselben Temperatur innerhalb 10 Stunden auszuwaschen und dann (eventuell auf freiem Feuer) mit so viel Zucker einzukochen, dass ein Saccharat mit $3\frac{0}{10}$ Eisen entsteht.

Als Fällungsmittel soll eine Alkalilösung beziehungsweise Ammoniak verwendet werden.

D. hat nach diesem Verfahren siebenmal arbeiten, und zwar einmal mit Ätznatron, einmal mit Natriumcarbonat und fünfmal mit Ammoniak ausfällen lassen. Beim Einkochen auf freiem Feuer hinterblieb eine schwarzbraune Masse; dieselbe giebt mit Wasser eine dunkelbraune Flüssigkeit, die nicht ganz klar ist und im ersten Augenblicke einer Lösung gleich sieht. Filtriert man dieselbe, so geht erst eine dunkle Flüssigkeit durch das Filter; das Filtrat wird heller und heller und läuft schliesslich farblos durch. Das Filter erscheint dann mit einer eisenbraunen Niederschlagsschicht beschlagen.

Dass keine Lösung, sondern nur eine feine Verteilung des Eisenhydroxydes vorlag, bestätigte sich ferner dadurch:

1. dass die Pseudolösung im Probierröhrchen schon nach ein bis mehreren Stunden absetzte und über einer flockig abgesetzten Masse eine wasserhelle Flüssigkeitsschicht zeigte. Wurde geschüttelt, so erhielt die Flüssigkeit ihr vorheriges Aussehen. Abhalten der Luft durch Überschichten mit Paraffinöl konnte die Trennung nicht verhindern;

2. dass unterm Mikroskop bei einer Vergrößerung von 120 die einzelnen Flocken neben wasserheller Flüssigkeit leicht zu erkennen waren;

3. dass auf Zusatz von geringen Mengen Lauge eine wirkliche Lösung entstand. Dasselbe wurde erreicht, wenn man der syrupdick eingekochten Masse eine Kleinigkeit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcitrat hinzufügte und das Kochen einige Augenblicke fortsetzte.

Es genügte für diesen Zweck soviel Natriumcitrat, dass auf 100 Fe_2O_3 7 Citronensäure, neutralisiert durch $3,3 \text{ Na}_2\text{O}$ kommen.

Hiernach kann nach dem von Herrn Athenstädt zum Patent angemeldeten Verfahren ein alkalifreier, in Wasser vollkommen löslicher Eisenzucker nicht hergestellt werden.

Zum Verfahren selbst ist zu bemerken, dass es durchaus nicht neu ist, Eisenhydroxyd

- a) aus möglichst dünnen Lösungen,
- b) bei einer Temperatur unter 15° und
- c) mit Beschleunigung der Arbeit

herzustellen. Wer jemals empfindliche Eisenpräparate bereitet hat, wird bestätigen, dass diese Kautelen längst existieren. Auch gelten diese Regeln für alle, nicht bloss für Eisenniederschläge.

* * *

Wie die vorstehende Sammlung der im vorigen Jahre über indifferente Eisenpräparate veröffentlichten Arbeiten beweist, haben wir uns in diesem Zeitraum wieder stark damit zu beschäftigen Gelegenheit gehabt. Der Verbrauch der Eisenmittel ist in der Neuzeit überall ein zunehmender; über die therapeutische Wirksamkeit unserer Präparate entnehmen wir dem „Bericht über die Thätigkeit des Jenner'schen Kinderspitals in Bern im Laufe des Jahres 1888, veröffentlicht von dem Arzte des Spitals, Prof. Dr. R. Demme“, folgendes:

„Ich füge am Schluss dieses der Besprechung therapeutischer Fragen gewidmeten Abschnittes unseres Jahresberichtes noch bei, dass uns von Herrn Eug. Dieterich in Helfenberg bei Dresden eine Reihe der nach seiner Methode dargestellten neuen Eisenverbindungen zu klinischen Versuchen übergeben und dem entsprechend von uns geprüft worden sind. Ich erwähne unter denselben das Ferrum oxydatum mannitatum, ferner das dextrinatum, das saccharatum solubile und das lactosaccharatum, ebenso den Liquor ferri albuminati (neutral und alkalisch) und den Liquor ferri peptonati. Ich verwendete von diesen Präparaten in unserer Poliklinik, und zwar bei 15 bis 16 Jahre alten, in ihrer Geschlechtsentwicklung stehenden, an reiner Chlorose leidenden Mädchen. Als Resultat dieser allerdings nur wenige Individuen umfassenden Versuchsreihe kann ich mitteilen, dass diese Präparate gern genommen und ohne irgend welche Verdauungsstörung dem Organismus einverleibt werden konnten. Die kontrollierende Zählung der roten Blutkörperchen vor Beginn der Darreichung des betreffenden Präparates und nach mehrwöchentlichem Gebrauch desselben wies, gegenüber der erst konstatierten krankhaften Verarmung der Blutmasse bis auf 3 500 000 und selbst noch weniger rote Blutkörperchen pro mm³, später eine der Norm entsprechende Zunahme bezw. Herstellung des Normalgehaltes des Blutes an roten Blutzellen, sowie des Hämoglobingehaltes im Ganzen nach. Es entsprechen diese Prä-

parate den Anforderungen, die wir an ein in der Praxis zweckmässig verwertbares Eisenpräparat zu stellen berechtigt sind.“

Ferner äusserte sich Herr Professor Thomas auf dem Ober-rheinischen Ärztetag in Freiburg*) über unsere Präparate in lobender Weise; wir entnehmen dem Referate über seinen daselbst gehaltenen Vortrag folgende Stelle:

„Vortragender gedenkt zunächst einiger Eisenpräparate, unter welchen Ferrum albuminatum cum Natrio citrico, dargestellt von der pharmaceutischen Fabrik Dieterich in Helfenberg bei Dresden, hervorgehoben zu werden verdient. Es ist leicht löslich, völlig neutral, geruchlos, wohlschmeckend. Eine Lösung dieses Präparates ist der Liquor Ferri albuminati; sonstige wohl verträgliche Präparate der genannten Firma sind Ferrum oxydatum lactosaccharatum, mannitatum, dextrinatum.“

Ferrum albuminatum.

Von den neu hergestellten Präparaten scheint das Ferrum albuminatum solubile „Marke Helfenberg“ einem wirklichen Bedürfnisse entgegengekommen zu sein, denn der Verbrauch dieses Mittels hat trotz der kurzen Zeit, welche seit seiner Einführung verflossen ist, eine Höhe erreicht, welche der des fertigen Liquors auch nicht im entferntesten nahesteht!

Eine Zusammenstellung aller Vorschriften zur Herstellung des Liquor Ferri albuminati, worin auch die seit der Veröffentlichung gemachten Erfahrungen und Verbesserungen berücksichtigt sind, ist vielleicht manchem willkommen; es mag deshalb darauf hingewiesen werden, dass sich dieselbe in der 3. Auflage des Dieterich'schen Manuales findet.

Abänderungsvorschläge zum Darstellungsverfahren des Liquor Ferri albuminati sind im vergangenen Jahre mehrere zu verzeichnen.

Unger**) sprach auf der Naturforscherversammlung in Heidelberg die Vermutung aus, dass, da sich Eisenalbuminat auch in Seife, daher auch Galle löse, das Drees'sche Präparat Galle oder Natrum choleïnicum enthalten möge, dafür spreche auch die grünliche Fluorescenz, Farbe und der schwach bitterliche Geschmack. Wir haben uns nun zwar nicht deshalb mit dem Ferrialbuminat beschäftigt, um

*) Ärztliche Mitteilungen aus und für Baden. 1889. S. 148.

**) Pharm. Centralh. 1889. S. 588.

die Zusammensetzung von geheim-gehaltenen Handelspräparaten zu ergründen, glaubten aber daraufhin doch, obwohl wir nicht einzusehen vermögen, welcher Vorteil in der Verwendung von Seife oder Galle liegen soll, zu eigner Umschau eine Anzahl von Versuchen nach dieser Richtung hin unternehmen zu müssen. Zu diesem Zwecke wurde gefälltes und ausgewaschenes Ferrialbuminat mit verschiedenen Mengen Seife zusammengebracht. Es zeigte sich hierbei, dass nur das aus Oxychloridliquor gefällte Ferrialbuminat in Seife löslich war, während das aus Sesquichloridliquor bereitete darin unlöslich erschien. Der so erhaltene Liquor war klar, wie ein mit Natronlauge bereiteter; es gelang jedoch nicht, ein bezüglich der Haltbarkeit befriedigendes Präparat zu erzielen. Auch in Galle erwies sich frisch gefälltes und ausgewaschenes Ferrialbuminat löslich, es bedurfte jedoch von ersterer einer solchen Menge, dass diese Versuche als gänzlich aussichtslos abgebrochen wurden.

Zu einer dialysierten *Solutio albuminatis ferri* gab Kruyse*) eine auch von der Pharm. Nederlandica aufgenommene Vorschrift, nach der man eine Lösung von 100 T. Eiweiss in 800 T. Wasser hineingiesst in ein Gemisch aus 18,4 T. Liquor. Ferri sesquichl. sesquipl. und 18,5 T. Wasser und dann das Gemisch dialysiert. Ein so bereiteter Liquor lieferte hier bei der Analyse folgende Zahlen:

3,88 Trockenrückstand,
0,17 Fe^2O^3 .

Der Liquor reagiert trotz weit fortgesetzter Dialyse ziemlich stark sauer und ist von herbem Geschmack; beim Erwärmen bleibt derselbe unverändert, Ammoniak ruft einen im Überschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag hervor. Ferrocyankalium und Rhodankalium liefern missfarbige Niederschläge. Das Präparat ist demnach nur ein saurer Eisenalbuminatliquor mit grossem Überschuss an Albumin; eine solche Flüssigkeit kann auch ohne Dialyse durch Mischen von Eiweisslösung mit Oxychloridliquor gewonnen werden. Da die „besten Handelsorten“ von Ferrialbuminatliquor alkalisch reagieren, so ist nicht recht einzusehen, wie die beschriebene *Solutio* nach der Behauptung des Verfassers jenen gleichkommen soll!

Einen etwas unklaren Angriff erfuhr unsere Angabe, dass die Kohlensäure der Luft von Bedeutung für die Haltbarkeit des Liquor

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 238.

Ferri albuminati sei von seiten Grüning's.)* Derselbe meint, dass nach unseren Vorschriften kein salzfreies Präparat zu erzielen sei, sondern nur nach seiner eignen, und dass allein die Abwesenheit von Salzen einen Liquor Ferri albuminati unbegrenzt lange Zeit vor dem Verderben schütze. Was den ersten Teil dieser Behauptungen anbetrifft, so hat denselben die Schriftstelle der Pharm. Zeitung bereits genügend widerlegt, wenn sie S. 44, Jahrgang 1890 sagt: „Von der Thatsache, dass Kohlensäure seinem eignen Präparat ebenfalls sehr gefährlich ist, kann Herr Grüning sich leicht überzeugen, wenn er von seinem Liquor etwas in ein Reagenzglas giesst und dann etwas Kohlensäuregas in das Reagenzglas leitet; bei einmaligem, kräftigen Umschütteln wird sich der Liquor in einen dicken Brei verwandelt haben. Luftkohlensäure ist aber ebenfalls CO_2 und muss die gleiche Wirkung, wenn auch in schwächerem Masse, besitzen.“ Mit seiner Behauptung jedoch, man könne nach unseren Vorschriften kein salzfreies Präparat erzielen, beweist Herr Grüning nur, dass er unsere Arbeiten nicht verfolgt hat und mindestens in der Kenntnis der neueren noch weit zurück ist. Der Grüning'sche Liquor**) wird durch ebenso umständliche, wie unnötige Operationen gewonnen, deren Endprodukt im günstigsten Falle das von uns unter der Bezeichnung Liquor Ferri albuminati dialysatus beschriebene, bedeutend einfacher herzustellende Präparat annähernd erreicht; ein nach Grüning'scher Vorschrift bereiteter Liquor muss sogar immer chlornatriumhaltig sein, da die Endoperation in einem Überführen der schwachsauren Lösung in schwach alkalische durch Natronlauge besteht! Sind schon in dem gebräuchlichen, durch Auflösen reinen Ferrialbuminats in ganz verdünnter Natronlauge hergestellten Liquor fremde Salze überhaupt nicht vorhanden, so kann beim Liquor Ferri album. dialysatus, dessen Natrongehalt auf ein Minimum heruntergedrückt worden ist, hiervon gar keine Rede mehr sein.

Wenn Herr Grüning weiter seinen Liquor nur deshalb nicht „absolut neutral“ herstellt, weil die Darstellung sehr verlustbringend ist und gar nicht verlangt wird, so stimmen wir zwar dem letzten Teile der Auslassung zu, im übrigen aber muss sie auch hier auf Unkenntnis der neueren Arbeiten zurückgeführt werden. Einen „absolut neutralen“ Eisenalbuminatliquor giebt es mit Ausnahme des durch Citronensäure neutralisierten überhaupt nicht; die Bezeichnung „neutral“ ist

*) Pharm. Zeitschrift für Russland 1889. S. 769.

**) Beckurts. Jahresbericht 1887. S. 446.

vielmehr, in jenen Fällen in „sehr schwach alkalisch“ zu berichtigen! Nimmt man die letzten Spuren freier Natronlauge durch Dialyse fort, so wird das Ferrialbuminat unlöslich — der Liquor geht auseinander. Übrigens ist es uns nie in den Sinn gekommen, die Kohlensäure der Luft allein für das Dickwerden des Ferrialbuminatliquors verantwortlich zu machen, haben wir doch im Gegenteil bereits im vorigen Jahre*) gesagt: „je sorgfältiger das Chlornatrium ausgewaschen und je schneller die ganze Arbeit vollendet wird, desto geringer ist die Neigung des Präparates zum Gelatinieren“ und so Herrn Grüning's Erfahrung längst verzeichnet, ja wir haben seitdem weiterhin die Beobachtung gemacht, dass der haltbarste Liquor aus trockenem Ferrialbuminat bereitet wird, ein Verfahren, welches sich schon deswegen für den praktischen Apotheker empfiehlt, weil er es so bequem in der Hand hat, den anzu-fertigenden Vorrat ganz nach Bedarf zu bemessen.

Ein wasserlösliches Eisenalbuminat glaubt Unger**) im Leberöl gefunden zu haben. Die wässrige Lösung dieses Körpers soll sich eindampfen lassen zu einem schwachbraunen Rückstand, der sich beim Erwärmen in Wasser wieder löst, die Verbindung wird aus dem Leberöl durch Vermischen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure gefällt, ist in Natronlauge löslich und giebt erst dann mit Ferrocyankalium allmählich Grün- dann Blaufärbung, wenn man starke Salpetersäure hinzusetzt und anhaltend erwärmt! Unger schliesst daraus, dass hierin das Eisen weit inniger an Eiweiss gebunden sei, als man das künstlich nachzuahmen vermöge. Zu der vorstehenden Eisenreaktion, die bereits Fischer***) als nicht einwandfrei bezeichnet, möchten wir bemerken, dass man durch längeres Erwärmen von Ferrocyankaliumlösung mit starker Salpetersäure ebenfalls eine Grünfärbung, doch wohl von Berliner Grün, erhält, die allmählich in eine Blaufärbung von Berliner Blau übergeht und sich auf Zusatz von etwas Albumin, das hier jedenfalls rein mechanisch wirkt, bald in Form eines blauen Niederschlags abscheidet! Im übrigen müssen wir ein Eisenalbuminat von so sonderbaren Eigenschaften denn doch erst näherer Untersuchung und weiteren Studiums von seiten seines Entdeckers für bedürftig erachten, ehe man demselben näher treten kann!

*) Helfenberger Annalen 1888. S. 88.

**) Pharm. Centralh. 1889. S. 262.

***) Pharm. Zeitung 1890. S. 72.

Ferrum oxydatum saccharatum verum.

Unsere in den vorjährigen Annalen veröffentlichte Analyse der Tinctura Ferri comp. Athenstaedt wurde von Athenstaedt angegriffen, indem er behauptete, dass das in der Asche gefundene Alkali von Alkalisalzen der Mischung, nicht aber von alkalihaltigem Saccharat herühre und zugleich eine Analyse von Fresenius veröffentlichte, aus welcher hervorging, dass letzterem ein alkalifreier Eisenzucker vorgelegen hatte.

Obwohl nun zwar durch diese Analyse des Eisenzuckers die des Streitobjektes, nämlich der Tinktur, gar nicht berührt wurde, so lag uns doch im Interesse der Sache an einer völligen Aufklärung; wir wandten uns in diesem Sinne an Herrn Athenstaedt mit der Bitte um eine Probe des alkalifreien Eisenzuckers. Herr Athenstaedt hielt es jedoch nicht für nötig, uns zu antworten!

Da nun aber einmal der alkalifreie Eisenzucker unser Interesse erregt hatte, so versuchten wir wiederholt nach dem inzwischen von Athenstaedt zum Patent angemeldeten Verfahren ein alkalifreies Eisensaccharat zu gewinnen, jedoch, wie S. 72 ausgeführt worden ist, immer vergeblich! Mussten wir so immer wieder die bisherige Annahme, dass das Eisenoxyd nur durch Vermittelung von Alkali sich zu Saccharat vereinigen könne, bestätigt finden, so wurden wir doch durch dies vergebliche Bemühen, die verborgene Weisheit einer Patentschrift aufzuspüren zu eigenem Vorgehen angeregt und sind auch wirklich durch zahlreiche Versuche zu einem Verfahren zur Herstellung alkalifreien Eisenzuckers gelangt. Wir haben uns darnach von der Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung überzeugt und berichtigen unsere frühere gegenteilige Ansicht in diesem Sinne.

Wir geben im folgenden das neue Verfahren bekannt und bemerken, dass wir für dasselbe keinen Schutz beantragen werden.

Man stellt zunächst ein Eisenhydroxyd dar nach der von Dieterich in seinem Neuen pharmaceutischen Manual unter „Ferrum aceticum siccum“ angegebenen Vorschrift, welche lautet:

„100,0 Liquoris Ferri sesquichlorati,
verdünnt mit

400,0 Aquae destillatae

und

100,0 Liquoris Ammonii caustici,

ebenfalls verdünnt mit

400,0 Aquae destillatae.

Beide Lösungen, möglichst kalt, werden gleichzeitig in dünnem Strahl unter Agitieren in ein Gefäss gegossen, welches

2000,0 Aquae

enthält und zu zwei Dritteln davon gefüllt ist.“

Den Niederschlag wäscht man durch Dekantieren aus, bis das Auswaschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt und nicht mehr auf empfindliches Lackmuspapier bläuend wirkt, presst ihn aus bis zu einem Gewichte von

80,0,

verreibt ihn dann mit

316,0 Zuckerpulver,

bringt das Gemisch in ein verschliessbares Gefäss und erhitzt zehn Stunden lang im kochenden Wasser- oder im Dampfbade. Nach Verlauf dieser Zeit erscheint die Mischung in Wasser klar löslich.

Man kann das so gewonnene, dreiprozentige Präparat auf Pergamentpapier ausgiessen und trocknen; es verliert jedoch nach 8—14 Tagen seine Klarlöslichkeit. Dagegen ist die Lösung haltbar, auch in der Verdünnung; eine solche Lösung steht in unserem Laboratorium bereits über ein Vierteljahr. Das nach Athenstaedt's Verfahren hergestellte Präparat ist dagegen nach Fresenius's Zeugnis in der Verdünnung zersetzlich. Gegen Reagentien verhält sich der alkalifreie Eisenzucker wie der alkalihaltige, die Lösung desselben reagiert jedoch auch gegen unser empfindliches Lackmuspapier neutral.

Ein längeres als zehnstündiges Erhitzen bei der Herstellung des alkalifreien Eisenzuckers ist zu vermeiden, da dabei die Verbindung leicht wieder auseinandergeht; dagegen braucht bei der von uns angegebenen Bereitungsweise entgegen dem Athenstaedt'schen Verfahren weder der Niederschlag innerhalb 10 Stunden ausgewaschen zu werden, noch ist es notwendig, den ausgewaschenen Niederschlag nicht länger als 12 Stunden ohne weitere Behandlung zu lassen. Wir haben unsere Versuche mit Niederschlägen angestellt, deren Herstellung von der Fällung an gerechnet bis zum Auspressen 6 Tage und darüber dauerte! Ja, wir haben sodann einen Teil dieses Niederschlages 14 Tage lang in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt und trotzdem damit nach unserem Verfahren lösliches Eisensaccharat erhalten.

Tinctura Ferri comp. Athenstaedt.

Da nach Ansicht des Herrn Athenstaedt der hohe Gehalt von Alkali, den wir in der Asche obigen Präparates im Vorjahre fanden, nur zugesetzten organischen Alkalisalzen — von der alkalischen Reaktion seiner Tinktur nimmt Herr Athenstaedt gar keine Notiz — entstammt, so kommt die Tinktur jetzt, um ähnliche Vorkommnisse zu vermeiden, unter der Bezeichnung „frei von Alkali und Alkalisalzen“ in den Handel.

Wir erlaubten uns, die Flüssigkeit daraufhin einmal näher anzusehen, verdampften 30,0 im Wasserbade zur Hälfte des Volumens, um den Alkohol zu verjagen und prüften die Reaktion durch Eintauchen von Lackmuspostpapier während 5 Minuten. Dieselbe war deutlich alkalisch — nach dem über die Eigenschaften des alkalifreien Eisenzuckers Gesagten ein böses Zeichen! Wir versuchten daher auch den Trockenrückstand und bestimmten im wässrigen Auszug der Asche durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure das freie Alkali. Es wurden gefunden 0,318 % Asche und hierin 0,0015 % Na^2O .

Da nach früheren Analysen die Tinktur etwa 0,22 % Fe enthält, so kommen jetzt auf 100 Fe^2O^3 0,47 Na^2O , der verwendete Eisenzucker würde also noch nicht einmal den von uns S. 67 beschriebenen, bescheidener Weise von uns nur alkaliarm genannten Eisenzucker, der auf 100 Fe^2O^3 bloss 0,028 Na^2O enthält, erreichen, geschweige denn als alkalifrei bezeichnet werden können!

Ferrum dextrinatum verum.

Die Bereitung ist genau dieselbe, wie die des alkalifreien Eisensaccharates.

Ferrum dextrinatum.

Das Eisendextrinat hat zu Anfang dieses Jahres eine neue Anwendung gefunden zur Herstellung sogenannten Eisenbieres, wozu es sich vermöge seiner Eigenschaft, gegen Kohlensäure unempfindlich zu sein, ganz besonders eignet. Die Herstellung geschieht nach folgender Vorschrift:

- 1 T. Ferr. dextrinat. 10 % „Marke Helfenberg“
reibt man an mit
- 10 T. Aq. dest.,
erhitzt zum Kochen und lässt erkalten. Die erkaltete Lösung giesst man in

90 T. eines schweren Bieres (Exportbier)

mischt vorsichtig, um Kohlensäureverlust zu vermeiden, lässt 14 Tage lang in einem kalten Keller lagern und zieht sodann auf Flaschen.

Noch besser thut man, wenn man ein möglichst malzreiches Bier unmittelbar nach der Gärung mit dem Dextrinat versetzt und dann auf die Lagerfässer bringt oder auch, wenn man die entsprechende Menge Dextrinatlösung in die Lagerfässer bringt, bevor man das frisch gegorene Bier in dieselben füllt.

Das Eisen ist in dieser Mischung so wenig herauszuschmecken, dass auch Gesunde solche Arznei nicht verschmähen dürften!

Ferrum dialysatum.

Zum Einstellen des Liquor Ferri dialysati auf das richtige spez. Gewicht empfiehlt Kranzfeld*) den Liquor durch Ausfrierenlassen zu konzentrieren, da beim Eindampfen über 60° das Eisenoxychlorid gerinnt. Wir haben, um diese Angaben auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen, einige Ausfrierversuche angestellt und zwar den einen mit einem dünnen Liquor von 1,045 spez. Gew., den andern mit einem solchen von 1,05 spez. Gew., also von der Konzentration des Liquor Ferri oxychlorati. Sowohl in dem gefrorenen, wie in dem konzentrierten Teile wurde das spez. Gew. und der Säuregehalt bestimmt. Das Ergebnis war folgendes:

A. Liquor Ferri dialysati.	Spez. Gew.	1,045.	Säuregehalt:	0,51 $\frac{0}{10}$ HCl.
Gefrorener Teil.	" "	1,005.	"	: 0,03 " "
Nicht gefrorener Teil.	" "	1,063.	"	: 0,65 " "
B. Liquor Ferri dialysati.	" "	1,05.	"	: 0,6 " "
Gefrorener Teil.	" "	1,011.	"	: 0,07 " "
Nicht gefrorener Teil.	" "	1,057.	"	: 0,58 " "
C. Nicht gefrorener Teil von B. nach nochmaligem Ausfrieren.				
Gefrorener Teil.	Spez. Gew.	1,013.	Säuregehalt:	0,11 $\frac{0}{10}$ HCl.
Nicht gefrorener Teil.	" "	1,07.	"	: 0,70 " "

Es ist demnach wohl möglich, durch Ausfrierenlassen das spez. Gew. des dialysierten Eisenliquors zu erhöhen, auch ist das Verfahren

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 428.
Helfenberger Annalen.

für die Ausführung im kleinen empfehlenswert; für die Ausführung im grossen dürfte der Umstand, dass der ausgefrorene Teil ja immerhin noch eisenhaltig ist, schliesslich doch wohl für die Beibehaltung des alten Verfahrens, des Eindampfens, sprechen, zumal bei richtig geleiteter Dialyse dem aus dem Dialysator kommenden Liquor nur sehr wenig am richtigen spez. Gewichte zu fehlen pfllegt.

Ferrum oxychloratum.

Die Leichtigkeit, mit der sich das Eisenhydroxyd mit Salzsäure in den allerverschiedensten Verhältnissen zu basischen Verbindungen vereinigt, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob auch noch andere Säuren derartige Verbindungen einzugehen im stande sind. Es wurden deshalb zwei Reihen von Versuchen unternommen, in denen einmal mit Natriumcarbonat gefälltes und das andere Mal mit Ammoniak erhaltenes Eisenhydroxyd mit den verschiedenen Säuren in dem dem Liquor Ferri oxychl. entsprechenden Verhältnisse zusammengebracht wurde. Von allen zur Prüfung gelangten Säuren, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Milchsäure, Oxalsäure und Salpetersäure, lieferte nur die letztere und diese auch nur mit dem durch Ammoniak gefällten Eisenhydroxyd eine dem Liquor Ferri oxychlorati entsprechende Verbindung. Obwohl die Eigenschaft des salpetersauren Eisenoxyds, noch Eisenhydroxyd zu lösen, bekannt ist, so interessiert doch vielleicht die Mitteilung, dass ein solcher Liquor bei einem Eisengehalte von 3,5⁰/₁₀ Fe ein spez. Gew. von 1,068 und einen Säuregehalt von 0,735⁰/₁₀ HNO³ besitzt.

Syrupus Ferri jodati.

Das vergangene Jahr brachte hinsichtlich des Jodeisensyrups eine kritische Arbeit von O. Linde*), aus der man ersehen konnte, dass die Zahl der zum Haltbarmachen vorgeschlagenen Zusätze schon eine ganz stattliche geworden ist! Der Verfasser selbst empfiehlt dazu den Fruchtzucker der Zuckerfabrik Maingau, als ein Konservierungsmittel, gegen welches nichts einzuwenden sei.

Van Ledden Hulsebosch**) hat mit diesem Fruchtzucker einen

*) Pharm. Centralh. 1889. S. 415.

**) Apoth.-Zeit. 1889. S. 946.

Jodeisensyrup angefertigt, der sich im vollen Tageslichte völlig bewahrt hat, im Dunkeln aber sich innerhalb 12 Tagen bedeutend bräunte; er glaubt jedoch dies Ergebnis nicht mit dem von Linde vergleichen zu können, da letzterer mit 5⁰/₀ gem, er mit 20⁰/₀ gem Saft operierte. Eilers*) hält demgegenüber andere Zusätze, als die von der Pharm. vorgeschriebenen für unstatthaft und betont, dass ein Aufbewahren in mit Glasstöpseln versehenen Flaschen im Sonnenlichte völlig genüge; ein Ungenannter**) bewahrt, dieser Meinung beipflichtend, das Präparat in mit Korkstöpseln verschlossenen Flaschen, deren Rückseite mit Papier beklebt ist.

Auch wir können uns nach unseren Erfahrungen der Ansicht der beiden zuletzt Genannten nur anschliessen; bei sorgfältiger Herstellung genügt ein Aufbewahren angebrochener Flaschen im Sonnenlichte, bezüglich an einem sonnigen Fenster, um das Präparat über Jahr und Tag haltbar zu machen. Den besten Beweis dafür liefert unser zehnfacher, also 50⁰/₀ger Jodeisensyrup, der in mit Korkstöpseln verschlossenen Flaschen zum Versand gelangt und hier im Dunkeln aufbewahrt wird, jedoch nur aus Jod, Eisen und Rohrzucker, ohne jeden fremden Zusatz und ohne jede Künstelei bereitet wird!

Fruchtzucker.

Unter der Bezeichnung „Fruchtzucker“ versendet die Zuckerfabrik Maingau ein Präparat in Syrupform, in erster Linie, wie es scheint, dazu, bestimmt Most und Wein zu „verbessern“ und mit Hilfe von Weinsteinensäure und Tannin Tresterwein und Hefewein zu bereiten. Dies Präparat, das auch in die Pharmacie eingedrungen ist (vergleiche unter Syr. Ferri jodati), hat uns zu einer Untersuchung vorgelegen, als deren Ergebnis folgende Zahlen zu verzeichnen sind:

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 397.

**) Pharm. Zeitung 1889. S. 451.

Rohrzucker	29,40 0/0
Invertzucker	40,80 0/0
Asche	0,10 0/0
Wasser	29,70 0/0

Die Reaktion war äusserst schwach sauer. van Ledden Hulsebosch*) hat den Syrup ebenfalls untersucht, seine Zahlen stimmen mit den obigen nahezu überein. Ob das Präparat nach diesen Befunden auf die Bezeichnung „Fruchtzucker“ Anspruch machen kann, wollen wir dahingestellt sein lassen; jedenfalls entspricht das wirklich zum Versand gelangende Produkt nicht den in der von der Fabrik versandten Abhandlung abgedruckten Analysen von Fresenius, Rössler, Schmitt und Schnell, denen Muster vorlagen, welche zwischen 67 bis 74 0/0 Invertzucker und 2,25 bis 5,8 0/0 Rohrzucker enthielten.

Infusum Sennae compositum triplex.

Der Verbrauch des Inf. Sennae comp. triplex hat in den letzten Jahren dermassen zugenommen, dass wir uns entschlossen haben, auch hier Anhaltspunkte für eine Beurteilung zu schaffen; wir haben in diesem Jahre mit der Wasserbestimmung begonnen. Es wurden gefunden

22.00 20.85 20.30 0/0 Wasser.

*) Apotheker-Zeitung 1889. S. 946.

Lithargyrum.

Die Bleiglätte kam in 18 Posten zur Untersuchung, die erhaltenen Zahlen bestätigen das im vorigen Jahre Gesagte.

% Glühverlust.	% Blei, Sesqui- und Superoxyd.	
1,30	1,06	
1,50	0,98	
1,60	1,16	
1,60		
1,30	1,08	
1,20		
0,90	1,24	
1,00		
1,20	1,06	
1,20		
1,20	0,86	
3,00	1,10	
1,80		
2,20	1,12	
1,70		
1,40	1,40	
1,10	1,16	
1,00		
Niedrigste und höchste Zahlen.	0,90—3,00	0,86—1,40

Mel.

Von den im vergangenen Jahre zur Untersuchung gelangten Rohhonigsorten war keine zurückzuweisen.

Die Untersuchung nach Lenz*) lieferte für die Rohprodukte und Depurate folgende Ergebnisse:

Mel.	Spez. Gew. der Lösung.	Optisches Verhalten.	Säurezahl.
crud. Americanum	1,119	— 9,8 ⁰	15,7
	1,117	— 8,6 ⁰	14,0
	1,111	— 5,4 ⁰	9,5
	1,116	— 7,8 ⁰	14,5
	1,117	— 7,2 ⁰	13,4
	1,116	— 8,6 ⁰	14,0
crud. Germanicum	1,116	— 6,8 ⁰	14,0
	1,116	— 7,4 ⁰	9,5
	1,115	— 6,2 ⁰	9,5
	1,113	— 6,8 ⁰	10,0
	1,109	— 10,6 ⁰	17,3
	1,110	— 10,2 ⁰	18,4
dep. Americanum	1,365	— 9,8 ⁰	7,8
dep. Germanicum	1,357	— 6,4 ⁰	6,7
	1,362	— 9,4 ⁰	4,5
	1,351	— 6,8 ⁰	6,1
	1,358	— 9,8 ⁰	11,2

Amthor und Stern**), von denen der erstere bereits früher rechtsdrehende Naturhonige untersuchte, haben weitere Analysen von solchen ausgeführt und im Elsässer Honig 6—9⁰/₁₀ Dextrin nachgewiesen. Wir haben dergleichen Honigsorten noch nicht unter den Händen gehabt; jedenfalls müssen hier ganz besondere Verhältnisse obwalten, die solche Ausnahmshonige erzeugen können!

*) Helfenb. Annalen 1888. S. 23.

**) Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, Heft 20

Zu den zahlreichen Vorschriften zur Reinigung des Rohhonigs gesellte sich im vorigen Jahre noch eine, die wir hier sicher übergangen hätten, wenn sie nicht von einer neuen Pharmakopöe, der Pharmacopoea Austriaca VII gebracht worden wäre. Nach dieser wird der Rohhonig in kochendes Wasser eingetragen, dem etwas Carrageen hinzugesetzt worden ist, eine Viertelstunde damit gekocht und die Flüssigkeit koliert. Wir haben mit dieser Vorschrift einen Versuch gemacht, sie hat unser Urteil*) über sogenannte Universalvorschriften zur Reinigung von Honig nicht ändern können!

Dieselbe Pharmakopöe lässt zur Prüfung des Rohhonigs auf beigemischtem Rohzucker gleiche Mengen konzentrierter Schwefelsäure und Honiglösung (1:2) schichten — an der Berührungsfläche soll nicht sogleich eine dunkle oder schwarze Zone entstehen. Wir haben uns Mischungen hergestellt von Honig mit 5, 10, 15 und 20 % Dextrin, ohne bei vorsichtiger Ausführung der Reaktion eine gefärbte Zone oder einen Unterschied von der Reaktion echten Honigs finden zu können. Führt man die Reaktion nicht mit grösster Vorsicht, d. h. so aus, dass eine, wenn auch nur ganz geringe Mischung beider Flüssigkeiten an der Berührungsfläche eintritt, so findet sofort Bräunung, beziehungsweise Schwärzung auch bei zweifellos echtem Honig statt infolge der durch Mischen der Berührungsflächen entstandenen Erhitzung. Die Reaktion ist demnach völlig unbrauchbar.

Morphin.

Das Ausfällen des Narkotins aus wässerigen Opiumauszügen mit Ammoniak.**)

Wenn bei der Helfenberger Opiumprüfung dem wässerigen Auszug die erste Portion Normal-Ammoniak (2 ^{ccm}) zugesetzt wird, so entsteht, wie bekannt, ein Niederschlag. Fügt man sofort Äther hinzu, so löst sich der Niederschlag bis auf eine geringe Zahl brauner Flocken darin auf, während die letzteren erst nach längerer Zeit in Lösung über-

*) Helfenb. Annalen 1888. S. 94

***) Vortrag von E. Dieterich auf der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg. Pharm. Centralh. 1889. S. 582.

gehen. Ein vollkommenes Lösen des Niederschlages mit einem Schlage gelingt dagegen, wenn man dem Opiumauszug zuerst den Äther und dann erst das Ammoniak zusetzt. Der Niederschlag wird dann gleich im Entstehen vom Äther aufgenommen. Ein noch besseres Lösungsmittel besitzen wir im Essigäther oder in einer Mischung von Äther mit Essigäther, ferner im Weingeist.

Filtriert man, wie es die Helfenberger Methode vorschreibt, den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus und suspendiert ihn dann in etwas Wasser, so löst er sich mit Leichtigkeit in Äther, dem man 10 bis 20 $\frac{0}{0}$ Essigäther zugesetzt hat. Der Niederschlag ist also, so lange er noch nass, vollkommen in Äther oder Essigäther löslich, schwierig dagegen im getrockneten Zustande und dann nur unter Anwendung eines Extrakteurs mit Rückflusskühler.

Die ätherische Lösung, auf die eine oder andere Weise gewonnen, scheidet beim langsamen Verdunsten, z. B. in einem mit Pergamentpapier verbundenen Becherglas, an der oberen Ätherschicht zunächst liegenden Glaswand nadelförmige Krystalle, welche an der Glaswand in die Höhe steigen, aus. Bei raschem Verdunsten in flachem Gefäss dagegen hinterbleibt ein firnissartiger klebriger Rückstand. Nimmt man diesen in etwas Weingeist auf und überlässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe, so erhält man einen fast nur aus Krystallnadeln bestehenden Rückstand. Dasselbe Resultat erzielt man, wenn man die Verdunstung der ätherischen Lösung durch Zusatz von etwas Weingeist verlangsamt.

Die Frage, woraus die gewonnenen Krystalle bestehen, wird durch folgende Reaktionen beantwortet:

- a) In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, zeigt die Lösung kalt eine gelbliche Farbe, wird aber beim Erhitzen karmoisinrot;
- b) in Fröhde's Reagens gelöst, hat die Lösung anfänglich eine grünliche Farbe, wird aber nach einiger Zeit gleichfalls karmoisinrot;
- c) in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, bringt Natriumacetat einen weissen Niederschlag hervor.

Das alles sind die Identitätsreaktionen des Narkotins. Ich wies dies bereits im Jahre 1886*) nach, wenn ich die Reaktionen auch nicht einzeln aufzählte, und sammelte, nachdem ich das Narkotin erkannt

*) Pharm. Centralh. 1886, Nr. 43.

hatte, die bei den zahlreich in Helfenberg ausgeführten Opiumuntersuchungen abfallenden Niederschläge, um von Zeit zu Zeit das Narkotin daraus zu gewinnen.

Ich hielt dabei folgendes Verfahren ein: Die Niederschläge wurden mitsamt den Filtern in einer Flasche gesammelt, welche mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und, der Haltbarkeit wegen, etwas Äther enthielt. War die Flasche mit Filtern gefüllt, so wurde, da sich der Niederschlag im sauren Wasser gelöst hatte, filtriert. Dem Filtrat wurde Äther und dann Ammoniak im Überschuss zugesetzt. Der entstehende Niederschlag ging durch den Äther sofort in Lösung über und war nun als ätherische Lösung vorhanden.

Ich verfuhr mit dieser letzteren, wie ich schon früher angab, d. h. ich fügte etwas Weingeist hinzu, goss in eine Schale und überliess, nachdem ich letztere mit Papier verbunden hatte, der Ruhe. Um das so erhaltene Roh-Narkotin zu reinigen, wurde es ein zweites Mal, wie eben beschrieben, behandelt.

Noch kürzer, besonders beim Arbeiten mit grösseren Mengen, verfährt man so, dass man das Narkotin mehreremale aus saurer Lösung mit Ammoniak ausfällt, auswäscht, dann den fast farblosen Niederschlag in Weingeist löst und aus dieser Lösung auskrystallisieren lässt.

Das auf diese Weise gewonnene Narkotin beehre ich mich, Ihnen in zwei Qualitäten, roh und gereinigt, vorzulegen.

Nach meinen früheren Mitteilungen hatte ich eigentlich geglaubt, annehmen zu dürfen, dass darüber, was jener Niederschlag in der Hauptsache sei, ein Zweifel nicht mehr bestünde. Zu meinem Erstauen hält neuerdings Herr Prof. Flückiger in einer grösseren Arbeit über Morphinbestimmung*) seine frühere Ansicht, dass jener Niederschlag ein „rätselhafter“ sei, aufrecht und behauptet, dass meine Annahme auf einem Missverständnis beruhe. Er führt dabei an, dass Äther diesem Niederschlag nichts anhaben, dass überhaupt von Narkotin keine Rede sein könne.

Ich habe meine früher gewonnene Anschauung auf Grund der entsprechenden Versuche gewonnen und bin trotz aller Achtung vor der Autorität des Herrn Prof. Flückiger auch heute ausser stand, eine andere Überzeugung zu gewinnen. Ich glaube die Beweise erbracht

*) Arch. d. Pharm. 1889. S. 721.

zu haben, dass der fragliche Niederschlag durchaus nicht rätselhaft ist, und dass mir der Vorwurf eines Missverständnisses gerechterweise nicht gemacht werden kann.

Auf den übrigen Inhalt der Flückiger'schen Opiumarbeit komme ich demnächst an anderer Stelle zurück; heute will ich nur bemerken, dass die Chloroformbehandlung des Opiums nur ein Zehntel von dem Narkotin entzieht, was nach der Helfenberger Methode durch Ammoniak ausgefällt wird. Es betragen die getrockneten, aus dem wässerigen Auszug mit 2^{cem} Normal-Ammoniak ausgefallenen Niederschläge in je 2 Analysen

a) aus einem mit Chloroform und Äther genau nach Flückiger behandelten Opium

4,78 und 4,85;

b) aus gewöhnlichem Opiumpulver

5,28 und 5,45

auf 100 Opium berechnet.

Nachdem jener Niederschlag in der grössten Menge aus Narkotin besteht, muss der Versuch, dem Opium das Narkotinsalz mit Chloroform zu entziehen, als ein verfehlter betrachtet werden.

Der grösste Mangel, welcher der neuen Methode Flückiger's anhaftet, besteht nach meiner Ansicht aber darin, dass sie ohne die nötigen und üblichen Zahlenbelege eingeführt werden soll.

Die neue Flückiger'sche Morphinbestimmung und ihre praktische Anwendung.*)

Die frühere Flückiger'sche Morphinbestimmung, wie sie in der Pharm. G. II enthalten ist, hat die eingehendste Kritik erfahren und musste, wie bekannt, schliesslich als unbrauchbar zurückgelegt werden. (Dass die VII. österreichische Pharmakopöe sie neuerdings trotzdem aufgenommen hat, ändert nichts an dieser Thatsache.) Gelegentlich jener Studien, von denen wir als die ausführlichsten die von Geissler (Pharm. Centralh. 1883, S. 183, 191, 201, 213) nennen wollen, wurde von diesem Autor und später auch im hiesigen Laboratorium (Helfenberger Annalen 1886, S. 40 und 1887, S. 43) festgestellt, dass der Misserfolg hauptsächlich der ungleichmässigen Einwirkung des Schüttelns

*) Mitgeteilt Pharm. Centralh. 1889. S. 602.

und ferner dem Weingeistzusatz (diese Schlüsse sind in reichem Masse analytisch belegt) zuzuschreiben war.

F. suchte daraufhin seine Methode damit zu verbessern, dass er das Opium vor dem Ausziehen mit Wasser durch Äther zu extrahieren empfahl. Er beabsichtigte damit, dem Opium vor allem das Narkotin, dann Wachs, Kautschuk, Fett etc. zu entziehen. Mit Recht wurde ihm entgegengehalten (Helfenb. Annalen 1887, S. 58), dass Äther wohl das im Opium enthaltene freie Narkotin, nicht aber die Narkotinsalze aufzunehmen vermöge, so dass der spätere wässrige Auszug durchaus nicht frei von letzteren sein könne. Eine praktische Anwendung hat dieses Verfahren wohl nur in einzelnen Fällen, nicht aber im allgemeinen gefunden.

Neuerdings hat F. jene Ätherbehandlung zurückgezogen und unter prinzipieller Beibehaltung seiner ersten Methode an ihre Stelle eine solche mit Chloroform und Äther gesetzt. In einer theoretisch ausführlich begründeten, mit den scharfsinnigsten Spekulationen ausgestatteten Arbeit (Archiv. d. Pharm. 1889, 721) gelangt F. zu dem Schlusse, dass es nicht nur „gerechtfertigt“, sondern „vielmehr eigentlich geboten“ erscheine,

„das der Prüfung auf Morphin zu unterwerfende Opium zuvor mittelst Chloroform zu reinigen“.

Wie schon angedeutet, wendet F. ausserdem sein früheres Verfahren an, er hat nur die Weingeistmenge verringert und den Äther etwas vermehrt, auch behält er das als bedenklich erkannte Schütteln bei. Somit bleiben die Hauptfehler seines früheren Ganges

- a) der Weingeistzusatz,
- b) das Schütteln bestehen.

Was den Weingeistzusatz anbetrifft, so ist diese Frage früher so gründlich beantwortet worden, dass wir uns heute darauf beschränken dürfen, die Schlüsse, zu denen man seiner Zeit gelangte, hier anzuführen.

Schlickum sagt in einer ausführlichen Arbeit (Archiv d. Pharm. 1887, S. 7) darüber u. a. Nachstehendes:

„Es folgt daraus, dass bei der Quantitätsbestimmung, wo es sich in erster Linie um Erzielung sicherer Resultate handelt, das Morphin aus wässriger, nicht aus weingeisthaltiger Flüssigkeit abzuscheiden ist.“

Schlickum stützt sich hierbei auf zahlreiche, in einem weiteren Artikel erbrachte analytische Werte.

Zu denselben Anschauungen führten hier angestellte Versuche. Wir erlauben uns auf die Analysen 67—72 (Helfenb. Annalen 1887, S. 43) und auf die Seite 44 gezogenen Schlüsse zu verweisen.

Die jüngste Bestätigung dessen, dass der Weingeistzusatz ungeeignet ist, erhalten wir durch Flückiger selbst. Gelegentlich seiner Erörterung, ob der durch Ammoniak in den wässerigen Opiumauszügen hervorgebrachte Niederschlag Narkotin oder „rätselhaft“ sei, sagt er (S. 728):

„Besser ist es, von vornherein das Auftreten des fraglichen Niederschlages durch Zugabe von Weingeist zu verhindern; dann aber begeht man den Fehler (sic! E. D.), durch den Weingeist Morphin in Lösung zu behalten, also zu wenig auf die Wage zu bekommen. Wieviel Morphin auf diese Weise verloren geht, hängt namentlich von der Menge des zugesetzten Weingeistes ab; je weniger des letzteren, desto geringer wird der Verlust sein; je mehr Weingeist man anwendet, desto reiner und schöner fällt das Morphin aus.“

Dieser Satz ist so wahr und entspricht so genau den Verhältnissen, dass wir nur zustimmen können. Wenn wir etwas daran aussetzen möchten, so besteht es darin, dass diese These für und nicht gegen die Flückiger'sche Methode geschrieben wurde.

Die Summe dieser Urteile besteht also darin, dass in jenen Morphinbestimmungen, in welchen das Morphin durch Ammoniak ausgeschieden wird, ein Weingeistzusatz vermieden werden muss.

Das Schütteln, den zweiten Fehler der Flückiger'schen Methode, und die Unmöglichkeit, dasselbe genau zu bemessen, haben wir früher schon in einer grösseren Arbeit (Helfenb. Annalen 1886, S. 39) besprochen und die Ergebnisse, welche wir durch Schütteln in verschiedenen Zeitabschnitten erzielten, beziffert.

Wir erfahren auch die für uns seltene Genugthuung, dass F. die Richtigkeit dieser unserer Angaben zugesteht, aber — trotzdem das Schütteln beibehält, bez. infolge der übrigen Fehler seines Verfahrens beibehalten muss. Er spricht sich S. 729 folgendermassen darüber aus:

„Je öfter man schüttelt, desto vollständiger, je weniger man schüttelt, desto schöner (fällt das Morphin aus, E. D.); man kann also nur einen Mittelweg einschlagen, der sich mit voller Bestimmtheit nicht vorschreiben lässt.“

Diesen Mittelweg nach der Idee Flückiger's richtig zu treffen, dürfte wohl zu den Unmöglichkeiten gehören. Wir erblicken darin, ebenso wie im Weingeistzusatz, nur eine weitere Fehlerquelle. Immerhin erschien es interessant, in dieser Richtung neuere Versuche anzustellen, weil die Einwirkung des Schüttelns, nachdem F. die Weingeistmenge verringert hatte, möglicherweise eine verminderte war. Wir konnten uns dagegen nicht entschliessen, nach jenem goldenen Mittelweg zu suchen, sondern hielten bestimmte Zeitabschnitte ein. Wir kommen später hierauf zurück.

Wie schon die früheren Arbeiten Flückiger's, so stützt sich auch die jüngste bedauerlicherweise nur auf wenige analytische Belege. F. sucht die Brauchbarkeit seiner Methode durch vier Ziffern, welche er mit ein und demselben Opium gewann, zu beweisen. Über die Anwendbarkeit seines Verfahrens auf andere Opiumsorten ergeht sich F. auf S. 732 in folgenden Voraussetzungen:

„Die vorstehenden Ausführungen beziehen sich wesentlich nur auf kleine Mengen des mir eben vorliegenden Opiums B; es ist wohl möglich, dass nicht alles, was hier angegeben wurde, bei jeder anderen Opiumsorte und nicht bei grossen Mengen zutrifft.“

Es spricht sich hier eine Unsicherheit aus, welche durch analytische Belege wohl hätte vermieden werden können.

Um nun diese Versäumnisse nachzuholen und ein sicheres Urteil über den Wert der neuen Methode zu gewinnen, wurden folgende Fragen zu beantworten gesucht:

I. Was leistet die neue F.'sche Methode bei verschiedenen Opiumsorten?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden verwendet

- a) Smyrna-Opium,
- b) Guévé- „
- c) Salonique- „
- d) Persisches „

Obwohl die Pharmakopöen nur kleinasiatisches Opium vorschreiben, so muss doch von einer brauchbaren Methode verlangt werden, dass sie auch bei nichtoffizinellen Marken Anwendung finden kann.

II. Welche Unterschiede in den Morphinwerten bewirkt das Schütteln, wenn es in verschiedenen Zeit-

abschnitten angewandt wird, auch beim neuen Flückiger'schen Verfahren?

In je vier Versuchen wurde

- a) nicht geschüttelt,
- b) alle Stunden geschüttelt,
- c) alle halbe Stunden geschüttelt.

III. Welche Resultate werden erzielt, wenn die Behandlung des Opiums mit Chloroform-Äther unterbleibt?

Es fand bereits Erwähnung, dass F. im Gegensatz zu seinem früheren Verfahren jetzt weniger Spiritus und etwas mehr Äther anwenden lässt. Es war deshalb nicht uninteressant, zu wissen, welcher Unterschied zwischen den Werten mit und ohne Chloroformbehandlung bestand.

Zur Beantwortung vorstehender drei Fragen war es notwendig, gleichzeitig bei jeder Opiumsorte nach dem Helfenberger Verfahren den wirklichen Morphingehalt festzustellen, um so einen Massstab zu gewinnen.

Alle Proben wurden in derselben Temperatur (15 bis 20° C.), die von einer Opiumsorte gleichzeitig behandelt. Ebenso blieben alle nach dem Versetzen mit Ammoniak und Äther, resp. Weingeist 6 Stunden stehen. Die Versuche nach Flückiger wurden teilweise und in bestimmten Zeitabschnitten geschüttelt.

Wir erhielten nach diesem Plane die nachstehenden Morphin-Prozente:

Smyrna-Opium.

Helfenberger Methode	}	1. 14,10	= 13,90—14,20.
		2. 13,90	
		3. 14,20	
		4. 14,00	
Nach Flückiger ohne Schütteln	}	5. 4,95	= 3,18—6,55.
		6. 4,15	
		7. 3,18	
		8. 6,55	
Nach Flückiger mit ein- stündigem Schütteln	}	9. 10,95	= 9,12—10,95.
		10. 10,37	
		11. 9,12	
		12. 9,80	

Nach Flückiger mit halb-
stündigem Schütteln $\left. \begin{array}{l} 13. \ 10,62 \\ 14. \ 10,05 \\ 15. \ 10,10 \\ 16. \ 11,45 \end{array} \right\} = 10,05-11,45.$

Nach Flückiger ohne Chloroform-
Behandlung $\left. \begin{array}{l} 17. \ 12,05 \\ 18. \ 11,20 \\ 19. \ 11,18 \\ 20. \ 10,32 \end{array} \right\} = 10,32-12,05.$

Salonique-Opium.

Helfenberger Methode $\left. \begin{array}{l} 21. \ 16,05 \\ 22. \ 15,95 \\ 23. \ 16,25 \\ 24. \ 16,05 \end{array} \right\} = 15,95-16,25.$

Nach Flückiger ohne Schütteln $\left. \begin{array}{l} 25. \ 7,77 \\ 26. \ 4,92 \\ 27. \ 6,80 \\ 28. \ 8,85 \end{array} \right\} = 4,92-8,85.$

Nach Flückiger mit ein-
stündigem Schütteln $\left. \begin{array}{l} 29. \ 12,65 \\ 30. \ 12,67 \\ 31. \ 13,08 \\ 32. \ 12,55 \end{array} \right\} = 12,55-13,08.$

Nach Flückiger mit halb-
stündigem Schütteln $\left. \begin{array}{l} 33. \ 13,77 \\ 34. \ 14,50 \\ 35. \ 14,52 \\ 36. \ 13,00 \end{array} \right\} = 13,00-14,52.$

Nach Flückiger ohne Chloroform-
Behandlung $\left. \begin{array}{l} 37. \ 12,57 \\ 38. \ 13,60 \\ 39. \ 13,95 \\ 40. \ 12,75 \end{array} \right\} = 12,57-13,95.$

Guévé-Opium.

Helfenberger Methode. $\left. \begin{array}{l} 41. \ 11,25 \\ 42. \ 11,50 \\ 43. \ 11,12 \\ 44. \ 11,40 \end{array} \right\} = 11,12-11,50.$

Nach Flückiger ohne Schütteln $\left. \begin{array}{l} 45. \ 3,45 \\ 46. \ 2,20 \\ 47. \ 4,08 \\ 48. \ 3,08 \end{array} \right\} = 2,20-4,08.$

Nach Flückiger mit ein-
stündigem Schütteln $\left. \begin{array}{l} 49. \ 6,88 \\ 50. \ 4,82 \\ 51. \ 7,25 \\ 52. \ 5,55 \end{array} \right\} = 4,82-7,25.$

Nach Flückiger mit halb- stündigem Schütteln	}	53.	9,25	} = 8,42—10,88.
		54.	8,42	
		55.	9,75	
		56.	10,88	
Nach Flückiger ohne Chloroform- Behandlung	}	57.	8,50	} = 7,17—16,60.
		58.	7,17	
		59.	9,92	
		60.	16,60	

Persisches Opium.

Helfenberger Methode	}	61.	8,70
		62.	9,00
Nach Flückiger ohne Schütteln	}	63.	4,50
		64.	5,12
Nach Flückiger mit ein- stündigem Schütteln	}	65.	7,55
		66.	8,17
Nach Flückiger mit halb- stündigem Schütteln	}	67.	8,38
		68.	8,55

Zur Beantwortung der Frage I dürfen wir feststellen, dass das neue Flückiger'sche Verfahren bei den hier untersuchten Opiumsorten ungleiche und zu niedere Werte lieferte. Wir wollen gern zugeben, dass wir mit dem halbstündigen Schütteln nicht jene Zahl von Stößen erreichten, welche F. als Mittelweg nicht zu beschreiben vermag (S. 729). Wie soll aber eine Methode etwas leisten, wenn sie in ihren Erfolgen von der zufälligen Auffassung des einzelnen Analytikers abhängig ist? Wenn wir keine gleichen Werte erhalten konnten, trotzdem wir beim Schütteln ein bestimmtes Zeitmass gewissenhaft einhielten, nun dann werden beim Schütteln mit willkürlicher Zeiteinteilung kaum bessere Resultate zu erzielen sein.

Zur Beantwortung der Frage II liesse sich vielleicht sagen:

Ungenügendes (wie viel lässt sich nicht feststellen) Schütteln hat zu niedere Morphinwerte im Gefolge.

Die Frage III wird durch die bei Smyrna-, Salonique- und Guévé-Opium erhaltenen Werte beantwortet.

Die Reinheit des nach dem neuen Flückiger'schen Verfahren gewonnenen Morphins liess nichts zu wünschen übrig. Das Morphin gab 1 bis 2 0/0 an Äther ab. Bei den Versuchen, welche ohne die vorherige Chloroformbehandlung des Opiums angestellt wurden, lösten sich durchschnittlich 5,5 0/0 vom gewonnenen Morphin in Äther. Diese Ziffer war bei der früheren Flückiger'schen Methode bei weitem höher.

Auf die gelbliche Färbung beim Auflösen des Morphins in Kalkwasser legen wir nicht den hohen Wert, wie Flückiger. Denn das Gewicht des Morphins wird durch die kleinen Mengen Farbstoff durchaus nicht vermehrt, während ein Gehalt von Narkotin wohl im Gewicht zu bemerken ist. Nachdem übrigens Flückiger die Weingeistmenge verringert hat, hat das nach seinem Verfahren gewonnene Morphin in zerriebenem Zustand durchaus keine hellere Farbe, als das nach der Helfenberger Methode erhaltene.

Was die Chloroformbehandlung des Opiums zu leisten im stande ist, hat auch auf andere Weise seine Richtigstellung (Pharm. Centrall. 1889, No. 40, S. 582) erfahren, ebenso die Frage des angeblich „rätselhaften“ Niederschlags. Wir können deshalb über diesen Punkt hinweggehen und glauben, unsere frühere Behauptung, der Niederschlag sei in der Hauptsache Narkotin und in Äther unter bestimmten Modalitäten löslich, mehr als hinreichend bewiesen zu haben. Wenn Flückiger mit dem Niederschlag andere Resultate, wie wir, erhielt, so lag es vielleicht daran, dass bei unserem Verfahren mit verdünntem, beim Flückiger'schem dagegen mit konzentriertem Ammoniak ausgefällt und dadurch eine verschiedene Dichtigkeit und ein verschiedenes Löslichkeitsvermögen des Niederschlages bedingt wird.

Recht wesentlich weichen noch unsere Ansichten von denen Flückigers in dem ab, was man von einer guten Morphin-Bestimmungsmethode verlangen muss. F. sagt S. 726:

„Wenn man von den praktischen Mediziniern hört, dass ihnen 2 0/0 auf oder ab im Morphingehalte des Opiums nicht Bedenken machen, so dürfen es die Pharmakopöen auch ruhig darauf ankommen lassen, ob das nach dem vorzuschreibenden Verfahren geprüfte Opium in Wirklichkeit noch 1/2 0/0 Morphin mehr enthält oder nicht.“

Wir gestehen offen, dass wir in unseren Anforderungen an eine brauchbare Methode durchaus nicht so bescheiden sind, ja gerade von einer Pharmakopöe das Beste und Vollkommenste, schon im Interesse der von ihr beanspruchten Autorität, erwarten zu dürfen glauben.

Übrigens möchten wir gegen den oben citierten Flückiger'schen Satz auf Grund unserer Analysen noch einwenden, dass seine Methode weit entfernt ist, nur 1/2 0/0 Morphin unberücksichtigt zu lassen. Wäre die Differenz nur eine so geringe, so würden wir nicht für

nötig gehalten haben, durch eine Reihe mühsamer Analysen ihre grossen Mängel aufzudecken.

Geissler verlangt von einer guten Methode der Gewichtsanalyse (Pharm. Centralh. 1883, S. 191):

1. den zu bestimmenden Körper ganz vollständig abzuscheiden;
2. denselben von anderen Substanzen scharf zu trennen;
3. recht schnell und mit einfachen Manipulationen zu arbeiten;
4. von Zufälligkeiten unabhängig immer gleichmässige Resultate zu erlangen.

Fragen wir nun, wie sich die neue Flückiger'sche Methode diesen Punkten gegenüber verhält, so müssen wir konstatieren:

1. dass sie mehr Morphin als gebührlich nicht zur Ausscheidung bringt;
2. dass dagegen das Morphin ziemlich frei von Verunreinigungen ist;
3. dass der Gang durch die Chloroformextraktion unbequem ist und langsam verläuft;
4. dass die Resultate von der Zufälligkeit des Schüttelns abhängig sind.

Die Schlüsse 1, 3 und 4 sprechen gegen und nur 2 für die neue Methode. Wenn wir 2 noch so hoch halten, so müssen wir im Hinblick auf die anderen drei Punkte in unserem Urteile doch dahin gelangen, dass das neue Flückiger'sche Verfahren ebensowenig wie das frühere geeignet ist, den Wert eines für pharmaceutische Zwecke bestimmten Opiums zu bemessen.

Unbegreiflich muss es uns jedoch erscheinen, dass heute eine Methode mit bekannten und längst abgethanen Fehlern und noch dazu ohne analytische Belege abermals empfohlen werden kann.

* * *

Nach Veröffentlichung vorstehender Arbeit glaubte Petersen*) das neue Flückiger'sche Verfahren verteidigen zu müssen, indem er drei nach der letzteren Methode ausgeführte Analysen, welche mit drei nach dem Helfenberger Verfahren gewonnenen nahe übereinstimmten, veröffentlichte. Den Verfasser, der unsere letzte Arbeit offenbar nicht einmal im Original, sondern nur referatweise kennt, von den früheren ganz zu schweigen, möchten wir um die Zuversichtlichkeit beneiden,

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 652.

mit welcher derselbe auf Grund seiner 6 Bestimmungen über Studien urteilt, denen viele Hundert Analysen zu Grunde liegen! Es dürfte überflüssig sein, auf seine Angaben einzugehen, nachdem er das Urteil darüber selbst gesprochen hat durch die Bemerkung, dass eingehendere Versuche zu einer endgültigen Festsetzung notwendig seien! Wir wollen nur im allgemeinen darauf hinweisen, dass es durchaus nicht in der Ordnung ist, den Resultaten grösserer Arbeiten Behauptungen entgegenzustellen, sich dann aber für das Fehlen der notwendigen analytischen Begründung durch Mangel an Zeit oder Gelegenheit zu entschuldigen!

* * *

Im vergangenen Jahre lag uns eine interessante Feststellung ob, zu der wir die Anregung einer gesprächsweisen Äusserung des Herrn Prof. E. Schmidt in Marburg verdanken. Von einem Ökonomen war nämlich die Beobachtung gemacht worden, dass die Kühe bei der Fütterung mit grösseren Mengen von Mohnkuchen eine gewisse Schläfrigkeit zeigten, die möglicherweise auf einen Morphin- oder Narkotingehalt der Kuchen hindeutete. Wir haben, da es uns durch freundliche Vermittelung des Herrn Prof. E. Schmidt gelang, in den Besitz zweier solcher Kuchen (von blauem Mohn) zu kommen, eine Prüfung derselben auf Morphin bez. Narkotin vorgenommen. 500,0 des fein gemahlten Kuchens wurden zu diesem Behufe mit der fünffachen Menge Spiritus dilutus zweimal je acht Tage lang maceriert, die vereinigten Flüssigkeiten wurden sodann bis zum Syrup eingedampft und darauf der Morphinbestimmung nach dem Helfenberger Verfahren unterworfen. Allein weder hierbei, noch beim Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Chloroform konnte Alkaloid nachgewiesen werden.

Der Morphingehalt seltener Opiumsorten.

Auch in diesem Jahre wurde unserer im Vorjahre und früher geäusserten Bitte um Einsendung seltener Opiumsorten entsprochen, sodass wir wiederum in der Lage sind, mit den Analysen dreier Opiumsorten aufzuwarten, die wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Menthien vom Pharmaceut. Laboratorium der Warschauer Universität verdanken.

1. Persia, in vierkantigen Stangen. Im Jahre 1884 in Baku gekauft 10,50 0/0 Morphin.
2. Persia, in Brotform, mit rosa Papier belegt und der gedruckten Aufschrift: Ispahan. Persia 1884 4,62 0/0 „
3. Bulgaria, aus dem Distrikt Warna, Bezirk Pravedi, Dorf Araplod. Im Jahre 1885 vom Gouvernement nach Moskau eingesandt 10,51 0/0 „

Olea aetherea.

Wir haben uns im vergangenen Jahre bemüht, durch eine Anzahl von Beiträgen die von Kremel zur Prüfung ätherischer Öle geschaffene Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen und konnten schon damals feststellen, dass sich einerseits die Grenze zwischen der Säure- und Esterzahl bei der Bestimmung zu wenig markiert und dass man andererseits durchweg mit zu niedrigen Ziffern zu rechnen hat. Wir haben diese Art der Prüfung sowohl an selbstdestillierten, als auch an bezogenen Ölen noch eine Zeitlang fortgesetzt, ohne zu anderen Zahlen zu gelangen, vielmehr gesellte sich den berührten Übelständen noch ein anderer hinzu, nämlich der, dass die Öle fast durchweg nach längerer Zeit der Aufbewahrung sich ganz bedeutend anders verhalten, als im frischen Zustande; durch diese Veränderung erscheinen die für die einzelnen Öle festgestellten Werte so zweifelhafter Natur, dass wir es vorzogen, diese Art der Prüfung ganz aufzugeben.

Scheint so eine chemische Prüfung, die sich nicht auf gewisse bekannte Bestandteile der ätherischen Öle stützt, überhaupt wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten, so haben wir dafür versucht, auf physikalischem Wege Anhaltspunkte für eine Beurteilung zu gewinnen. Von der Thatsache ausgehend, dass sich die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle gegen Lösungsmittel anders verhalten, als die Terpene, haben wir nach geeigneten Lösungsmitteln gesucht und sind, nachdem sich Methylalkohol und Aceton als ungeeignet erwiesen, beim Spiritus dilutus stehen geblieben.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, wurden für die einzelnen Öle so weit auseinanderliegende Werte erhalten, dass eine auf diese Löslichkeit aufgebaute Methode zu Hoffnungen zu berechtigen schien.

1 Teil der folgenden Öle (von Hänsel in Pirna)	erforderte zu einer klaren Lösung an Spirit. dilut.
Ol. Anonae	5000—7000 Teile.
„ Aurant.	1000—1300 „
„ Caryophyll.	2 „
„ Cassiae	2,5 „
„ Citri	1000—2000 „
„ Foeniculi	65 „
„ Juniperi bacc.	5000—7000 „
„ Lavendulae	3 „
„ Menth. pip. Germ.	50—60 „
„ Rosmar. Gallic.	120—140 „
„ Sinapis artific.	8 „
„ Zingiberis	800—1000 „

Wir haben daraufhin eine grössere Anzahl sowohl selbst destillierter, als auch bezogener Öle auf ihre Löslichkeit in Spiritus dilutus untersucht; da man aber das Entstehen einer Trübung weit schärfer wahrnehmen kann, als das Eintreten klarer Löslichkeit, so haben wir letzteren Weg gewählt und sind folgendermassen verfahren:

1,0 des Öles wurde in 10,0 absoluten Alkohols gelöst und nun tropfenweise unter Umschwenken aus einer Pipette so viel Wasser hinzugefügt, dass eben eine dauernde Trübung entstand. Die Zahl der verbrauchten ^{ccm} wurde aufgeschrieben; nach zehnmonatlicher Aufbewahrung wurden die betreffenden Öle nochmals untersucht. Nachstehend die gewonnenen Ergebnisse.

Mit wenigen Ausnahmen sind die Zahlen, welche nach zehnmonatlicher Aufbewahrung der Öle erhalten wurden, denen der frischen Öle gleich, so dass in dieser Beziehung im grossen und ganzen eine gewisse Sicherheit in den Befunden obwaltet; das Material selbst ist jedoch viel zu gering, als dass man darauf irgend welche Schlüsse aufbauen könnte. Wir wollen deshalb auch durchaus nicht die vorstehenden Versuche als Grundlage einer Prüfungsmethode hingestellt wissen, sondern nur als einen die Frage der Prüfung ätherischer Öle von einem neuen Gesichtspunkte behandelnden Beitrag.

Oleum	Schimmel & Co. Leipzig	Gehe & Co. Dresden	Selbst destil- liert	Hänsel Pirna	Metzner & Otto Leipzig	Metzner & Otto nach 10 Monaten	Hänsel nach 10 Monaten
Amygd. amar.	29,0	—	—	29,0	24,2	26,0	—
Anethi	—	4,2	—	5,0	3,4	3,7	—
Angelicae	0,5	—	—	2,5	2,8	2,8	—
Anisi stellati	—	—	—	3,8	2,2	2,7	—
— vulgaris	4,9	—	—	4,3	4,5	4,3	—
Anonae odorat.	0,0	—	—	0,0	0,0	0,0	—
Asae foetidae	4,7	—	—	3,0	4,2	4,4	—
Aurantiorum	{	—	2,6	1,7	1,7	1,8	—
Balsam. Copaiv.	0,4	—	—	2,0	—	—	—
Bergamott. naturell.	2,0	—	—	1,0	0,8	1,1	—
Cajaputi virid.	—	13,0	—	2,8	2,7	2,8	—
Calami	—	3,1	—	7,2	6,5	6,7	—
Cardamomi	8,0	—	—	3,6	3,2	3,2	—
Carvi (Carvol)	15,3	—	—	3,2	3,6	4,0	—
Caryophyllor.	{	—	—	5,4	16,0	16,5	—
Cascarillae	—	—	1,5	9,0	9,3	9,5	—
Cassiae	{	—	6,8	10,8	—	—	10,9
Cinnam. Ceylan.	—	5,5	—	2,3	1,8	2,0	—
Citri, naturell.	{	—	—	13,5	4,0	5,2	7,0
Citronell. naturell.	—	—	—	6,5	—	—	—
Coriandri	{	—	—	6,8	9,0	9,2	—
Cumini	4,7	—	—	1,8	2,0	3,4	—
Dauci	3,0	—	—	2,3	—	—	—
Elemi	2,5	—	—	4,8	3,1	3,3	—
Foeniculi	{	—	6,3	8,0	5,3	5,2	—
Geranii Gallic.	3,8	—	—	8,5	—	—	8,7
— Ostind.	—	—	—	5,4	3,8	4,0	—
— Turtic.	—	—	—	—	—	—	—
Heraclei	6,3	—	—	3,7	3,2	4,0	—
Helenii	0,0	—	0,0	5,5	5,2	5,0	—
Hyssopi	4,0	—	—	5,6	—	—	5,0
Juniperi baccar.	{	—	—	8,0	0,9	0,9	—
Lavandul.	{	—	—	4,8	1,2	1,4	—
Lemongrass.	—	5,5	—	15,0	10,7	10,0	—
Levistici	0,0	—	—	6,5	—	—	—
Ligni Cedri	—	1,5	—	0,0	0,4	0,0	—
— Rhodii	2,0	—	—	0,0	5,0	5,6	—
— Santali ostind.	6,0	—	—	1,5	0,0	2,4	—
— — westind.	—	4,0	—	0,0	—	—	0,0
Linaloës	—	16,0	—	8,0	6,0	—	7,0
Macidis	1,2	—	—	7,5	—	5,5	—
Majoran. Germ.	4,0	—	—	8,8	5,2	5,4	—
Menth. crisp. Americ.	0,0	—	—	1,5	2,1	2,2	—
— pip. —	0,0	—	—	1,5	1,5	1,6	—
				16,2	2,1	2,2	—
				8,0	5,8	5,3	—
				5,3	2,7	2,9	—
				16,0	8,5	8,6	—
				2,2	3,5	3,5	—
				5,2	4,0	4,0	—
				8,7	7,0	1,5	—
				7,8	7,3	1,0	—

Oleum	Schimmel & Co. Leipzig	Gehe & Co. Dresden	Selbst destil- liert.	Hänsel Pirna	Metzner & Otto Leipzig	Metzner & Otto nach 10 Monaten	Hänsel nach 10 Monaten
Menth. pip. Germ.	0,0	—	—	7,0	7,6	7,7	—
— — Angl.	—	—	—	9,0	—	—	8,5
Millefolii	1,4	—	—	10,1	9,7	11,2	—
Myrrhae	—	—	2,5	1,8	—	—	—
Myrrthi	6,0	—	—	2,4	2,1	2,3	—
Neroli N 00	3,4	—	—	5,0	8,6	8,5	—
— N 0	2,8	—	—	5,1	4,8	4,1	—
Origani	4,5	3,3	—	6,0	6,3	5,8	—
Phellandrii	0,6	—	—	9,8	12,2	12,4	—
Pini balsam.	2,0	—	—	0,0	0,0	0,0	—
— Canad.	0,0	—	—	—	—	—	—
— Piceae	2,2	—	—	2,3	2,8	4,0	—
— silvestr. pumil.	1,0	0,0	—	0,8	2,1	0,0	—
— Sibiric.	2,8	—	—	—	4,0	5,0	—
Populi	0,4	—	—	—	—	—	—
Rosarum	0,3	—	—	0,7	0,6	1,0	—
Rosmar. Gallic.	—	—	—	5,0	5,0	5,2	—
— Italic.	—	—	—	4,3	—	—	4,1
Sabinae	—	—	2,4	3,0	4,7	6,2	—
Salv. German.	4,7	—	—	6,0	2,6	5,5	—
Sassafras	5,0	—	—	7,0	8,2	8,0	—
Sinapis aether.	10,0	—	—	5,5	5,7	5,7	—
— artific.	10,2	—	—	11,0	10,2	10,4	—
Tereb. rect.	—	—	—	11,7	10,5	11,3	—
Thymi	5,3	—	—	3,4	—	—	—
Valerianae	—	—	3,6	4,6	4,2	4,0	—
Verbenae	3,7	—	—	4,8	2,5	2,8	—
Wintergreen	10,4	—	—	8,3	0,3	0,7	—
Zingiberis	0,0	—	—	12,0	11,7	11,9	—
				1,5	1,3	1,1	—

Oleum Cacao.

Die Kakaoöluntersuchung lieferte folgende Zahlen:

Schmelzpunkt	Spez. Gew. b. 15 ⁰	Säurezahl	Jodzahl
31 ⁰	0,972	17,0	35,0
29 ⁰	—	—	35,3
29 ⁰	—	—	34,7
29 ⁰	—	—	34,9
29 ⁰	0,980	11,0	33,0
30 ⁰	0,976	17,0	32,0

Die Pharm. Germ. II verlangt vom Kakaoöl, dass dasselbe, in zwei Teilen Äther gelöst, während eines Tages bei 12—15⁰ klar bleiben soll. Wir haben diese Prüfung wiederholt ausgeführt, jedoch stets nach zwölf- bis vierundzwanzigstündigem Stehen bei 15⁰ eine geringe, bei 12⁰ eine etwas grössere Ausscheidung erhalten. Die Prüfung ist völlig scharf genug und entspricht den Verhältnissen, wenn ein Klarbleiben der ätherischen Lösung innerhalb zwölf Stunden verlangt wird.

van Hamel-Roos*) teilt mit, dass unter dem Namen Lactine zum Verfälschen der Kakaobutter gereinigtes Kokosfett angeboten würde, das rücksichtlich seiner chemischen und physikalischen Beschaffenheit auch ganz geeignet dazu erscheine. Der Referent setzt hinzu, dass noch besser als Kokosfett, dessen Schmelzpunkt unter 27⁰ liegt, sich das Dikafett zur Verfälschung des Kakaoöls eigne und auch in Frankreich dazu verwendet werde. Das Dikafett schmilzt nach Angabe des Referenten bei 30—31⁰, ist von mildem Geschmack und fühlt sich weich und trocken an.

Eine Verfälschung mit Kokosöl dürfte nicht schwer nachzuweisen sein; der Schmelzpunkt und die niedrige Jodzahl, die nach Hübl 9—9,5 beträgt, kennzeichnen es genügend.

Anders liegt die Sache beim Dikafett. Zwei Proben desselben, die wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schuchardt in Görlitz verdanken und von denen die eine als Borneo, die andere als Westafrika

*) Chem. Zeit. 1889. S. 243.

entstammend bezeichnet war, hatten zwar einen stark ranzigen, dem des Kokosfettes ähnelnden Geruch, zeigten aber sowohl in der Farbe, als auch in der übrigen äusseren Beschaffenheit grosse Ähnlichkeit mit Kakaoöl. Die Proben hielten ferner die Ätherprobe der Ph. G. II wie bestes Kakaoöl aus und ergaben weiterhin folgende Zahlen:

Borneo: 29° Schmelzpunkt, 173 Säurezahl, 31,3 Jodzahl.

Westafrika: 29° " 196 " 30,9 "

Ein Vergleich dieser Zahlen mit denen des Kakaoöles lässt nur in der Säurezahl bemerkenswerte Unterschiede erkennen. Ob freilich die Höhe der letzteren nur in der ranzigen Beschaffenheit der Muster seinen Grund hat, konnten wir nicht entscheiden; sollte dies jedoch der Fall sein, so dürfte man vorläufig einer Verfälschung des Kakaoöles mit Dikafett auf Grund der gebräuchlichen Prüfungsverfahren machtlos gegenüber stehen.

Wir werden dieser Angelegenheit noch weiter unsere Aufmerksamkeit widmen und hoffen im nächsten Jahre mehr darüber berichten zu können.

Oleum Olivarum.

Unter den zahlreichen Posten Olivenöl, welche in diesem Jahre zur Untersuchung gelangten, gab keine zur Beanstandung Veranlassung. Die Jodzahlen schwankten bei Ol. Olivar. viride zwischen 80,7 und 84,7, bei Ol. Olivar. prov. zwischen 81,2 und 83,2. Auch bei der Elaïdinprobe verhielten sich sämtliche Öle normal.

Fortschritte auf dem Gebiete der Öluntersuchung sind im letzten Jahre nicht zu verzeichnen. Man beschäftigte sich mit den qualitativen Reaktionen zum Nachweis des Baumwollensamenöls, unter denen die Bechi'sche Probe mit mehr oder weniger Abänderung die Hauptrolle spielte. Haben wir schon früher*) auf den geringen Wert der letzteren gegenüber der Elaïdinprobe hingewiesen, so sind wir in diesem Jahre in der Lage — siehe Näheres unter Adeps — die Angabe Wesson's**), dass Baumwollensamenöl, welches erhitzt wurde,

*) Helfenb. Annalen 1886. S. 38.

**) Chem. Zeit. Rep. Nr. 1. S. 6.

die Silberlösung nicht mehr färbe, als richtig zu bestätigen. Damit sinkt der Wert der Bechi'schen Probe noch weiter.

Von der Hirschsohn'schen Goldchloridreaktion behaupten Frank und Moereck*), dass dieselbe auch mit Arachis-, Behen-, Mohn-, Sesam- und Walnusskernöl zu erhalten sei. Wir haben von den genannten Ölen bereits im Vorjahre alle, mit Ausnahme des letzten geprüft und gefunden, dass die Angabe Hirschsohn's richtig ist. Die geringen Färbungen, welche einige Öle ebenfalls erleiden, sind wohl zu unterscheiden von der Rotfärbung des Baumwollensamenöls. Allerdings verliert auch die Hirschsohn'sche Reaktion an Wert durch unsere Beobachtung, dass sie bei erhitztem Baumwollensamenöl nicht mehr eintritt.

Pulpa Tamarindorum.

Wir haben in diesem Jahre die Prüfung der gereinigten Pulpa dahin erweitert, dass wir auch die Asche bestimmten und den Extraktiv- und Farbstoffgehalt aus der Differenz der Summe sämtlicher Bestimmungen an 100 berechneten.

Die erhaltenen Werte sind folgende:

In 100 Teilen:

Pulpa	Wasser	Säure	Zucker	Cellulose	Asche	Extractiv- und Farbstoff
depurata	40,35	10,12	37,00	3,30	—	—
	40,25	10,80	38,10	4,10	—	—
	40,50	11,25	40,90	4,35	1,95	1,05
	42,90	10,85	38,70	4,00	2,15	1,38
depurata concentrata 2 : 1 Wasser	29,85	12,75	43,00	4,80	—	—
	28,90	12,00	49,00	4,65	2,85	2,60
	23,60	12,37	52,18	4,45	2,76	4,64
	24,00	13,10	50,09	4,60	2,75	5,46
	23,05	12,00	55,11	4,80	2,60	2,44
cruda	—	12,15	23,10	Extract : 52,25	—	
	—	8,62	24,50	45,40	—	

Die vorstehenden Zahlen stimmen mit denen des vorigen Jahres sehr gut überein.

*) Pharm. Zeitung 1889. S. 167.

Pulveres.

Unsere im Vorjahre begonnenen Untersuchungen der Pulver haben wir zunächst in derselben Weise fortgesetzt. Wir können diesmal mit einem grösseren Zahlenmaterial aufwarten, welches auch bei der Durchsicht die Hoffnung giebt, dass der betretene Weg vorwärts bringen wird. Es wurde gefunden in 100 Teilen:

Pulvis	Wasser	Asche	Kaliumcarbonat	
			berechnet auf die Asche	berechnet auf die Substanz
Cantharid.	5,00	6,35	—	—
	11,10	6,75	—	—
	11,25	5,50	—	—
	9,25	6,15	—	—
flor. Chrysanth.	12,55	6,50	—	—
fol. Sennae Alexandr.	7,60	10,05	—	—
	10,50	10,90	15,70	1,72
fol. Sennae Tinevelly	4,20	11,90	—	—
	5,00	9,90	10,40	1,03
herb. Belladonn.	10,70	13,30	18,10	2,41
	10,65	9,60	21,60	2,07
herb. Conii	6,20	14,50	—	—
	8,95	13,75	12,50	1,72
	14,50	14,10	12,20	1,72
herb. Digitalis	9,80	7,75	35,60	2,76
	3,80	9,05	30,50	2,76
	12,95	7,20	28,70	2,07
	9,95	7,50	44,70	3,45
herb. Hyoscyami	9,70	22,05	26,60	5,86
	7,80	28,60	19,30	5,52
herb. Meliloti	6,25	8,10	—	—
	11,35	7,55	—	—
rad. Aethaeae	5,15	5,70	—	—
	7,90	5,50	—	—
rad. Iridis	9,15	3,60	—	—
	8,50	5,95	Spuren	Spuren
rad. Liquirit.	7,75	6,10	Spuren	Spuren
	11,30	6,10	—	—
	3,90	6,55	—	—
	9,40	6,35	—	—
	8,20	6,00	—	—
rad. Rhei	4,75	12,55	—	—
	4,70	12,00	—	—
	10,05	11,20	—	—
Secalis cornuti	14,50	6,25	—	—
	9,40	6,95	—	—
	7,70	6,80	—	—
	7,00	6,95	—	—

Resina Jalapae.

Über den Harzgehalt der Jalapenknollen veröffentlichte jüngst Flückiger*) eine lehrreiche Betrachtung, deren Endergebnis darin gipfelte, dass die Knollen am Produktionsorte in betrügerischer Weise durch eine teilweise Extraktion ihres Harzgehaltes beraubt würden, eine Behandlung, die man den Knollen nicht ansehen kann, und dass sich dadurch die seit etwa zwanzig Jahren eingetretene Verminderung des Harzgehaltes erklären liesse.

Diesen Ausführungen tritt Bellingrodt**) entgegen, der in den Jahren 1851—54 im Durchschnitt 11,58 0/0 Ausbeute, in den letzten dreissig Jahren eine solche von 11,6 0/0 erhalten hat.

Da auch wir uns mit der Herstellung der Resina Jalapae befassen, so dürften vielleicht auch unsere Angaben einigen Wert beanspruchen. Die Ausbeuten betragen in den letzten beiden Jahren:

7,1 0/0, 7,7 0/0, 6,6 0/0, 8,1 0/0.

Die Zahlen bestätigen also die hierauf bezüglichen Angaben Flückiger's. Wir müssen allerdings bemerken, dass unsere Zahlen nicht etwa das durch Alkohol aus den Knollen Ausziehbare, also das Gesamtharz, in sich schliessen, sondern die Ausbeute an offizinellem Harz, d. h. an solchem, welches durch Auswaschen mit heissem Wasser völlig von Farbstoffen befreit ist, ausdrücken. Zwischen diesen beiden Werten besteht ein ganz bedeutender Unterschied, der sich beispielsweise beim letzten Posten wie 14 : 8 0/0 ergab!

Die Nutzanwendung auf die Prüfung des Jalapenharzes beim Einkauf liegt auf der Hand!

*) Apotheker-Zeit. 1890. S. 48.

**) Ibidem S. 86.

Sapones.

Das Ergebnis der diesjährigen Seifenuntersuchung veranschaulicht die nachfolgende Zusammenstellung:

Sapo	Freies Alkali in Prozenten	Freie Fettsäure als Ölsäure berechnet in Prozenten
kalinus ad Spirit. saponat.	0,89	0,56
	0,83	0,56
	0,89	0,00
	1,00	0,00
	0,67	0,28
	0,22	0,56
	1,40	0,28
	0,72	0,56
	0,85	0,28
	0,67	1,12
	0,78	0,56
	0,72	0,28
	0,22—1,40	0,00—1,12
medicatus	0,39	1,41
	0,67	1,10
	0,39	1,69
	0,33	0,84
	1,10	0,84
	0,54	1,12
	0,56	1,40
	0,44	1,97
	0,39	1,69
	0,61	0,28
	0,61	0,56
	0,72	0,28
	0,61	2,20
	0,78	1,69
0,78	1,41	
	0,33—1,10	0,28—2,20
oleïnicus	0,44	1,41
	0,28	1,69
	0,67	0,84
	0,67	1,69
	1,68	0,28
	0,78	1,10
	0,44	0,84
	0,44	1,40
	0,56	1,40
	0,44	1,40
	0,56	2,20
	0,28—1,68	0,28—2,20

Sapo	Freies Alkali in Prozenten	Freie Fettsäure als Ölsäure berechnet in Prozenten
stearinicus	0,39	1,40
	0,72	1,12
	0,50	1,10
	0,44	0,84
	0,61	0,56
	0,67	0,56
	0,33	0,28
	0,44	0,28
	0,67	1,12
	0,67	0,84
	0,56	0,28
	0,28	0,00
	0,50	0,28
	0,78	0,28
	0,44	1,10
	0,56	0,84
0,28	0,56	

Die erhaltenen Durchschnittszahlen sind denen des vorigen Jahres annähernd gleich. Die Bestimmung der freien Fettsäure und des freien Alkalis geschah nach dem Helfenberger, in den früheren Annalen wiederholt beschriebenen Aussalzverfahren.

In seinem auf der Naturforscherversammlung zu Heidelberg gehaltenen Vortrage „Über Seifen“ empfahl Geissler*) die Prüfung der Seifen auf freies bez. als Carbonat vorhandenes Alkali in der Weise vorzunehmen, dass man die alkoholische Lösung der Seife mit überschüssiger Normalsäure versetzt, bis zum völligen Verjagen der Kohlensäure erhitzt, mit Normallauge zurücktitriert und aus der Differenz das Alkali berechnet. Der Redner hob zwar selbst als Übelstand seines Verfahrens hervor, dass man auf diese Weise nicht dasjenige Alkali fände, welches in der untersuchten Seife wirklich zugegen ist, sondern nur die Menge, welche nach Sättigung vorhandener Fettsäure übrig bleibt, glaubt aber trotzdem diese Methode als ausreichend scharf empfehlen zu können, weil einerseits freies Alkali und freie Fettsäure zugleich nie in grösseren Mengen in einer Seife vorhanden sein würden, andererseits das Aussalzverfahren wechselnde Resultate gäbe. Letztere erklärt Geissler dadurch, dass während der Manipulationen weitere Bindung erfolgen könne.

*) Pharm. Centralh. 1889. S. 671.

Um nun zunächst das Geissler'sche Verfahren mit dem hiesigen vergleichen zu können, wurde eine Reihe von Bestimmungen nach beiden Methoden unternommen; da wir jedoch nach unserem Verfahren nur das freie Alkali bestimmen, so wurde für den vorliegenden Fall die Titration der wässerigen Flüssigkeit, um auch vorhandenes Carbonat zu berücksichtigen, unter Verwendung von Tropäolin 00 als Indikator vorgenommen. Die Berechnung geschah auf freies Alkali.

Es wurden erhalten:

Sapo	Nach dem Aussalz- Verfahren		Nach Geissler
	$\frac{0}{0}$ Freie Fett- säure	$\frac{0}{0}$ Gesamt- Alkali	$\frac{0}{0}$ Gesamt-Alkali
medicatus	1,41	1,56	1,34
oleïnicus	1,69	1,00	0,61
kalinus Ph. G.	1,12	1,62	1,34
kalinus venal.	1,12	1,68	1,40

Die Summe der Geissler'schen Zahl und der auf freies Alkali umgerechneten Fettsäurezahl entspricht fast völlig der Alkalizahl des Aussalzverfahrens, ein Umstand, der schon von vornherein einer Bestätigung der von Geissler mit dem Aussalzverfahren erhaltenen wechselnden Resultate nicht günstig erscheint. Um jedoch auch experimentell zu prüfen, ob eine weitere Bindung geringer Mengen freien Alkalis und freier Fettsäure so schnell vor sich gehe, wurde folgender Versuch unternommen:

3,0 der obigen Sapo kalin. venal. von 1,12 $\frac{0}{0}$ freier Fettsäure und 1,68 $\frac{0}{0}$ freien Alkalis wurden in 90,0 Wasser gelöst und die Lösung in drei Teile geteilt. Der erste Teil wurde zur Bestimmung des freien Alkalis nach unserem Verfahren verwendet, der zweite wurde eine Stunde lang, der dritte Teil zwei Stunden lang mit aufgelegtem Uhrglase im Wasserbade erhitzt und beide Teile dann ebenfalls zur Ermittlung des freien Alkalis benutzt. Es wurden gefunden:

im ersten Teil 1,68 $\frac{0}{0}$ freies Alkali,
 „ zweiten „ 1,73 „ „ „
 „ dritten „ 1,73 „ „ „

Findet demnach selbst bei zweistündigem Erhitzen im Wasserbade bei der in Frage kommenden Verdünnung eine weitere Bindung zwischen freier Fettsäure und Alkali nicht statt, wieviel weniger während der

kurzen Zeitdauer des Erhitzens, welche das Auflösen von 1,0 Seife erfordert; die ganze Bestimmung ist ja überhaupt innerhalb einer Viertel- bis halben Stunde ausführbar.

Nach alledem ist kein Grund vorhanden, das genauere Bestimmungsverfahren mittelst Aussalzens zu verlassen.

Sebum.

Nach den beim Schweinefett gemachten Erfahrungen haben wir die Bestimmung des spez. Gewichtes, da ja hier dieselben Verhältnisse obwalten, wie bei jenem, in diesem Jahre bei 90° vorgenommen und hierbei sehr günstige Ergebnisse erzielt. Die Zahlen schwanken, ähnlich denen des Schweinefettes, unter sich sehr wenig.

Sebum	Spez. Gew. bei 90°	Schmelz- punkt	Säurezahl	Jodzahl
bovinum	0,895	47,0°	1,1	35,7
	0,895*)	41,0°	1,1	42,1
	0,894*)	42,0°	0,8	44,0
	0,895	47,0°	1,1	36,9
ovile	0,894	49,0°	1,9	35,5
	0,896	48,5°	1,4	36,1
	0,892	48,0°	1,4	35,3
	0,894	47,0°	1,1	36,9
	0,894	48,0°	5,0	35,5
	0,896	48,0°	1,4	34,8
	0,895	48,0°	1,7	34,8
	0,895	48,0°	1,7	37,7
0,894	49,0°	1,1	36,0	

Die mit Stern versehenen Analysen stammen von einem Talg, welcher versehentlich mit Schweinefett versetzt worden war; Schmelzpunkt und Jodzahl entsprechen dieser Thatsache.

Tincturae.

Wir haben in diesem Jahre die Untersuchung der Tinkturen in der bisherigen Weise fortgesetzt, die erhaltenen Werte entsprechen den in den vorjährigen Annalen veröffentlichten Durchschnittszahlen im allgemeinen. Es sind folgende:

Tinctura	Spez. Gew.	$\frac{0}{0}$ Trocken- rückstand	$\frac{0}{0}$ Asche	Säurezahl	$\frac{0}{0}$ Alkaloid
Aconiti	0,904	2,92	0,06	8,4	—
Aloes	0,893	15,80	0,06	—	—
— comp.	0,906	3,43	0,02	—	—
amara	0,914	5,34	0,12	25,2	—
	0,918	5,94	0,19	22,4	—
Arnicae simpl.	0,900	1,58	0,15	11,2	—
	0,900	1,79	0,18	16,8	—
	0,901	2,73	0,24	25,2	—
Arnicae duplex	0,901	3,22	0,29	30,8	—
	0,904	3,11	0,24	28,0	—
	0,900	1,97	0,14	19,6	—
aromatica	0,902	1,80	0,07	16,8	—
	0,840	4,18	0,005	42,0	—
Asae foetidae	0,921	7,23	0,07	28,0	—
Aurantii	0,875	14,90	0,01	112,0	—
Benzoës officin.	0,875	14,23	0,01	84,0	—
— venalis	0,836	1,92	0,07	14,0	—
Cantharidum	0,834	0,92	0,06	8,4	—
Capsici	0,908	3,04	0,05	—	—
Chinae	0,911	5,15	0,10	—	—
	0,910	4,86	0,08	—	—
	0,911	4,63	0,08	—	—
	0,914	4,74	0,10	—	—
Cinnamomi	0,902	2,00	0,05	—	—
	0,901	2,05	0,02	—	—
Colchici	0,898	1,61	0,07	8,4	—
Gentianae	0,919	6,88	0,07	16,8	—
Ipecacuanhae	0,903	1,67	0,06	11,2	—
Myrrhae	0,847	4,90	0,01	14,0	—
Opii crocata	0,981	6,39	0,25	—	1,24
	0,977	5,41	0,15	—	1,32
	0,976	5,50	0,20	—	1,38
Opii simpl.	0,975	4,00	0,10	—	1,13
	0,903	3,14	0,06	11,2	—
Pimpinellae	0,904	4,00	0,08	28,0	—
Pini comp.	0,910	3,80	0,04	—	—
Ratanhiae	1,011	4,94	1,39	—	—
Rhei aquosa	1,052	18,78	0,50	28,0	—
Rhei vinosa	1,050	19,80	0,45	—	—
	0,900	2,20	0,20	11,2	—
Secalis cornuti	0,897	2,14	0,14	8,4	—
	0,898	1,55	0,20	11,2	—
Spilanth. comp.	0,912	5,13	0,83	42,0	—
Strychni	0,896	1,19	0,04	9,8	0,25
Valerian.	0,908	4,20	0,10	16,8	—
— aether.	0,814	1,55	0,005	11,2	—
Zingiberis	0,896	1,27	0,19	1,4	—

Anderweitige Untersuchungen von Tinkturen liegen vor von Traub*), der einige vierzig selbstbereitete Tinkturen auf spez. Gewicht, Trockenrückstand und Alkoholgehalt prüfte. Die von ihm bezüglich des spez. Gewichtes und des Trockenrückstandes erhaltenen Zahlen stimmen in den meisten Fällen mit den unsrigen überein, nur einige wenige zeigen recht auffällige Abweichungen im Trockenrückstande, obwohl die spez. Gewichte nahe bei einander liegen. Traub weiss zur Zeit hierfür keine Erklärung zu geben, hofft aber durch weiter fortgesetzte Versuche noch dazu zu gelangen. Die Ursache dürfte wohl in der verschiedenen Beschaffenheit des Rohmaterials zu suchen sein; für die Tinct. *Asae foetidae* z. B. erscheint dies mehr als wahrscheinlich, nachdem die Droge einmal 26,90, ein anderes Mal 48,1 % spirituslösliche Teile ergeben hat.

Das Kapitel der Identitätsreaktionen von Tinkturen ist im vorigen Jahre von van Itallie wiederum bearbeitet worden, jedoch mit nicht besserem Erfolge, als von seinen Vorgängern. Bei den narkotischen Tinkturen gründet sich der Identitätsnachweis auf die Reaktion der mit Chloroform ausgeschüttelten Alkaloïde; hier hat derselbe, da es sich um bekannte Körper handelt, seine Berechtigung. Was man aber mit solchen Reaktionen anfangen soll, die da als Färbungen entstehen, wenn die Tinkturen mit Schwefelsäure und anderen zusammengebracht werden, vermögen wir nicht einzusehen!

Nach dem Verfasser soll z. B. Tinct. Aloës daran erkannt werden, dass die ätherische Ausschüttelung mit Ammoniak rotviolette Färbung annimmt. Würde man nur dieser Reaktion einen beweisenden Wert beimessen, so könnte man leicht in die Lage kommen, Tinct. Jalapae für Tinct. Aloës zu erklären; denn auch die erste giebt, auf die beschriebene Art behandelt, schöne Rotfärbung! Diese Beispiele liessen sich vermehren; jedenfalls bedürfen die van Itallie'schen Angaben ganz anderer Grundlagen, als bisher, und einer gründlichen Ausarbeitung von seiten seines Verfassers, wenn sie brauchbar werden sollen!

*) Pharm. Centralhalle 1889. S. 517

**) Apoth.-Zeit. 1889. S. 857.

Unguenta.

Über den Einfluss verschiedener Salbengrundlagen auf die Diffusion untergemischter Jodkaliumlösung.

Obwohl in den letzten Jahren um die Frage nach der passendsten Salbengrundlage viel gestritten worden ist, so hat man sich doch bis heute zu gunsten eines bestimmten Salbenkörpers nicht zu einigen vermocht, weil keiner der letzteren vollkommen allen jenen Forderungen zugleich genügt, die Greuel*) in folgende Sätze zusammenfasst. Ein guter Salbenkörper muss

- 1) chemisch möglichst indifferent sein und bleiben,
- 2) möglichst viel Wasser aufzunehmen im stande sein,
- 3) in allen Jahreszeiten die geeignete Konsistenz bewahren.
- 4) Die demselben inkorporierten Stoffe müssen möglichst leicht von der Haut resorbiert werden.

Die Prüfung eines Salbenkörpers nach dieser Richtung hin verursacht, was die drei ersten Punkte anbetrifft, keine Schwierigkeiten; anders dürfte sich jedoch die Sache bei Entscheidung der letzten Frage gestalten. Zur Beantwortung dieser ist im letzten Jahre von Greuel*) eine Anzahl von Versuchen ausgeführt worden. Greuel beschickte nach dem Vorgange von Joerss**) abgesprengte und mit Blase verbundene Opodeldokgläser mit einerseits aus Paraffin, andererseits aus Fett, mit und ohne Wasserzusatz, bereiteter Jodkaliumsalbe, stellte die Gläser in Wasser und bestimmte nach gewisser Zeit das diffundierte Jodkalium; während jedoch Joerss nach seinen Versuchen der Paraffinsalbe den Vorzug geben zu müssen glaubte, kam Greuel gerade zum entgegengesetzten Ergebnis. Weiterhin hat Ball***) in einer ähnlichen Weise experimentiert mit Lanolin, Vaseline, Gemischen beider und Mischungen von Lanolin und Schweinefett; nach ihm gebührt dem Lanolin der Vorzug.

Bei diesen, sich teilweise widersprechenden Angaben erschien es wünschenswert, letztere durch Wiederholung der Versuche einer Prüfung zu unterziehen, zugleich aber auch denselben Gang der Untersuchung auf eine Anzahl anderer Fette und Fettmischungen, die als Salbengrundlagen Anwendung finden, auszudehnen, wie es im Folgenden geschehen ist.

*) Pharm. Centralh. 1889. S. 127.

**) Arch. d. Pharm. 1885. S. 302.

***) Pharm. Journ. u. Transactions d. Südd. Apothek.-Zeit. 1889. Nr. 35.

Die drei genannten Autoren gehen von der Annahme aus, dass man berechtigt sei, aus osmotischen Eigenschaften toter Tiermembran auf die Wirksamkeit am lebenden Körper zu schliessen, eine Ansicht, die allerdings noch des Beweises harrt und deren Richtigkeit auch angezweifelt worden ist; die folgenden Diffusionsversuche machen deshalb auch keinen Anspruch auf eine solche Deutung, sie dürften jedoch immerhin als Fingerzeige und Vorversuche zum physiologischen Experiment, das hier allein ausschlaggebend sein kann, gewisses Interesse beanspruchen.

Um nun den Einfluss der verschiedenen Salbenkörper auf die Diffusion eines von ihnen eingeschlossenen Arzneimittels kennen zu lernen, wurden folgende Fragen zu beantworten gesucht:

- A. Bestehen Beziehungen zwischen der Wasseraufnahmefähigkeit der Salbenkörper und der Diffusionsfähigkeit des untergemischten Jodkaliums?
- B. Kann durch Vermehrung des Wassers in den Salbenkörpern das Diffundieren erhöht werden?
- C. Hat das Alter der Salben (Rancidität) Einfluss auf die Diffusion?
- D. Beeinflusst die Salicylsäure durch ihre, die Membran zerstörende Wirkung das Diffundieren des Jodkaliums?
- E. Wie wirkt ein Weingeistzusatz auf die Diffusion ein?
- F. Bestehen Unterschiede in Rücksicht auf das Diffusionsvermögen des untergemischten Jodkaliums zwischen:
 - a) gelbem und weissem Bienenwachs?
 - b) weicheren und härteren Salben?
 - c) Pflanzen- und Tierfetten?
 - d) trocknenden und nichttrocknenden Ölen?
 - e) festen Fetten von niederem und höherem Schmelzpunkt?
 - f) neutralen Fetten und Fettsäuren?
 - g) harzhaltigen und harzfreien Salbenkörpern, Harzen von verschiedener Zusammensetzung (Harzsäure — Ester — Harzsäure und Ester —.)?
 - h) Salbenkörpern, denen einerseits Säure, andererseits Alkali zugesetzt ist?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden verschiedenartige Salbenkörper hergestellt und zunächst die Wasseraufnahmefähigkeit derselben,

soweit sie nicht schon durch frühere Untersuchungen*) festgestellt war, in der Weise bestimmt, dass 50,0 der Salbe bei Zimmertemperatur (15—16°) so lange mit kleinen Mengen Wassers versetzt wurden, als sich letzteres unterrühren liess. Bei vielen Salben lässt sich dieser Punkt nicht genau treffen, da das Gemisch von Fett und Wasser allmählich eine crèmeartige Beschaffenheit annimmt; in diesem Falle wurde nur so viel Wasser zugesetzt, als aufgenommen werden konnte, ohne dass sichtbare Tropfen in dem Gemisch zu erkennen waren. Weiterhin wurden von jeder dieser Salbengrundlagen Jodkaliumsalben mit einem Gehalte von 10 0/0 Jodkalium bereitet; letzteres wurde in der bei den einzelnen Salbenkörpern angegebenen Menge Wassers gelöst. Mit 15,0 dieser Jodkaliumsalben wurden sodann abgesprengte und mit Osmosepapier überbundene Opodeldokgläser beschickt, diese in kleine, 60,0 Wasser enthaltende Bechergläser eingehängt und letztere in ein Wasserbad gebracht, das darauf 10 Stunden lang auf 35° erwärmt wurde. Nach fünf und nach zehn Stunden des Erwärmens wurde das diffundierte Jodkalium titrimetrisch bestimmt. Der Versuch wurde in derselben Weise wiederholt, nachdem die Salben vier Wochen lang aufbewahrt worden waren. Von dem von Joerss und von Greuel innegehaltenen Verfahren wurde insofern abgewichen, als Osmosepapier an Stelle von Blase gewählt wurde, in der Erwägung, dass der störende Einfluss, den die ungleichmässige Beschaffenheit der tierischen Blase auf das Ergebnis der Versuche haben muss, durch die Verwendung von Pergamentpapier wesentlich verringert werde. Zum Vergleiche wurden daneben auch eine Anzahl Versuche mit bis zur chlorfreien Reaktion ausgewaschener tierischer Blase unternommen.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt das Ergebnis der Versuche; die mit * bezeichneten Zahlen wurden bei Verwendung tierischer Blase erhalten.

Unterzieht man zunächst die Angaben nachstehender Tabelle in Bezug auf die Wasseraufnahmefähigkeit der einzelnen Salbengrundlagen einer Durchsicht, so ergibt sich die interessante Thatsache, dass das Lanolin, welches man gewohnt ist für denjenigen Salbenkörper zu halten, der das meiste Wasser zu binden vermag, hierin von einer Mischung aus 80 Teilen Ölsäure und 20 Teilen weissen Wachses übertroffen wird, auch der Salbenkörper No. 33 und das wasserfreie

*) Helfenberger Geschäftsbericht. 1886. S. 43.

Salbenkörper	Wasserauf- nahmefähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung				
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe		
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.	
1. Ungt. Paraffini Salbe der Ph. G. II.	4	0,4	0,4	0,4	0,4	
2. { 99 Ungt. Paraffini } { 1 Sapon. medicat. }	6	0,3 0,2*	0,3 0,2*	0,1	0,15	
3. Vaseline Chesebrough. flav. 10 0/0 H ² O	40	11 8,2*	11,5 8,6*	4,5	4,9	
4. Germania-Vaseline v. L. Meyer 10 0/0 H ² O	35	3,7	4,7	0,15	0,2	
5. Vaselina flava purissima gela- tinosa v. Dr. Th. Steinkauler 10 0/0 H ² O	19	0,1	0,1	0,1	0,1	
6. Viscosos Natur-Vaselin v. Hell 10 0/0 H ² O	16	0,05	0,1	0,05	0,1	
7. Adeps suillus aus Schmer 10 0/0 H ² O 15 0/0 H ² O	15	0,2 0,5*	0,2 0,6*	0,15	0,15	
8. Adeps suillus aus Speck 10 0/0 H ² O	12	0,05 0,1*	0,05 0,01*	0,05	0,05	
9. Adeps benzoinatus 10 0/0 H ² O	17	1,2	1,3	2,1	2,2	
10. { 95 Adip. suill. aus Schmer } { 5 Acid. salicyl. }	5	0,5	0,6	0,5	0,7	
11. { 90 Adip. suill. aus Schmer } { 10 Liquor. Kali caust. }	45	10 0/0 H ² O 15 0/0 H ² O	3,5 3,0	4,5 4,0	1,9 2,1	2,4 2,8
12. Lanolin. pur. Liebreich 10 0/0 H ² O	105	—	0,55	0,1	0,8	
13. { 90 Lanolin. pur. } { 10 Ol. Olivar. }	175	2,0	2,0	0,8	1,0	
14. { 80 Lanolin. pur. } { 20 Ol. Olivar. }	200	0,4	0,7	0,15	0,25	
15. Lanolin. anhydric. 10 0/0 H ² O	190	0,2	0,25	0,6	1,0	
16. { 90 Lanolin. anhydric. } { 10 Ol. Olivar. }	280	0,25	0,3	0,1	0,1	
		10 0/0 H ² O				

Salbenkörper	Wasserauf- nahmefähigkeit in Prozenten	10 ccm erforderten an ccm $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung.			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
17. {80 Lanolin. anhydric. } {20 Ol. Olivar. }	320	0,35	0,4	0,1	0,2
18. Ol. Cocois	57				
10 0/0 H ² O					
10 0/0 H ² O		11,4	11,6	10,8	11,0
30 0/0 H ² O		11,6	12,0	11,0	11,2
19. Ungesalzene Butter	160	12,5	14*	12,5	15*
10 0/0 H ² O				9,0	10,7
20. Wasserfreies Butterfett	165	12,4	7,4*	12,6	10*
10 0/0 H ² O				0,2	0,3
21. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. flav. }	26,5	0,1	0,15	0,1	0,1
10 0/0 H ² O					
22. {80 Ol. Olivar. } {20 Cer. flav. }	33	0,1	0,1	0,05	0,05
10 0/0 H ² O					
23. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. alb. }	30,5	0,15	0,2	0,1	0,1
10 0/0 H ² O					
24. {80 Ol. Olivar. } {30 Cer. alb. }	74	0,15	0,2	0,1	0,1
10 0/0 H ² O					
25. {70 Schmalzöl } {30 Cer. flav. }	27	0,2	0,2	0,1	0,15
10 0/0 H ² O					
26. {80 Schmalzöl } {20 Cer. flav. }	80	0,1	0,15	0,1	0,15
10 0/0 H ² O					
27. {70 Ol. Olivar. } {30 Cer. japon. }	45	0,15	0,15	0,15	0,15
10 0/0 H ² O					
28. {85 Ol. Olivar. } {15 Carnaubawachs }	18	0,05	0,05	0,05	0,05
10 0/0 H ² O					
29. {70 Ol. Olivar. } {15 Cer. alb. } {15 Cetac. }	39,5				
10 0/0 H ² O		0,1	0,15	0,05	0,1
20 0/0 H ² O		0,3	0,4	0,3	0,3
30. {70 Ol. Sesami } {30 Cer. alb. }	26	0,2	0,25	0,1	0,15
10 0/0 H ² O					

Salbenkörper	Wasserauf- nahmefähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal- Silberlösung			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
31. { 80 Ol. Sesami } { 20 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	100	0,1	0,2	0,05	0,1
32. { 70 Ol. Lini } { 30 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	48,5	0,45	0,5	0,2	0,3
33. { 80 Ol. Lini } { 20 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	170	0,2	0,25	0,05	0,1
34. { 70 Seb. ovilis } { 30 Schmalzöl } 10 0/0 H ² O	8,5	0,25	0,25	0,05	0,1
35. { 70 Seb. bovin. } { 30 Schmalzöl } 10 0/0 H ² O	8,5	0,05 0,1*	0,05 0,1*	0,05	0,05
36. { 50 Ol. Cacao } { 50 Ol. Olivar. } 10 0/0 H ² O	35	8,6	8,8	10,5	10,8
37. { 50 Ol. Cacao } { 50 Schmalzöl } 10 0/0 H ² O	98	10,2 10,5*	10,5 10,6*	11,8	12,0
38. { 75 Gänsefett } { 25 Ol. Cacao. } 10 0/0 H ² O	75	11,1	12,2	11,2	11,8
39. { 70 Acid. oleïn. } { 30 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	60	0,15	0,2	0,15	0,15
40. { 80 Acid. oleïn. } { 20 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	228	0,05 0,2*	0,15 0,3*	0,05	0,1
41. { 75 Polysolve } { 25 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	—	2,2	2,8	2,5	2,6
42. { 85 Polysolve } { 15 Cer. alb. } 10 0/0 H ² O	—	2,5	3,3	2,2	2,9
43. { 60 Ol. Olivar. } { 30 Cer. flav. } { 10 Terebinth. } 10 0/0 H ² O	16	0,15	0,15	0,15	0,15

Salbenkörper	Wasseraufnahme-fähigkeit in Prozenten	10 cem erforderten an cem $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung			
		bei frischer Salbe		bei 4 Wochen alter Salbe	
		nach 5 Std.	nach 10 Std.	nach 5 Std.	nach 10 Std.
44. { 65 Ol. Olivar. 25 Cer. flav. 10 Colofon. } 10 0/0 H ² O	19	0,15	0,15	0,15	0,15
45. { 60 Ol. Olivar. 30 Cer. flav. 10 Bals. Copaiv. } 10 0/0 H ² O	25	0,05	0,05	0,1	0,1
46. Sapo unguinosus „Helfenberg“ 10 0/0 H ² O	—	5,8 5,2*	7,1 6,0*	5,4	6,6
47. Canz'sches Mollin 10 0/0 H ² O	—	6,8 6,3*	7,6 7,8*	5,0	6,9
48. Ungt. Glycerini 10 0/0 H ² O	—	6,9 6,2*	8,0 7,3*	5,9	7,5
49. { 90 Sapon. unguinos. „Helfenberg“ } 10 Spirit. 10 0/0 H ² O	—	6,3	7,1	5,3	6,4

Butterfett stehen nicht viel zurück; die höchste Wasseraufnahmefähigkeit wird allerdings erreicht durch das Gemisch von 80 Teilen Lanolin und 20 Teilen Olivenöl. Die Aufnahmefähigkeit gegenüber Jodkaliumlösung ist höher, als gegen reines Wasser, wie die Angaben unter No. 2 und 10 darthun; die Bestimmungen beider Nummern wurden doppelt ausgeführt.

Die Diffusion des Jodkaliums wird am günstigsten beeinflusst durch Butterfett, Cocosöl, durch die Kakaoölmischungen und durch Chesebroughvaseline; von diesen behalten nur die Kakaoölmischungen bei vierwöchentlicher Aufbewahrung diese gute Eigenschaft bei, die anderen gehen bedeutend zurück. Die Mischung aus 75 Teilen Gänsefett und 25 Teilen Kakaoöl wurde vor einiger Zeit*) als ausgezeichneter Salbenkörper empfohlen; die Tabelle zeigt, dass er vor den übrigen Kakaoölmischungen nach den geprüften Richtungen hin nichts voraus hat.

Die für Ungt. Paraffini und Adeps gefundenen Zahlen sind der Paraffinsalbe günstiger, als dem Fett, sie sprechen für die von

*) Apoth.-Zeit. 1889. Nr. 8. S. 100.

Joerss vertretene Ansicht und gegen diejenige von Greuel. Da aber der Unterschied in den Werten, die die Salben ergaben, gering erschien gegenüber denjenigen, welchen die von Greuel gefundenen Zahlen zeigen, so wurden die Versuche wiederholt, ohne jedoch zu einem anderen Ergebnis zu führen. Die Ursachen dieser auffallenden Unterschiede in den Befunden müssen daher vorläufig dahingestellt bleiben. Ganz bedeutend günstiger noch als für die Paraffinsalbe sprechen die Diffusionszahlen für die Chesebrough- und für die Germaniavaseline; letztere wurde im verflossenen Jahre warm empfohlen durch Schirmer.*) Beide Vaselinen zeichnen sich ausserdem noch vorteilhaft vor der Paraffinsalbe durch ihre Wasseraufnahmefähigkeit aus; in dieser Hinsicht folgt von den geprüften Vaselinsorten die Vaseline flava purissima gelatinosa von Dr. Th. Steinkauler und zuletzt das Viscose Naturvaselin von Hell.

Gegen die Erwartung gering erscheint die diffundierte Menge beim Lanolin und den Mischungen desselben; es wiese dieser Befund hin auf die Beobachtungen Ritter's und Guttman's**), die dem Lanolin einen die Resorption befördernden Einfluss nicht zuschreiben.

Wenden wir uns nun zur Beantwortung der oben aufgeworfenen Fragen, so ergibt sich zunächst, dass direkte Beziehungen zwischen der Wasseraufnahmefähigkeit eines Salbenkörpers und seiner Fähigkeit, die Diffusion zu beeinflussen, nicht zu bestehen scheinen; allerdings besitzen diejenigen Salbenkörper, welche nach den vorstehenden Versuchen das meiste Jodkalium diffundieren liessen, wie Butterfett und die Kakaoölmischungen auch eine grosse Wasseraufnahmefähigkeit, allein einerseits finden sich Salben, die trotz hoher Wasseraufnahmefähigkeit wenig Jodkalium durch die Membran gehen liessen, andererseits vermag selbst eine bedeutende Wassererhöhung in ein und demselben Salbenkörper, wie beim Cocosöl, das Ergebnis nicht zu ändern. Es wird hierdurch die Vermutung Dieterich's***), „dass die Fähigkeiten eines Fettes, einerseits Wasser aufzunehmen und andererseits resorbiert zu werden, im gleichen Verhältnis stehen und dass durch Zusatz von Wasser zu einer Salbe die Resorptionsbefähigung erhöht wird“ nicht bestätigt.

Die frisch bereiteten Salben zeigen im allgemeinen mehr Einfluss

*) Pharm. Zeitung 1889. No. 15. S. 122.

**) Jahresbericht der Tierarzneischule München 1887/88. S. 92.

***) Helfenberger Geschäftsbericht 1886. S. 42.

auf die Diffusion, als die vier Wochen alten, eine Ausnahme bilden die oben erwähnten.

Weingeistzusatz lässt keinen Unterschied im Ergebnis erkennen, Zusatz von Salicylsäure erhöht die Diffusion. Da die Salicylsäure zu den Substanzen gehört, welche die normale Beschaffenheit der Haut stören, solchen aber nach Ritter*) ein höheres Eindringen in die Haut zukommt, so ist zu vermuten, dass auch der Jodkaliumsalbe mit Salicylsäure eine höhere Wirkung zuzuschreiben ist, als der einfachen.

Zwischen gelbem und weissem Bienenwachs sind Unterschiede nicht zu erkennen, dagegen ist die Konsistenz einer Salbe, wenn auch nicht für die Diffusion, so doch für die Wasseraufnahmefähigkeit von Bedeutung; sämtliche Wachsmischungen zeigen im Verhältnis 80:20 ein ganz auffallend grösseres Vermögen Wasser zu binden, als wenn sie im Verhältnis 70:30 zusammengeschmolzen sind. Ferner vermag ein Zusatz von 10 0/0 Olivenöl die Wasseraufnahmefähigkeit des Lanolins um 90 0/0, ein solcher von 20 0/0 dieselbe noch bedeutend mehr zu erhöhen; es entsprechen diese Wahrnehmungen dem allbekannten Kunstgriff des Rezeptars, die Vereinigung wässriger Flüssigkeiten mit Salben durch Zusatz einiger Tropfen Öl zu erleichtern.

Ein Zusatz von Alkali wirkt erhöhend auf die Wasseraufnahmefähigkeit — wahrscheinlich infolge von teilweiser Verseifung — und auch auf das Diffusionsvermögen des Jodkaliums; der Einfluss eines Säurezusatzes ist oben bereits besprochen. Stellt man die für beide gefundenen Zahlen einander gegenüber, so zeigt sich, dass der Alkali-zusatz die Diffusion des Jodkaliums in bedeutend höherem Grade beeinflusst, als der Säurezusatz. Es erinnert diese Erscheinung lebhaft an die von uns gemachte Beobachtung (siehe unter Ferrum), dass man der sauren Verbindung eines indifferenten Eisenpräparates die Säure auf dem Wege der Dialyse nur bis zu einem gewissen Grade, der alkalischen Verbindung dagegen auf diese Weise sämtliches Alkali bis auf geringe Spuren entziehen kann. Möglicherweise bestehen hier gewisse Beziehungen, deren Aufklärung weitere Forschung ergeben wird.

Die übrigen Fragen sind im verneinenden Sinne zu beantworten.

*) Jahresbericht der Tierarzneischule München 1887/88. S. 90.

Druck von Th. Hofmann in Gera.