Partheil.

Helfenberger Annalen
1897.

Zweiter Band des zweiten Dezenniums.

Im Auftrage der

Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden

EUGEN DIETERICH

herausgegeben von

DR. KARL DIETERICH,
Mitinhaber der Firma.

BERLIN.
Verlag von Julius Springer.
1898.

VORWORT.

Die verschiedenen Bestrebungen der analytischen Chemie, speziell der Pharmacie, die Rohstoffe, Rohdrogen und pharmaceutischen Präparate auf ihren Wert zu untersuchen, die bereits bestehende Litteratur zu sichten und — soweit dies nach dem heutigen Stand der Wissenschaft möglich ist — definitive Methoden, Normalzahlen und Prüfungen aufzustellen, sind gerade im letzten Jahr besonders zu Tage getreten: So hat man z. B. verschiedene Preisarbeiten über diese Fragen ausgeschrieben, weiterhin hat sich auch die Abteilung für Pharmacie und Pharmacognosie der diesjährigen Naturforscherversammlung mit dieser Frage beschäftigt, und schliesslich haben auch verwandte Kreise Interesse für diese Angelegenheit gezeigt. Es verdient dies ganz ausdrücklich hervorgehoben zu werden, weil ja Herr Hofrat Eugen Dieterich dieses jährlich erscheinende Werk seiner Zeit zu keinem anderen Zweck gegründet hat, als die Prüfung, Wertbestimmung, überhaupt die Kenntnis der pharmaceutischen Drogen, Rohstoffe und Präparate zu fördern und die jährlichen Erfahrungen der hiesigen Laboratorien durch Veröffentlichung der Allgemeinheit zugänglich zu machen. Die Schaffung von Normalzahlen auf Grund eines möglichst grossen Zahlenmaterials, die Verbesserung und Neuaufstellung von Methoden kann selbstredend gerade bei diesen Körpern nur dort mit Erfolg bewerkstelligt werden, wo „möglichst oft“ und „möglichst grosse“ Mengen verbraucht werden, also in den grossindustriellen Werkstätten, wo die gemachten Erfahrungen mehr Gewähr für

ihre Richtigkeit bieten, als bei den im Kleinen ausgeführten Arbeiten.

Auf dem vom Begründer dieser Annalen vorgeschriebenen Wege weiterzuschreiten, ist, wie schon bei dem letztjährigen, so auch bei diesem Band mein Bestreben und meine Aufgabe gewesen. Ich habe demgemäss auch in dem vorliegenden Jahrgang den zu behandelnden Stoff wiederum in drei grosse Hauptabteilungen mit den entsprechenden Unterabteilungen gegliedert.

Ich nenne zuerst die drei grossen Hauptgruppen:

I. Originalarbeiten und Untersuchungsresultate.

II. Untersuchungsmethoden, Grenzwerte und die zu stellenden Anforderungen.

III. Praktische Erfahrungen aus dem Röntgen-Laboratorium.

In der ersten grossen Abteilung finden sich die einzelnen Berichte über die Resultate der im Laufe des Jahres untersuchten Drogen und Rohstoffe einerseits und über die der Präparate andererseits. In diesen beiden Unterabteilungen, nämlich A. Drogen und Rohstoffe und B. Präparate, wurden ausserdem die im Laufe des Jahres veröffentlichten grösseren Originalarbeiten eingereiht und weiterhin folgende neun, bisher noch nicht veröffentlichte, sondern speziell für diesen Band der Annalen reservierte Originalarbeiten des Herausgebers aufgenommen:

1. *Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen;*
2. *Über die Untersuchung von Wachs auf kaltem und heissem Wege;*
3. *Die rationelle Prüfung des Peru- und Copaivabalsams — speziell für das D. A. III;*
4. *Über Acetylzahlen und Acetylprodukte einiger Harze; Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden (Fortsetzung von Nr. I, II, III;)*
5. *Über Maracaïbo-Copaivabalsam Nr. IV;*
6. *„ Para- „ „ V;*
7. *„ Siam-Benzoë „ VI;*
8. *„ Sumatra-Benzoë „ VII;*
9. *Resumé und allgemeine Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.*

Eine weitere Reihe von Abhandlungen über die einzelnen Rohstoffe, Drogen und Präparate mögen hier noch der Übersicht halber besonders hervorgehoben werden, weil sie nicht nur die im Laufe des Jahres gewonnenen Untersuchungsresultate enthalten, sondern weil sie gleichzeitig über weitergehende Versuche und Studien oder über kritische Besprechungen der bestehenden und neueren Untersuchungsmethoden berichten. Es sind dies etwa folgende:

Albumin,
Aloë,
Copal,
Styrax,
Terebinthina comm. u. venet.,
Adeps suillus selbst ausgelassen,
Adeps suillus amerikanisch,
Einleitung zu Öle und Ölsäuren,
Ol. Cacao,
Ol. Jecoris Aselli,
Ol. olivarum,
Mel crudum,
Secale cornutum,
Aq. Amygdalarum,
Einleitung zu Ext. fluida,
Ext. spissa, spez. Filixextrakt,
Mel depuratum,
Oxymel Scillae,
Pulveres (Resumé der Maximalgrössen der Körnung),
Tinkturen (Resumé der Werte),
Unguenta (Resumé der Feinheit der Verreibung),
Pastae (Resumé der Feinheit der Verreibung).

Auch in diesem Jahre konnte, wie aus obigen Arbeiten ersichtlich ist, speziell den Balsamen, Harzen, Gummiharzen und den Fetten, Ölen und Wachsarten besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Schliesslich wurden vom Begründer der Annalen, Herrn Hofrat Eugen Dieterich, zwei Studien: „Über Talg und Schweinefett“ aufgenommen.

Was die zweite grosse Hauptabteilung betrifft, so konnte auch hier eine Trennung in zwei Unterabteilungen:

A. Rohstoffe und Drogen,
B. Präparate

erfolgen.

In dieser zweiten Hauptabteilung konnte ich eine Neuerung einführen, die demjenigen, welcher sich dieser Untersuchungsmethoden bedient, oder der sich über die bisher gefundenen Normalzahlen und die zu stellenden Anforderungen orientieren will, gewiss willkommen sein wird. Ich habe nämlich am Schluss einer jeden Untersuchungsmethode die bisher auf diesem Wege

erhaltenen „Grenzwerte“, und ferner die „Anforderungen“, denen die Rohstoffe und Drogen und Präparate entsprechen sollen, in übersichtlicher Weise angefügt. Diese Grenzwerte sollen vorläufig nicht schlechthin Normalzahlen, sondern den augenblicklichen Stand der Forschung kennzeichnen. Dass mir zur Aufstellung der Grenzwerte auch das E. Dieterich'sche Dezennium (speziell bei den Präparaten) ein wertvoller Berater war, brauche ich wohl nicht besonders zu betonen. Die Methoden selbst konnten zum Teil verbessert, zum Teil durch neue ergänzt werden.

Zum Schluss noch einige Worte über die III. und letzte Hauptabteilung.

Die praktischen Erfahrungen aus dem Röntgen-Laboratorium werden für den Nicht-Mediciner, überhaupt denjenigen, der sich nicht mit derartigen Apparaten und Aufnahmen beschäftigt, kaum etwas Interessantes bieten. Trotzdem glaube ich die im Laufe des Jahres gesammelten Aufnahmen, von denen die interessantesten ausgewählt wurden und die durch die Praxis gemachten Erfahrungen aus dem Grunde der Öffentlichkeit nicht vorenthalten zu dürfen, weil sich solche praktische Winke bisher in der Litteratur in einer zusammenfassenden Abhandlung noch nicht finden, so sehr dem Anfänger solche Mitteilungen, wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, erwünscht sind. Auch eine Litteraturangabe, wie ich sie am Schlusse anfügte, dürfte manchem, der sich theoretisch und praktisch orientieren will, von Nutzen sein.

Die hier zu behandelnde Materie wurde in 5 Unterabteilungen getrennt und zwar in

1. Apparate;
2. Durchleuchtung und photographische Aufnahme;
3. Entwicklung; Herstellung des Negativs und Positivs;
4. Reproduktion interessanter Aufnahmen;
5. Litteratur-Zusammenstellung.

Das hiesige Röntgen-Laboratorium ist im Laufe des Jahres stetig von Ärzten benutzt worden; infolgedessen ist ein reichliches Untersuchungsmaterial zusammengekommen. Ich bin überzeugt, dass diese Abteilung speziell für die Herren Ärzte, die ja schon längst zu den Lesern und Freunden der Helfenberger Annalen zählen, von Interesse sein wird.

Alle Aufnahmen habe ich gemeinsam mit dem Leiter der

kaufmännischen und elektrotechnischen Abteilung, Herrn Hans Dieterich, gemacht.

Zum Schluss bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem ersten Assistenten, Herrn Chemiker H. Mix, für die mir bei den praktischen und schriftlichen Arbeiten unermüdlich geleisteten Dienste besonders zu danken. Auch verfehle ich nicht, in ähnlichem Sinne des Herrn Chemiker G. Kirst hierbei zu gedenken.

Und so übergebe ich den zweiten Band des zweiten Dezenniums — der auch äusserlich eine etwas gefälligere Ausstattung erhalten hat — im Auftrag unserer Firma der Öffentlichkeit und bitte auch diesen Jahresbericht ebenso, wie den vorjährigen als einen bescheidenen Beitrag zur angewandten Chemie betrachten zu wollen.

Helfenberg bei Dresden, März 1898.

Karl Dieterich.

Inhalts-Verzeichnis.

Siehe am Schluss.

Abteilung I.

Untersuchungsresultate

und

Originalarbeiten.

A.

Drogen und Rohstoffe.

Albumen ovi siccum.

(Hühnereiweiss.)

Über Hühnereiweiss I*).

Von Dr. KARL DIETERICH.

Ich habe bereits in den Helfenberger Annalen 1896, S. 29 unter „Albumen ovi siccum" darauf hingewiesen, dass ein den Anforderungen des Deutschen Arzneibuchs entsprechendes Eiweiss noch lange nicht für pharmaceutische Zwecke — beispielsweise zur Verarbeitung auf Eisenalbuminat — wirklich brauchbar sei. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass ein möglichst klar lösliches, gut filtrierendes Eialbumin ebenso den Anforderungen des D. A.-B. III entsprechen kann, wie ein trübe lösliches und schwer filtrierendes. Letzte Sorte würde nach dem Prüfungsmodus des D. A.-B. III auf dieselbe Stufe zu stehen kommen, wie ersteres, trotzdem in der Verwertbarkeit grosse Unterschiede bestehen. Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass Methoden und zwar „quantitative" bis jetzt zur rationellen Beurteilung eines Hühnereiweisses noch fehlen und ein Weg zum Nachweis von Verfälschungen noch nicht gefunden wurde.

Ich bin dieser Frage näher getreten und habe eine grosse Anzahl von Eiweisssorten — bezogene und selbsthergestellte, reine und verfälschte — untersucht und habe eine Prüfungsmethode ausgearbeitet, zu welcher mich folgende Vorversuche und Betrachtungen führten:

Bei Gelegenheit der Thyreoideaforschungen und dem Ergebnis, dass in der Schilddrüse den Jodeiweissverbindungen die Wirkung zukomme, ist von Czaplewsky**) darauf hingewiesen worden, dass Eiweiss gewisse Mengen Jod aufnehmen könne. Wenn nun auch Halogenverbindungen von Eiweiss schon längst bekannt sind***) — man

*) Pharm. Centralhalle 1897, Nr. 15.

**) Apotheker-Ztg. 1896, Nr. 94.

***) Hlasiwetz, Habermann, Knop, Löw u. A. m. Beilstein, Organische Chemie III, 1258 flg.

giebt Eiweiss als Gegenmittel bei Jodvergiftungen, um das Jod zu binden —, so sind ihre Eigenschaften oder die Mengen, welche die einzelnen Sorten an Jod z. B. aufzunehmen vermögen, noch nicht festgestellt. Gerade die Jodverbindungen sind es, welche im Hinblick auf die Thyreoideaforschungen Interesse verdienen.

Wirft man beispielsweise in eine Lösung von Jod in Jodkalium trockenes Eiweiss hinein, so wird, die entsprechenden Mengenverhältnisse vorausgesetzt, das Eiweiss nach einiger Zeit gelblich, nach längerer Zeit schliesslich braun, während die Jodlösung heller oder — je nach Umständen — farblos wird. Die auftretende Säure, Jodwasserstoffsäure, lässt darauf schliessen, dass eine Substitution und keine Addition stattfindet. Nimmt man statt der Lugolschen Lösung Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, so tritt selbstredend Fällung ein. Die Jodjodkaliumlösung hingegen bringt im höchsten Fall eine Trübung und erst nach tagelangem Stehen eine Fällung von Jodalbumin hervor. Wenn man kocht, so wird das Jodeiweiss — wie ich zeigen werde — mit nur wenig Jod, wenigstens bedeutend weniger, als Eiweiss aufzunehmen vermag — gefällt. In dieser Eigenschaft unterscheidet sich Albumin wesentlich von Pepton und Glutin. Pepton giebt mit Jodjodkaliumlösung sofort eine Fällung. Gelatinelösung giebt mit Jodjodkaliumlösung gar keine Fällung, selbst nicht beim Kochen; wohl aber tritt Geruch nach Jodoform auf.

Eine Trennung und qualitative Unterscheidung von Albumin, Pepton und Glutin in Gemischen von allen drei Körpern ist vermittelst Jod deshalb nicht möglich, oder sehr erschwert, weil Jodpepton bei Gegenwart von viel Albumin oder Jodalbumin nicht sofort ausfällt, sondern scheinbar gelöst bleibt.

Alle diese Vorversuche und Frfahrungen brachten mich zu der Ansicht, dass die Mengen von Jod, welche die einzelnen Eiweisssorten aufnehmen können, gewiss im stande seien, Anhaltspunkte zur Beurteilung eines Albumins betreffs seiner Reinheit und Brauchbarkeit zu liefern.

Ich spreche absichtlich nicht davon, „Jodzahlen" von Albumin herzustellen — wie Czaplewsky andeutete —, sondern gebe den Zahlen, wie ich sie weiter unten mitteilen werde, den Namen „Jodabsorptionszahlen". Die Gründe hierfür sind folgende:

In erster Linie handelt es sich nicht, wie bei den Hüblschen Jodzahlen — speziell bei den Fetten —, um „Additions"zahlen, sondern, wie das Auftreten von HJ beweist, um „Substitutions"zahlen.

Weiterhin kann man nicht die Hüblsche oder Wallersche Lösung nehmen, sondern muss die wässerige Jodjodkaliumlösung verwenden; ebenso ist auch Jodtinktur nicht am Platze, weil die spirituöse Lösung sofort in der wässerigen Albuminflüssigkeit Jod ausscheidet und letzteres — ungelöst — nur langsam einwirkt.

Ferner ist die Zeitdauer, wie lange die Jodlösung zur Einwirkung gebracht wird, äusserst verschieden von derjenigen, welche zur Feststellung von Jodzahlen — beispielsweise bei den Fetten — nötig ist.

Schliesslich giebt meine „Jodabsorptionszahl" nicht, wie bei den Hüblschen Jodzahl die Prozente Jod an, welche der betreffende Körper aufzunehmen vermag, sondern wie bei Säure-, Ester- und Verseifungszahlen der Fette und Harze, die Anzahl Milligramme Jod, welche 1 g Albumin aufnehmen kann.

Da die Einwirkung des Jods eine langsame und nicht völlig gleichmässige, sondern von den äusseren Umständen abhängige ist, so ist es praktischer, den Endpunkt der Substitution und nicht einen in der Mitte liegenden Punkt der Einwirkung zu fixieren.

Meine ersten Versuche gingen darauf aus, festzustellen, in welcher Zeit überhaupt 1 g Eiweiss die grösstmöglichste Menge von Jod aufgenommen hatte. Ich löste zu diesem Zwecke in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel 1 g reines, lufttrockenes Hühnereiweiss und setzte 10,6 ccm Jodjodkaliumlösung hinzu. Diese letzteren entsprachen genau 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Die Jodkaliumlösung war nach der Vorschrift des D. A.-B. III, nur doppelt so stark — 25,4 Jod, 40,0 Jodkalium zu 1000 Wasser — bereitet. Ich stellte nun verschiedene Proben an und liess einige Stunden bis zu drei Tagen stehen und titrierte unter Zusatz von 500 ccm Wasser mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung und Stärkelösung als Indikator zurück.

Ich erhielt folgende Resultate:

Zu 1 g Eiweiss wurden 10,6 ccm Jodlösung, welche genau 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung entsprachen, zugesetzt;

1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat = 0,0127 Jod.

Nach **2** Stunden:

1 g angewendet, zurücktitriert 15,9 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,
gebunden . . . . . 4,1 × 0,0127
= **5,207** % Jod,
= **52,07** Jodabsorptionszahl.

Nach **5** Stunden:

1 g angewendet, zurücktitriert 13,45 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,
gebunden . . . . . 6,55 × 0,0127
= **8,32** % Jod,
= **83,185** Jodabsorptionszahl.

Nach **6** Stunden:

1 g angewendet, zurücktitriert 13,30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,
gebunden . . . . . 6,70 × 0,0127
= **8,51** % Jod,
= **85 09** Jodabsorptionszahl.

Nach **10** Stunden:

1 g angewendet, zurücktitriert 13,00 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,
gebunden . . . . . 6,90 × 0,0127
= **8,76** % Jod,
= **87,60** Jodabsorptionszahl.

Nach **60** Stunden:

1 g angewendet, zurücktitriert 12,00 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat,
gebunden . . . . . 8,00 × 0,0127
= **10,16** % Jod,
= **101,60** Jodabsorptionszahl.

Nach **72** Stunden (3 Tage):

Dasselbe wie nach 60 Stunden:
= **10,16** % Jod,
= **101,60** Jodabsorptionszahl.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Substitution im Eiweissmolekül langsam vor sich geht und bei dem zu diesen Versuchen verwendeten Eiweiss die Jodabsorption 10 bis 12 % nicht zu überschreiten scheint, wenn man einfach die Jodlösung und Eiweisslösung zusammen in Zimmertemperatur stehen lässt. Weiterhin geht aus diesen Versuchen hervor, dass man konstante Jodpräparate nur erhält, wenn man bestimmte Zeitmasse einhält. Schon Löw*) hat bei seinen Studien über die Einwirkung von Brom auf nicht erhitztes Eiweiss unbeständige Bromverbindungen beobachtet, deren Eigenschaften auf ein Tetrabromid schliessen liessen.

Nimmt man die allerdings sehr unsichere Formel $C_{72}H_{108}N_{18}SO_{22}$ für Eiweiss an, so berechnen sich für das Tetrajodid ca. 22 % Jod, so dass obige Produkte mit 10—11 % ungefähr auf ein Albumindijodid schliessen lassen. Eine längere Einwirkungsdauer hatte keine Erhöhung der Jodabsorptionszahl zur Folge, so dass 72 Stunden genügend sind.

Bevor ich nach diesen Versuchen zur Aufstellung der Methode selbst ging, musste ich noch die Frage erwägen, ob zu der Analyse des Albumins lufttrockenes oder bei 100° C. getrocknetes, also wasserfreies Albumin zu verwenden sei.

Ich untersuchte zur Entscheidung dieser Frage zuerst eine grosse Anzahl von Eiweisssorten des Handels auf ihren Wassergehalt und zwar so, dass ich 1 g Eiweiss im Trockenschranke bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht trocknete. Ich erhielt folgende Werte:

	Marke	% Trockenverlust.
Nr. 1.	E. M. T.	15,77
„ 2.	R. S. T.	15,80
„ 3.	T. R.	15,25
„ 4.	Fr de B.	17,14
„ 5.	do.	16,34
„ 6.	K. & Co.	14,68
„ 7.	G. & Co.	16,06
„ 8.	Fr. de Br.	16,98
„ 9.	G. & Co.	17,86
„ 10.	Selbst hergestellt	16,43
	Grenzzahlen	14,68 — 17,86
	Durchschnitt	16,72

*) Journal für prakt. Chemie 1870, 2. 31. 138.

Nach diesem Ausfall bewegen sich die Zahlen, wie sie die Feuchtigkeitsbestimmung ergab, in so engen Grenzen, dass man besser thut, das Eiweiss „in natura", also „lufttrocken" zu verwenden, als wasserfrei, umso mehr, als das längere Trocknen bei 100° C. Veränderungen an der Substanz hervorbringt, welche die Analyse beeinflussen und einen massgebenden Schluss auf die unveränderte lufttrockene Substanz erschweren. Ausserdem ist man durch die Bestimmung der Jodabsorptionszahl im stande, einen Schluss darauf zu ziehen, ob das Eiweiss den normalen Wassergehalt von durchschnittlich 16,5 % besitzt oder nicht. Hat ein Eiweiss beispielsweise 20%, also zu viel Wassergehalt, wird logischer Weise die Jodabsorptionszahl sinken, denn was an Wasser mitgewogen wird, geht an Substanz verloren. Ein absichtlicher Zusatz und Beschwerung der Ware mit Wasser ist somit leicht nachweisbar. Um ganz sicher zu gehen und um auch eine zu wasserarme Ware, eventuell zu scharf getrocknete nachweisen zu können, empfiehlt es sich, neben der Bestimmung der Jodabsorptionszahl auch die des Wassergehaltes und zwar nach einander vorzunehmen. Es ist nicht richtig, den Wassergehalt einer Probe zu ermitteln und mit dieser erhitzten und dadurch veränderten Substanz die Jodabsorptionszahl zu bestimmen. Man kommt dabei leicht zu Trugschlüssen, weil man nicht mehr die unveränderte, ursprüngliche Droge untersucht hat. Am besten lässt man beide Bestimmungen in zwei getrennten Versuchen nebeneinander hergehen.

In Verfolg dieser Erfahrungen und Überlegungen habe ich bei einer grossen Anzahl Eiweisssorten neben dem Wassergehalt die „Jodabsorptionszahlen" bestimmt und habe stets die lufttrockene Ware verwendet. Ausserdem habe ich noch die Reaktion, Eigenschaften und das daraus hergestellte Eisenalbuminat geprüft. Ich gestatte mir, die einzelnen Handelssorten zu besprechen und vorher eine genaue Fassung meiner Methode zur Feststellung der „Jodabsorptionszahlen" zu geben:

> 1 g lufttrockenes, fein zerriebenes Eiweiss bringt man in eine trockene Enghalsflasche von 1 Liter Inhalt mit eingeschliffenem Glasstöpsel und übergiesst mit 50 ccm Wasser. Diese Lösung stellt man sich abends her und lässt ruhig bis zum andern Morgen stehen. Zu der Lösung fügt man vermittelst Bürette und unter sorgfältigem Nachspülen des Flaschenhalses mit Wasser circa 10 ccm Jodlösung (25,4 Jod, 40,0 Kaliumjodid: 1000 Wasser), resp. genau soviel, als 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat (gegen Kaliumbichromat oder Kaliumbijodat eingestellt!) zu binden vermögen, hinzu. Man lässt nun genau drei Tage, den Tag des Auffüllens der Jodlösung eingerechnet, stehen und titriert am vierten Tage früh zurück. Die Rücktitration nimmt man so vor, dass man die braune Flüssigkeit mit 500 ccm Wasser verdünnt und mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurücktitriert. Kurz vor dem Umschlag wird die grüne Flüssigkeit

blau und zeigt so den baldigen Endpunkt an. Man lässt die titrierte Flüssigkeit noch 10 Minuten stehen, um eine eventuell wiederkehrende Bläuung nicht unberücksichtigt zu lassen. Zieht man die Anzahl der zurücktitrierten Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung von 20 ab, so erhält man die Menge Kubikcentimeter Thiosulfatlösung, welche kein freies Jod mehr zur Bindung vorfanden; multipliciert man diese Differenz mit 0,0127, so erhält man die Menge Jod, welche 1 g Albumin auf diese Weise zu binden vermag; rückt man das Komma um 2 Stellen nach rechts, so erhält man die „Prozentzahl", rückt man das Komma um 3 Stellen nach rechts, so erhält man die „Jodabsorptionszahl". Letztere giebt also die Milligramme Jod an, welche 1 g Albumin zu binden vermag.

Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle I einzusehen.

Dass bei der langen Einwirkungsdauer zur Vermeidung von Verlusten an Jod nur Glasstöpselflaschen mit gut eingeschliffenem Stöpsel verwendet werden dürfen, sei nochmals besonders erwähnt.

Neben den reinen Albuminen untersuchte ich solche, welche ich mit Eigelb, Gelatine, Dextrin und Gummi zu 5, 10 und 20% verfälscht hatte. Zu diesen Verfälschungen benutzte ich das Eiweiss Nr 11 der Tabelle, welches die Jodabsorptionszahl 125,70 zeigte.

Tabelle II.

Nr.	Hühnereiweiss mit	Prozentzahl J.		Jodabsorptionszahl	
1	15% Eigelb	10,60	10,60	106,04	106,04
2	5 „ Gummi	10,16	10,48	101,60	104,87
3	10 „ „	9,96	10,09	99,69	100,96
4	20 „ „	9,46	9,70	94,61	97,10
5	5 „ Dextrin	8,63	8,69	86,36	86,96
6	10 „ „	8,32	8,32	83,20	83,20
7	20 „ „	7,68	7,81	76,83	78,10
8	5 „ Gelatine	9,14	9,90	91,44	99,06
9	10 „ „	8,69	9,14	86,99	91,44
10	20 „ „	8,69	9,39	86,99	93,98

Es geht aus der Tabelle I hervor, dass

1. die Jodabsorptionszahlen der reinen Eiweisse alle über 100 liegen und dass
2. die besten Sorten — gleichzeitig die teuersten und bestlöslichsten und neutral reagierenden — die höchsten Jodabsorptionszahlen zeigen. So hat die selbsthergestellte Sorte Nr. 17 die höchste Jodabsorptionszahl; dass

Tabelle I.

Nr.	Handelsmarke	Preis pro 100 kg ℳ	Reaktion der wässerigen Lösung	Prozentzahl J nach *K. Dieterich*		Farbe der Albuminlösung mit Jodlösung versetzt	Verhalten des daraus hergestellten Eisen-Albuminats	Jodabsorptionszahl nach *K. Dieterich*		Durchschnitt der Jodabsorptionszahlen
1	R. H.	340	ganz schwach sauer	11,24	11,43	dunkelbraun	schwer löslich	112,4	114,3	113,35
2	E. M. Tr. . . .	350	desgl.	11,13	11,13	desgl.	trübe, nur teilweise löslich	111,3	113,3	112,30
3	Sch. & Co. Tr. .	345	desgl.	11,68	12,60	desgl.	desgl.	116,84	126,0	121,41
4	R. H. techn. . .	360	fast neutral	11,04	11,81	im auffallenden Licht trübe	desgl.	110,4	118,1	114,25
5	desgl. . . .	310	schwach sauer	10,79	11,62	hellbraun	desgl.	107,9	116,2	112,10
6	desgl. . .	350	desgl.	11,36	11,40	dunkelbraun	desgl.	113,6	114,0	113,80
7	desgl. . . .	410	neutral	11,43	11,68	desgl.	desgl.	114,3	116,8	115,55
8	Br. J. 844 . . .	450	desgl.	10,24	11,93	desgl.	klar löslich, brauchbar	102,4	119 3	110,85
9	Br. M.	440	desgl.	10,59	11,43	desgl.	desgl.	105,9	114,3	110,10
10	Br. Ph G. III .	—	ganz schwach sauer	10,16	10,16 10,16	hellbraun	unbrauchbar	101,6	101,6 101,6	101,60
11	G. & Co. Dr. . .	460	neutral	12,57	12,57	dunkelbraun	brauchbar	125,7	125,7	125,70
12	B. extra . . .	455	desgl.	10,98	12,57	desgl.	nicht klar löslich	109,8	125,5	117,20
13	K. Tr.	280	schwach sauer	11,81	12,02	trübe u. dunkel	im grossen unbrauchbar	118,1	120,2	119,60
14	M. Ia.	—	neutral	9,76	10,60	desgl.	unbrauchbar	97,6	106,6	102,10
15	Br. N.	425	fast neutral	11,43	11,55	dunkelbraun	desgl.	114,3	115,5	114,90
16	B. J. 843 . . .	350	ganz schwach sauer	11,81	11,93	desgl.	desgl.	118,1	119,3	118,70
17	Selbst hergestellt	—	neutral	13,97	13,97	trübe und dunkelbraun	klar löslich, brauchbar	139,7	139,7	139,70

3 reines Eiweiss auf diesem Wege bis fast 14% Jod aufnehmen kann und dass

4. die Jodabsorptionszahlen einer Sorte gut unter einander übereinstimmen; dass:

5. wirklich reine und ein gut lösliches Ferrum albuminatum gebende Eiweisse auch hohe Jodabsorptionszahlen zeigen und vielleicht an der Hand eines noch grösseren Materials es möglich sein wird, aus dieser Zahl nicht nur auf die Reinheit, sondern auch auf die Brauchbarkeit zu pharmazeutischen Präparaten Schlüsse zu ziehen.

Was nun die Tabelle II betrifft, so habe ich als Verfälschungen nicht nur Eigelb gewählt, welch' letzteres bei der Herstellung gänzlich entfernt sein soll, sondern habe auch Gummi, Dextrin und Gelatine in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen. Auf Gummi und Dextrin lässt das D. A.-B. III in einer qualitativen — nebenbei bemerkt — sehr unsicheren Methode prüfen. Besonders die Prüfung auf Dextrin vermittelst der Jodlösung ist sehr der Verbesserung bedürftig. Das D. A.-B. III verlangt, dass 10 ccm der 1%igen Eiweisslösung mit 2 ccm Jodlösung versetzt, nur eine gelbe nicht aber eine rote Farbe geben darf.

Leider geben, wie meine Versuche gezeigt haben, nur wenige Eiweisssorten mit der Jodlösung eine rein gelbe Farbe, in vielen Fällen ist die Farbe dunkelbraun, oft trübe und undurchsichtig, so dass ich diese Probe des D. A.-B. III für sehr zweifelhaft bezeichnen muss. Aus den von mir in Tabelle II mitgeteilten Zahlen geht evident hervor, dass alle Verfälschungen — schon 5%ige — die Jodabsorptionszahlen unter die Zahl 100 herabdrücken.

Man kann also mit dieser Methode quantitativ die vom D. A.-B. III qualitativ gesuchten Verfälschungen nachweisen. Besonders Dextrin drückt die Jodabsorptionszahlen ganz bedeutend herab. Eine Ausnahme macht Eigelb. Hier werden die Zahlen ebenfalls bei 15%igem Zusatz herabgedrückt, aber nicht bis unter 100.

Ich glaube nach meinen Versuchen Eiweisssorten mit hoher Jodabsorptionszahl (zwischen 100 bis 140) ebenso empfehlen zu dürfen, als ich solche mit Jodabsorptionszahlen um oder gar unter 100 beanstanden resp. als gefälscht oder irrationell behandelt bezeichnen müsste.

Die Prüfung des D. A.-B. III muss, da man von einem quantitativen Verfahren Gebrauch machen soll, zur Prüfung auf Gummi und Dextrin folgendermassen gestaltet werden:

„Uebergiesst man 1 g lufttrockenes Albumin in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen ohne vorherige Filtration so viel Jodlösung (circa 10 ccm), als genau 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu binden vermögen, hinzu, so sollen nach 3tägigem Stehen dieser Mischung beim Titrieren unter Zu-

satz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indicator nicht mehr als 11 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung verbraucht werden, entsprechend einer Jodaufnahme von mindestens 11,43 bis rund 12% Jod."

Der Wassergehalt des Albumins — durch Trocknen desselben bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht bestimmt — darf nur zwischen 15 bis 17% betragen.

Da jeder Apotheker die Jodlösung des D. A.-B. III vorrätig haben soll und ebenso eine, gegen Kaliumbichromat eingestellte Natriumthiosulfatlösung, so ist es eine einfache Manipulation, den Wirkungswert der Jodlösung aus der Thiosulfatlösung festzustellen. Da 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung = 0,0127 Jod entspricht, so berechnet sich bei obiger Forderung, nicht mehr als 11 ccm zum Zurücktitrieren zu verbrauchen, die von 1 g lufttrockenem Albumin aufgenommene Menge Jod durch Multiplikation von 0,0127 mit 9 als 0,1143 = 11,43% Jod = 114,30 Jodabsorptionszahl. Mit dieser quantitativen Prüfung fallen alle 3 Prüfungen auf qualitativem Wege, wie sie das D. A.-B. III. angiebt, weg. Die Prüfung auf den Wassergehalt ist zweckmässig, um zu konstatieren, ob eine abnorme Jodabsorptionszahl auf einen zu hohen Wassergehalt oder ein schlechtes Eiweiss zurückgeführt werden muss. Neben der Feststellung von Jodabsorptionszahlen habe ich auch den Versuch gemacht, Säurezahlen von Eiweiss festzustellen. Bei diesen Studien kam ich zu dem Resultat, dass Eiweiss ganz beträchtliche Mengen von Ätznatron oder Kali aufzunehmen im Stande ist. Dass durch Kochen mit Natronlauge oder Kalilauge das Eiweiss in Pepton übergeführt wird, hat Kühne*) schon nachgewiesen. Bei der grossen Menge Alkali, welches hierbei verbraucht wird, konnte ich nicht umhin, diese Versuche von Kühne nachzuprüfen und das um so mehr, als ich berechtigte Zweifel in die Behauptung Kühne's setzte, dass beim Kochen mit Kalilauge die Albumine Peptone liefern, welche identisch seien mit jenen, aus Fermenten und Säuren oder Alkalien hergestellten.

Ich habe grössere Mengen Albumin mit ca. 30% Natronlauge D. A.-B. III im Kessel mit gespannten Dämpfen drei Tage lang erhitzt und von Zeit zu Zeit das Produkt geprüft. Dabei konnte ich Abnehmen der alkalischen Reaktion beobachten und alle Zwischenprodukte zwischen Albuminen und Peptonen konstatieren. Während anfangs beim Erhitzen das Albumin koagulierte, wurde die Flüssigkeit allmählich wieder klar und zeigte die Reaktion von Propeptonen, Syntoninen u. s. w. Das Endresultat war allerdings eine Lösung, welche alle Reaktionen einer Peptonlösung gab. Das freie Alkali schaffte ich durch heisses Dialysieren fort.

Die so erhaltene Lösung koagulierte nicht mehr und zeigte gegen Reagentien folgendes Verhalten:

---

*) Berichte der D. chem. Ges. Bd. 8, S. 209.

Phosphormolybdänsäure	Fällung
Gerbsäure	desgl.
Pikrinsäure	desgl.
Sublimat	desgl.
Quecksilberjodidjodkalium	desgl.
Bleisubacetat	desgl.
Alkophyrreaktion . . .	Tritt stark ein.
Citronensäure	Spuren einer Trübung, beim Kochen klar.
Salpetersäure	desgl.
Ferrocyankalium . . .	Keine Fällung.
Eisenchlorid	Trübung.
Wasser kalt	Klar.
Wasser heiss	Auch beim Kochen nicht koagulierend.

Nach diesem Verhalten ist man allerdings berechtigt, auf eine Umwandlung von Eiweiss in Pepton zu schliessen. Auch der für Pepton charakteristische bittere Geschmack trat auf; ganz anders verhält sich aber das aus der Lösung gewonnene trockne Produkt. Wenn, wie Kühne annimmt, eine einfache Peptonisierung vor sich gegangen wäre, gleichbedeutend einer Hydrolyse, so wäre das Produkt aus dem Eiweiss nur in seiner Zusammensetzung an „organischen" Stoffen, wie es bei Pepton aus Eiweiss mit Pepsin und Salzsäure oder auf alkalischem Wege mit Pancreatin und Natriumbicarbonat der Fall ist, verschieden. Nun haben aber meine Versuche folgendes ergeben:

Kocht man 1 g Eiweiss im Becherglas — des Schäumens halber nicht im Kolben — mit Normalkalilauge und titriert nach ca. 30 Minuten zurück, so zeigt sich, dass das Eiweiss bereits 8% Ätzkali aufgenommen hat; kocht man 3 Stunden, so kann man bis 51% Ätzkali als absorbiert konstatieren. Da durch die nachfolgende Dialyse nur das wirklich überschüssige Alkali entfernt wird, so müssen sich die grossen Mengen von gebundenem Ätzkali in der Asche des erhaltenen Produktes wiederfinden.

Während das Ausgangsmaterial rund 3% Asche zeigte, ergab das fragliche Pepton nicht weniger als 10,59% Asche.

Nach diesen Versuchen glaube ich, dass das aus Eiweiss vermittelst Alkalien erhaltene Produkt wohl Peptoncharakter hat und Pepton zum Teil enthält, als identisch kann ich es aber nicht mit wirklichem Eiweisspepton aus Eiweiss, Pepsin und Salzsäure bezeichnen. Es scheint vielmehr ein Gemisch von peptonhaltigen Körpern mit anorganischen Salzen (Kalialbuminaten) darzustellen. Immerhin ist es interessant, dass die Überführung von Eiweiss in Peptonkörper auch ohne Fermente durch anorganische Stoffe bewirkt werden kann.

Dass, wie schon Liebig nachgewiesen hat, neben der Hydratisierung — als solche ist eine Peptonisierung wohl aufzufassen — auch Schwefel abgespalten wird, ist bekannt. Schliesslich sei noch bemerkt, dass

auch andere Körper, wie Wasserstoffsuperoxyd, Eiweiss in Pepton überzuführen vermögen, ohne Mitwirkung eines Fermentes.

Endlich möchte ich noch einige Worte über die zum Nachweis von Pepton gebrauchte Alkophyrreaktion beifügen. Diese Reaktion ist für Pepton allein nicht charakteristisch, auch reines Eiweiss giebt die Alkophyrreaktion, wenn man zur Eiweisslösung erst Natronlauge und dann Kupfersulfat giebt. Jedes Eiweiss enthält eben schon geringe Mengen Pepton. Anders verhalten sich Eiweiss und Pepton, wenn man die Reaktion umdreht: Setzt man nämlich erst Kupfersulfat und dann Natronlauge zu, so giebt Eiweiss fast gar keine blauviolette, Pepton hingegen eine starkviolette Färbung. Die Umkehrung der Reaktion dürfte demnach empfindlicher und sachgemässer sein. Meiner Ansicht nach wird durch den vorherigen Zusatz der Lauge schon eine teilweise Peptonisierung hervorgerufen und der Eintritt der Alkophyrreaktion erklärt.

Über Hühnereiweiss II.*)

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nachdem ich in Nr. 15 der Pharmaceutischen Centralhalle meine Studien über Hühnereiweiss und eine Methode zur quantitativen Untersuchung und Prüfung des Albumen Ovi siccum mitgeteilt hatte, bin ich in diesen Studien über das Verhalten von Eiweiss gegen Jod und andere Reagentien insofern noch weiter fortgeschritten, als ich feststellte, in welcher Weise sich defibriniertes und fibrinhaltiges Eiweiss quantitativ und qualitativ unterscheiden lässt. Ich bestimmte weiterhin den Fibringehalt des Eiweisses, sowie endlich das Verhalten des Fibrins gegen Jod, Essigsäure und Lösungsmittel. Bekanntlich stellen die Eiweisssorten des Handels nicht wirklich reines Eiweiss dar, sondern sind Mischungen von Bestandteilen des Hühnereies, d. h. das Albumen Ovi siccum des Handels enthält noch Teile von Fibrin, Eigelb u. s. w. Da es nun für die Haltbarkeit, vor allem aber für die Löslichkeit von Eiweiss von grosser Wichtigkeit ist, dass dasselbe fibrinfrei ist, so suchte ich an der Hand quantitativer und qualitativer Versuche nach einer Methode, welche gestattet, das Eiweiss als fibrinhaltig oder fibrinfrei zu erklären. Im allgemeinen defibriniert man das Eiweiss dadurch, dass man es zu Schaum schlägt, dann auf ein Kolatorium bringt, flüssig werden und so durchlaufen lässt. Unter Umständen umgeht man auch das zu Schaumschlagen ganz und koliert das frische, noch flüssige Eiweiss sofort nach seiner Gewinnung. Das Fibrin bleibt dann als weisse, flockige und schaumige Masse, die bald austrocknet und spröde wird, zurück.

Die Ausbeute an frischem, noch flüssigem Eiweiss und an Fibrin ist je nach der Beschaffenheit und der Grösse des Eies verschieden. Man rechnet, dass zu einem Kilogramm Albumen Ovi siccum mit einem Gehalt von durchschnittlich 16—17 % Wasser 7—8 kg frisches Eiweiss nötig sind. Das frische Eiweiss gab mir, bei 100° getrocknet, Verluste von 87—88 %.

Zur Bestimmung des Fibrins im Hühnereiweiss verfuhr ich so, dass ich eine grössere Anzahl von Eiern auf Eiweiss verarbeitete, die erhaltene Menge Eiweiss wog und nun zu Schaum schlug. Nach Verflüssigung und Abtropfen auf dem Kolatorium erhielt ich aus 6 Hühnereiern resp. ihrem Eiweiss (letzteres wog 191 g) 140,7 g fibrinfreies Eiweiss und 1,8 g lufttrockenes Fibrin. Dieses Fibrin verlor beim Trocknen bei 100° C. noch 0,3 g und wog darauf 1,5 g. Die Differenz zwischen 191 g Eiweiss, 1,8 g Fibrin und den erhaltenen 140,7 g fibrinfreiem Eiweiss ist auf den Verlust an Wasser zu setzen, der beim Stehen und Kolieren behufs Defibrinierung stattgefunden hatte.

*) Pharm. Centralhalle 1897, Nr. 78.

Hieraus ergiebt sich folgende Analyse:

6 Eier ergaben:	fibrinfreies Eiweiss . .	140,7 g
	Fibrin	1,8 „
	Wasserverlust	48,5 „
= Fibrinhaltiges frisches Eiweiss:	Summa	191 g

Es enthält somit das frische Eiweiss durchschnittlich 1 % Fibrin.

Es existieren nun im Handel Eiweisssorten, welche teils defibriniert, teils fibrinhaltig sind. Es ist im Interesse der Haltbarkeit und im Interesse der leichten und klaren Löslichkeit unter allen Umständen ein defibriniertes Eiweiss zu verwenden. Da sich nun nicht alle Eiweisssorten des Handels unter dem ausdrücklichen Namen „defibriniert" in den Listen finden, so ist das Bedürfnis nach einer Untersuchungsmethode, ob fibrinhaltiges oder fibrinfreies Eiweiss vorliegt, vorhanden. Es lag mir in erster Linie nahe, zur Unterscheidung dieser beiden Sorten die Jodabsorption nach der von mir in S. 15 dieser Annalen veröffentlichten Methode festzustellen.

Es gab mir selbsthergestelltes:

fibrinhaltiges Eiweiss die Jodabsorptionszahl:	158,12
	157,48
und dasselbe defibrinierte Eiweiss der Zahlen:	154,31
	154,91.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das Fibrin auf die Jodabsorption von so gut wie gar keinem Einfluss ist. Die Untersuchung des Fibrins selbst auf seine Fähigkeit, Jod aufzunehmen, bestätigte diese Erfahrung. Das Fibrin, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und auf Zusatz von Jodlösung grosse Flocken absetzt, gab mir folgende Jodabsorptionszahlen:

Fibrin: 173,99 } Jodabsorptionszahlen.
177,80 }

Diese Zahlen liegen nun sehr wenig höher, als die des Eiweisses selbst, es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn man vermittelst der Jodabsorptionszahl nicht das Fibrin nachweisen kann.

Wenn auf diesem Wege auch das Verhalten von Fibrin gegen Jod festgestellt werden konnte, so war noch kein Mittel an die Hand gegeben, einen Schluss auf Vorhandensein von Fibrin zu ziehen. Den Grund zu einer diesbezüglichen Methode legte die Beobachtung, dass das Fibrin selbst und auch das fibrinhaltige Eiweiss schwer und zwar augenscheinlich bedeutend schwerer und mit mehr Rückstand in Wasser und auch Essigsäure löslich war, als das fibrinfreie Präparat. Es lag mir darum nicht fern, den unlöslichen Rückstand, den einerseits fibrinhaltiges und fibrinfreies und andererseits eine grosse Anzahl von Handelsprodukten beim Lösen in Wasser gaben, quantitativ zu bestimmen.

Es gab mir selbsthergestelltes fibrinhaltiges Eiweiss 6,32 % unlöslichen Rückstand und dasselbe vorher defibrinierte Eiweiss 3,97 % Rückstand. Während letzteres klarer und schneller löslich war, konnte

ersteres nur trübe und schwerer in Lösung übergeführt werden; auch gab die fibrinhaltige Sorte ein trübes Filtrat und filtrierte überhaupt sehr schwer und langsam. Es geht hieraus hervor, dass durch die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes eine Handhabe zur Beurteilung auf den eventuellen Gehalt an Fibrin, ob also ein fibrinhaltiges, oder ein möglichst defibriniertes Eiweiss vorliegt, geboten ist.

Ich habe im Verfolg dieser Erfahrung eine grosse Anzahl Eiweisssorten auf ihren Gehalt an wasserunlöslichen Anteilen untersucht und thatsächlich die Zahlen so schwankend gefunden, dass es für die Prüfung auf Fibrin geboten erscheint, eine Norm für die unlöslichen Teile in Form von Grenzwerten festzustellen.

Es lieferten mir folgende Marken die nachstehenden Werte:

Nr.	Handelsmarke	In Wasser unlöslicher Rückstand %	Löslichkeit
1	G + Ca	6,95	trübe löslich.
2	Nr. I	9,82	„ „
3	Nr. III	10,90	„ „
4	Fr. B	6,60	„ „
5	Fr. B Nr. 8	4,51	klar löslich,
6	Nr. 9	4,04	„ „
7	Nr. 13	6,48	trübe löslich,
8	Nr. 14 W. Dr.	6,30	„ „
9	Nr. 12	15,98 !	sehr trübe löslich.
10	Nr. 4	12,96 !	„ „ „
11	Selbsthergestellt defibriniert . . .	3,96	klar löslich.
12	Selbsthergestellt nicht defibriniert .	6,32	trübe löslich.

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass die unlöslichen Rückstände zwischen 4,04 bis 15,98 % schwanken. Nr. 5 und 6 scheinen defibrinierte, Nr. 1, 4, 7 und 8 fibrinhaltige und Nr. 3, 9 und 10 fibrinhaltige und zu scharf getrocknete, überhaupt an normalem Eiweiss arme Handelswaren zu sein. Dass ein rationell getrocknetes und defibriniertes Eiweiss wirklich nur gegen 4 % Rückstand giebt, zeigen die Zahlen bei den selbst hergestellten Sorten. Wenn auch nicht alle höheren Zahlen direkt auf einen hohen Fibringehalt ohne weiteres zurückgeführt werden dürfen, so ist man doch bei solchen Schwankungen gezwungen, stets den in Wasser unlöslichen Rückstand bei einer Handelssorte quantitativ zu bestimmen. Solche Marken, welche 12 oder gar 15 % Rückstand geben, sind von vornherein zu verwerfen. Ich bemerke noch, dass die hohen Prozentzahlen an unlöslichem Rückstand trotz obiger Versuche deshalb nicht allein auf Fibrin

zurückgeführt werden dürfen, weil auch das Eiweiss — sei es zu schnell getrocknet oder künstlich vom Dotter befreit — leicht unlöslich wird und mehr Rückstand giebt, als ein normal behandeltes. Es kann somit unter Umständen auch ein defibriniertes, aber zu stark getrocknetes und anormal behandeltes Eiweiss über 5 % Rückstand geben. Nach obigen Erfahrungen darf ein normales Eiweiss keinesfalls 4 bis 5 % in Wasser unlöslichen Rückstand überschreiten, gleichgiltig, ob ein Mehr auf Fibrin, oder eine anormale Herstellung, oder beide zusammen zurückgeführt werden muss. Leider entsprechen dieser Forderung, wie die obigen Zahlen zeigen, bis jetzt die wenigsten Handelsmarken.

Eine spezielle und zwar qualitative Prüfung auf Fibrin konnte ich aus dem Verhalten des fibrinhaltigen und defibrinierten Eiweiss, resp. des isolierten Fibrins selbst, gegen verdünnte 30 %ige Essigsäure aufstellen. Während nämlich reines Eiweiss beim Kochen sehr leicht in verdünnter Essigsäure löslich ist, ist Fibrin und fibrinhaltiges Eiweiss, ersteres gänzlich unlöslich, letzteres nur teilweise in Essigsäure löslich. Auf Zusatz von Wasser oder Spiritus bleibt fibrinfreies Eiweiss, in Essigsäure gelöst, völlig klar, bei dem fibrinhaltigen Produkt setzt sich der ungelöste Teil sofort als schwerer Niederschlag zu Boden. Ein fibrinfreies und reines Eiweiss ist also beim Kochen mit Essigsäure (0,1 Eiweiss zerrieben mit 10 ccm 30 %iger Essigsäure 5 Minuten gekocht) völlig klar löslich, das fibrinhaltige nur teilweise. Die sehr geringen Anteile von Fibrin, welche eventuell beim Kochen gelöst werden, fallen beim Wasser- oder Spirituszusatz sofort aus. Diese qualitative Prüfung giebt also darüber Aufschluss, ob ein fibrinhaltiges oder defibriniertes Eiweiss vorliegt. Nur die letztere Ware ist zulässig.

Neben Fibrin und anderen unlöslichen Beimengungen kommt noch das — auch in Essigsäure unlösliche — Eigelb in Frage. Bekanntlich ist die fabrikatorische Herstellung von eigelbfreiem Eiweiss sehr erschwert und zeugen die verschiedenen Methoden, welche darauf hinzielen, das Eigelb chemisch zu entfernen, für die Schwierigkeit. Jene künstlichen Methoden, welche beispielsweise Essigsäure und Terpentinöl verwenden, die also chemisch und nicht mechanisch arbeiten, sind von vornherein zu verwerfen, da sie Kunstprodukte liefern, die nicht mehr den Namen Eiweiss verdienen. Solche Produkte geben sich bei der Prüfung fast ohne Ausnahme zu erkennen. Ich habe schon in meiner Abhandlung in Nr. 15 der Pharmazeutischen Centralhalle nachgewiesen, dass Eigelb die Jodabsorptionszahl herabdrückt und dass Albumine mit hoher Jodabsorptionszahl ebenso vorzuziehen seien, wie solche mit niedriger oder gar unter 100 liegender Jodabsorptionszahl zu beanstanden seien.

Schliesslich bemerke ich noch, dass auch Peptone zur Bestimmung ihrer Jodabsorptionsfähigkeit herangezogen wurden. Leider waren hier die Resultate negativ, weil Peptonlösungen mit Jodlösung Niederschläge geben, die das Jod sehr festhalten und dadurch selbst bei vorsichtigem Titrieren zu grosse Unterschiede in den Werten veranlassen.

Fasse ich diese Untersuchungen zusammen, so ergiebt sich für die Prüfung von Eiweiss, dass vor allem die quantitativen Methoden: I. Bestimmung der Jodabsorption, II. des Wassergehaltes, III. des in Wasser unlöslichen Rückstandes, IV. der Asche und V. die qualitative Prüfung auf Fibrin mit Essigsäure Anhaltspunkte zur rationellen Beurteilung liefern. Die unbrauchbare Methode des D. A.-B. III ist in neuerer Zeit und zwar in Bestätigung und Wiederholung meiner Kritik pag. 15 flg. dieser Annalen von Dietze in Nr. 48 und Nr. 50 der Süddeutschen Apothekerzeitung besprochen worden. Die von Dietze vorgeschlagenen, wiederum nur „qualitativen" Prüfungen können bis zu einem gewissen Grade eine Verbesserung bringen, eine quantitative Methode vermögen sie aber, besonders in Form einer sehr unzuverlässigen Farbenreaktion, unter keinen Umständen zu ersetzen. Nach meinen Untersuchungen ist folgende „quantitative" Prüfungsmethode für die Prüfung und Charakteristik von Eiweiss zu berücksichtigen:

Albumen Ovi siccum.

Identität. Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen oder ein gelbliches Pulver, geruch- und geschmacklos, mit Wasser eine trübe neutrale Lösung gebend, in Weingeist und Alkohol nicht löslich.

Aus 5 ccm der wässerigen Lösung (1 = 1000), welche mit 10 Tropfen Salpetersäure versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichlich Flocken von geronnenem Eiweiss ab.

I. Prüfung auf Gummi, Dextrin, Eigelb u. s. w.

Übergiesst man 1 g des lufttrockenen Albumins in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen ohne vorherige Filtration so viel Jodlösung (circa 10 ccm) als genau 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu binden vermögen, hinzu, so sollen nach dreitägigem Stehen dieser Mischung beim Titrieren unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indikator nicht mehr als 11 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, entsprechend einer Jodaufnahme von mindestens 11,43, rund 12% Jod.

II. Prüfung auf Wassergehalt.

Trocknet man 1 g des luftrockenen Albumins im Trockenschrank bei 100° C., so soll der Verlust nur zwischen 15 und 17% betragen.

III. Prüfung auf unlösliche Bestandteile (Fibrin u. s. w.).

Löst man 1 g des lufttrockenen Albumins in 50 ccm Wasser, bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der

Saugpumpe so lange aus, bis nichts mehr vom Wasser aufgenommen wird, so soll der in Wasser unlösliche Rückstand nur 4 %, im höchsten Falle 5 % betragen.

Das Eiweiss soll leicht in Wasser löslich sein und leicht und klar filtrieren.

IV. Prüfung auf Fibrin.

Erwärmt man 0,1 g Eiweiss, welches zerrieben wurde, mit 10 ccm verdünnter (30 proc.) Essigsäure und erhält im Reagensrohr 5 Minuten im Sieden, so muss eine völlige Lösung des Eiweisses erfolgen, die auch auf Zusatz von 20 ccm Wasser oder Spiritus keinen Absatz giebt. Eventuell vorhandenes Fibrin bleibt fast gänzlich ungelöst und setzt sich als Niederschlag am Boden ab, der besonders nach dem Wasserzusatz charakteristisch erscheint.

V. Aschebestimmung.

Man wägt 2 g in einer ausgeglühten, tarierten flachen Platinschale ab und verascht, indem man vom Rande aus allmählich mit einer gewöhnlichen Spirituslampe bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Tritt keine vollständige Veraschung ein, so weicht man den Rückstand mit etwas Wasser auf, dampft auf dem Wasserbade ein und glüht nochmals. Sollte die Asche auch jetzt noch Kohle enthalten, so wiederholt man das Verfahren noch ein oder einige Male oder man zieht die Asche mit Wasser aus und filtriert die Salzlösung ab. Der unlösliche Rückstand verascht jetzt leicht und vollständig. Sobald er verascht ist, bringt man die Salzlösung in das Schälchen zurück, dampft auf dem Wasserbade ein und erhitzt bis zur dunklen Rotglut. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Es kamen im Laufe des Jahres verschiedene grössere Posten nach obiger Methode zur Untersuchung. Von denselben hat, wie umstehende Tabelle zeigt, Nr. 8 zu viel unlöslichen Rückstand, Nr. 2, 4, 15 und 16 eine zu niedrige Jodabsorptionszahl. Betreffende Eiweisse wurden darum beanstandet. Im allgemeinen haben unsere Untersuchungen nachträglich eine Bestätigung und Erweiterung durch die Studien von P. Carles*) gefunden.

*) Chem. Ztg. 1897, Rep. 27, S. 213.

Nr.	% Verlust bei 100° C	% Asche	% in Wasser unlöslicher Rückstand	Jodabsorptionszahl
1	13,49	5,04	6,30	132,72
				133,35
2	15,75	4,20	4,30	92,08 !
			4,50	92,71 !
3	15,30	5,10	6,60	106,05
			6,70	106,68
4	16,50	—	7,00	95,89 !
				95,89 !
5	21,60	4,45	5,30	106,05
			5,30	106,05
6	16,80	4,60	5,30	114,30
			5,50	114,94
7	16,15	4,05	6,00	109,22
			6,15	109,86
8	15,00	4,90	9,60 !	109,86
			9,70 !	110,49
10	15,35	4,33	4,25	147,96
			4,25	
11	17,63	4,43	4,42	146,05
12	16,35	4,60	4,40	140,34
				140,97
13	13,98	5,22	2,74	80,64 !
				81,28 !
14	13,94	4,40	4,06	116,21
				116,21
15	15,40	4,40	5,20	93,35 !
			5,40	93,98 !
16	15,48	5,19	4,00	86,36 !
				87,00 !
	13,49 - 21,60	4,05—5,22	2,74 – 7,00	106,05 – 146,05

Grenzzahlen.

Im Verfolg unserer Methode haben wir leider mit Sicherheit keine festen Anhaltspunkte darüber gefunden, ob ein Eiweiss, wenn es nach obiger Methode brauchbar, rein und pharmazeutischen Anforderungen entsprechend ist, wirklich dann auch ein gut und klar lösliches Eisenalbuminat giebt. Es ist also stets für technische Zwecke, wo die Verarbeitung im Grossen vorgenommen wird, ein Eisenalbuminat herzustellen und dieses auf seine Löslichkeit zu prüfen. Allerdings scheinen reine und teuere Sorten immer gut lösliche Eisenverbindungen zu geben, wenn auch mit Sicherheit darauf auf Grund obiger Untersuchung zu schliessen gewagt wäre.

Endlich sei an dieser Stelle noch ein Eiweiss erwähnt, welches unter dem Namen: „flüssiges Eiweiss" im Handel ist und für pharmazeutische Zwecke kaum brauchbar erscheint. Dasselbe ergab folgende Werte:

15,758 % Trockenrückstand
1,65 % Asche
90,38—95,66 Jodabsorptionszahl (auf Trockensubstanz berechnet).

Dieses Präparat enthält sehr wenig Eiweiss und viel Wasser. Ein Vorteil, dasselbe zu verwenden, ist nicht zu konstatieren.

Endlich sei noch erwähnt, dass das Studium der Einwirkung von Jod auf Eiweisskörper zur Herstellung der sogenannten „Eigon-" Präparate geführt hat. Dieselben stellen Halogeneiweisskörper dar von haltbarer, ungiftiger und konstanter Beschaffenheit und enthalten bis zu 20 % Jod fest intramolekular gebunden. Es sind von diesen Körpern speziell zu nennen das: Alpha-(α-)Eigon = Jodalbumin mit 20% Jod, das wasserlösliche Alpha-(α-)Eigon-Natrium und das ebenfalls wasserlösliche Beta-(β-)Eigon = Jodpepton mit 15 % Jod. Über diese Körper ist eine ausführliche chemisch-physiologische Abhandlung erschienen, welche für Interessenten von hiesiger Firma bezogen werden kann.

Aloë.

Die Resultate, die wir im Laufe des Jahres erhielten, auf die Rohdroge berechnet, sind folgende:

Nr.	% getrocknetes, wässeriges Extrakt	% Wasser	% Asche	% Aloïn
1	58,83—59,95	6,55	0,65	4,97
2	60,35—60,85	9,20	0,95	10,78
3	58,30—58,45	9,35	1,15	9,75
4	59,65—59,90	7,85	1,55	9,21
5	50,38—50,43	8,58	1,15	—
6	60,35—60,35	8,08	1,08	—
7	58,50—59,03	8,48	1,95	—
8	61,70—61,88	8,28	0,58	—
9	56,50—56,70	8,75	1,00	—
10	59,90—60,10	8,70	0,60	—
	50,38—61,88	6,55—9,35	0,58—1,95	4,97—10,78
	Grenzzahlen.			

Die Ausbeuten an wässerigem Extrakt stellen sich im Vergleich zu den vorjährigen Resultaten etwas höher. Wasser und Asche sind den vorjährigen Zahlen entsprechend.

Was die Aloïnbestimmung betrifft, so wurde diese Methode als unbrauchbar fallen gelassen. Schaefer*) giebt dazu folgende Anleitung:

„50 gr Aloë werden in 300 ccm heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gelöst. Die erkaltete vom ausgeschiedenen Harz abgegossene Lösung wird mit 50 ccm 20%igem Salmiakgeist gemischt und ihr eine Lösung von 15 gr Chlorcalcium in 30 gr Wasser zugerührt. Der Niederschlag von Aloïnkalk wird nach 15 Minuten scharf abgepresst oder centrifugiert und in einer

*) Apoth.-Ztg. 1897, Nr. 50, S. 424.

Reibschale mit einem kleinen Überschuss von Salzsäure angerieben bez. zerlegt. Die Mischung von Aloïn und Chlorcalcium wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, filtriert, das Filter mit Wasser nachgewaschen und bei niedriger Temperatur — mit Eiskühlung — zum Krystallisieren gebracht. Die Ausbeute beträgt 15—30% Aloïn.

Wie obige Zahlen der Tabelle zeigen, haben wir bedeutend geringere Werte wie Schaefer erhalten und zwar nur bis zu 10% Aloïn. Der Hauptgrund, warum sich die Methode von Schaefer garnicht bewähren kann, ist in der Wahl des quantitativen Ausfrierens zu suchen. Eine Lösung quantitativ auszukrystallisieren ist deshalb unmöglich, weil eine Anzahl physikalischer Konstanten von Einfluss sind, die — wenn überhaupt einigermassen übereinstimmende Werte erhalten werden sollen — mindestens angegeben sein müssen. Dass die Temperatur, weiterhin die Konzentration der Lösung (also wieviel Wasser zur Aufnahme von $CaCl_2$ und Aloïn genommen wird) die Länge des Ausfrierenlassens von höchstem Einfluss auf die Ausbeute sind, liegt klar auf der Hand. Die erhaltenen Resultate stimmen sehr schlecht überein und beweisen am deutlichsten die Mängel der Schaeferschen Methode. Es wurden daher die letzten Untersuchungen von Aloë unter Hinweglassung der Aloïnbestimmung ausgeführt.

Balsame, Harze und Gummiharze.

Wir haben diesen Körpern auch im Jahre 1897 besondere Aufmerksamkeit zugewendet und erlauben uns zuerst die allgemeinen Abhandlungen vorauszuschicken.

Beiträge zur Charakteristik seltenerer Harze.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Vortrag mit Demonstrationen, gehalten vom Verfasser in der Novembersitzung der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft in Berlin 1897.

Im Anschluss an die von mir früher behandelten Perubalsamsorten möchte ich mir noch gestatten, Ihnen, m. H., einige teils nicht mehr im Handel befindliche, teils seltnere oder ausgesucht schöne Harze mit kurzen Erläuterungen vorzuführen.

Ich habe hier zuerst einige ausgesucht schöne Stücke von Siam-Benzoë. Es ist mir dieses Stück, welches ich vom Londoner Markt durch freundliche Vermittelung der Firma E. & H. Oldendorff mitbringen konnte, von um so grösserem Wert, als ich durch dasselbe in den Stand gesetzt bin, Normalzahlen für Benzoë zu schaffen. Ich habe augenblicklich gegen 20 Sorten verschiedener Handelssorten von Benzoë behufs Prüfung und Wertbestimmung unter den Händen und kann um so leichter massgebende Schlüsse auf die an die Handelssorten zu stellenden Anforderungen ziehen, wenn ich den Reinheitsgrad und die Güte dieser naturellen Siam-Benzoë zu Grunde lege. Während die Handelssorten von Siam-Benzoë nach meinen Untersuchungen 0,1 – 0,5 % Asche zeigen, ist dieses Stück fast völlig aschefrei. Ich hoffe über diese angedeuteten Untersuchungen in den Helfenberger Annalen 1897 ausführlich berichten zu können. (Vergl. die unterdessen fertiggestellte und in diesem Jahrgang veröffentlichte Abhandlung.)

Ein zweites sehr schönes Stück kann ich Ihnen hier in einer einzigen, fast 300 g schweren Thräne von Asa foetida vorlegen. Auch dieses Stück stammt vom Londoner Markt und wird mir für eine spätere Untersuchung der Handelssorten von grundlegendem Wert sein.

Eine weitere, vielleicht noch nicht jedem zu Gesicht gekommene Rarität ist das „rohe“ Chicle-Gummi. Bekanntlich braucht man das aus diesem Rohprodukt hergestellte gereinigte Präparat, vermischt

mit Zucker, Pfefferminz, Kola und anderen wohlschmeckenden und anregenden Sachen in Amerika zum Kauen. Auch dieses Rohprodukt giebt beim Kauen im Munde eine weiche plastische Masse (vergl. auch Süddeutsche Apothekerzeitung 1897, Nr. 42). Dieses rohe Produkt, wie sie es hier sehen, soll der eingetrocknete Milchsaft von einer Sapotacee in Centralamerika und zwar von Achras Sapota sein, und wird bei uns vielfach als Ersatz des Guttapercha angeboten. Drüben in Amerika wird es bereits als Pflaster, Kitte etc verwendet. Dieses rohe Produkt enthält circa 75 % Harz, 10 % Gummi, 9 % oxalsauren Kalk, 5 % Zucker und 0,3 % anorganische Salze. Das reine Harz gewinnt man aus diesem rohen Material am besten durch Schwefelkohlenstoff; hierbei quillt das Chicle-Gummi stark auf und giebt schliesslich eine gelbe Lösung, während sich an deren Boden die Unreinigkeiten ausscheiden. Zur völligen Erschöpfung des Harzes ist es nötig, öfters — bis zu zehnmal — auszuziehen. Man destilliert dann den Schwefelkohlenstoff einfach ab und giesst die weiche plastische Masse in heisses Wasser zum Auswaschen und Kneten. Hat man die gereinigte Masse abgekühlt, so erhält man eine vulkanisierbare, plastische, an Guttapercha erinnernde Masse. Zu viel Schwefel macht das Produkt spröde und brüchig. Ausser in CS_2 ist das Harz auch in kaltem Äther, aber nur teilweise in heissem Alkohol löslich.

Bei dem verhältnismässig niedrigen Preis hat der Chicle-Gummi vielleicht Zukunft, vorausgesetzt, dass es gelingt, ein möglichst gleichmässig zusammengesetztes Produkt in den Handel zu bringen.

Weiterhin erlaube ich mir, Ihnen eine Handelssorte von Guajakharz vorzulegen, die heute auch nicht mehr auf dem Markt zu haben ist. Es ist dies das ganz reine Guajacum in lacrymis, welches ich in diesen besonders schönen und grossen Thränen wiederum der Londoner Firma E. & H. Oldendorff verdanke. Bekanntlich enthält dieses Harz nach den neueren Untersuchungen von Döbner und Lücker nur Säuren und zwar Oxysäuren. Ich habe von dieser sehr reinen Sorte nach meiner Methode*) die Säurezahl bestimmt und folgende Werte erhalten: 72,8—75,6 Die gewöhnliche Handelssorte „Resina Guajaci" gab mir Säurezahlen**) von 89,6—92,50; da letztere unrein ist, so sind erstere Zahlen einer Norm eher entsprechend als letztere.

Des weiteren bitte ich hier eine Handelssorte von Drachenblut besichtigen zu wollen, welche heute überhaupt, ausser in pharmakognostischen Sammlungen nicht mehr zu haben ist. Es ist das das „Socotra-Drachenblut". Dieses Drachenblut, von dem ich einige Kilo besitze, bildet augenblicklich den Gegenstand meiner eingehenden Untersuchung, im Anschluss an die Resultate, welche mir das Palmendrachenblut***) geliefert hatte. Dieses socotrinische Drachenblut ist deshalb wertvoll, weil es von der bekannten grossen Riebeckschen

*) K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 306.
**) Chemische Revue für Harz und Fettindustrie 1897, Nr. 15, 16 u. 17.
***) Archiv der Pharmacie 1896.

Expedition, die in den 80er Jahren von Freiburg ausging und die ganze Welt umfasste, von Dr. Riebeck selbst gesammelt und dann in den Besitz seines einstigen Lehrers, des Herrn Professor Dr. Ad. Claus in Freiburg übergegangen ist. Letzterer hatte die überaus grosse Liebenswürdigkeit, mir mehrere Kilo dieses selteneu und wertvollen Socotradrachenblutes zur Bearbeitung zu überlassen. Dieses Socotradrachenblut bildete einst einen grossen Handelsartikel auf Socotra; die Araber nennen es das „dam el achuwai", Blut der beiden Brüder; ebenso wie auf Socotra wurde es auch auf den Canarischen Inseln von einer Dracaenaart, „Dracaena Cinnabari B. f.", gewonnen und stellte den Repräsentanten der Dracaena-Drachenblute dar, im Gegensatz zu den Palmendrachenbluten, deren Hauptvertreter das sumatranische, jetzt noch im Handel befindliche Drachenblut von Daemonorops Draco Bl. ist. Das Socotradrachenblut ist 1887 von Lojander bearbeitet worden, und hat dieser schon auf einige Unterschiede zwischen Palmen- und Dracaenadrachenblut hingewiesen. Freilich sind seine weiteren Resultate, wie ich schon jetzt bemerken will, deshalb nur von relativem Wert, weil er mit Gemischen und nicht mit reinen Körpern arbeitete. Das reine, aus dem Socotradrachenblut isolierte rote Harz ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch mehrerer Harze. In der Hauptsache unterscheidet sich das Socotradrachenblut vom Palmendrachenblut durch das Fehlen des von mir im letzteren gefundenen und nur für letzteres charakteristischen Dracoalbans.*)

Ebenso wie das Palmendrachenblut ist auch das Socotradrachenblut frei von ungebundener Säure; es zeigt ebenso wie das Palmendrachenblut eine zwischen 80 und 100 liegende Verseifungszahl.**) Weitere Details über die Zusammensetzung und Untersuchung des Socotradrachenblutes gedenke ich erst nach Abschluss meiner diesbezüglichen Studien zu veröffentlichen. Diese wenigen Ausführungen mögen genügen, um dieses Socotra-Dracaena-Drachenblut neben dem Sumatra-Palmen-Drachenblut zu charakterisieren und von demselben zu unterscheiden.

Eine weitere Seltenheit kann ich Ihnen hier in einer kleinen Probe der im Handel nicht erhältlichen Bisabol-Myrrha vorlegen. Bekanntlich sind es die arabische „Herabol"-Myrrha und die aus den Somaliländern stammende Bisabol-Myrrha, die als Bursaraceenharze unser besonderes Interesse beanspruchen. Während erstere, die „männliche Myrrha", unsere eigentliche Handelsware darstellt, ist die Verwendung der „weiblichen" Myrrha auf ihre Heimat beschränkt. Der Grund, warum ich gerade diese seltene Bisabol-Myrrha näher in das Bereich meiner Untersuchungeu gezogen habe, ist darin zu suchen, dass Tucholka,***) der neuerdings die Bisabol-Myrrha eingehend bearbeitet hat, auch unter andern der Säure- und Esterzahl seine Aufmerksam-

*) K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 306 c.
**) K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 67 u. 68.
***) Inauguraldissertation, Zürich 1897.

keit zugewendet hat. Tucholka hoffte nämlich auf diesem Wege eine Unterscheidung zwischen beiden Myrrhensorten herauszufinden; leider ohne Erfolg. Ich verdanke es nun der grossen Güte des Herrn Prof. Dr. Hartwich in Zürich, dass ich in der Lage war, mich im Anschluss an meine übrigen Versuche über die Säure- und Verseifungszahlen der Harze auch mit der Frage zu beschäftigen, ob sich bei Einhaltung einer brauchbaren Methode zur Bestimmung obiger Zahlen nicht eine Unterscheidung beider Myrrhen herausfinden lasse. Herr Prof. Hartwich überliess mir zu diesem Zwecke freundlichst einige Stücke der Bisabol-Myrrha, mit denen ich gleichzeitig unter Heranziehung der Herabol-Myrrha eingehende Versuche anstellte. Ebenso wie bei vielen anderen Harzen und Gummiharzen hat man auch hier bei der Myrrha den Fehler begangen — ich habe auf diese Verhältnisse schon ausführlich in den Helfenberger Annalen 1896 S. 126 sub I hingewiesen — sich ein alkoholisches Extrakt herzustellen und dieses zu untersuchen. Es ist das, wie bei jedem anderen Harz, aus dem Grunde falsch, weil bei der Herstellung des Extraktes erstens Veränderungen innerhalb der Substanz selbst vor sich gehen und weil — das ist der Hauptfehler — beim Verdampfen des Auszuges, speziell bei solchen Gummiharzen, die wie Ammoniacum, Galbanum, Myrrha etc. ätherische Öle, flüchtige Bestandteile enthalten, je nach dem Gehalt an solchen eine gewisse, nicht bekannte und nicht in Rechnung gezogene Menge an diesen flüchtigen Substanzen verloren geht. Die daraus hervorgehenden Schwankungen sind um so grösser, weil der Gehalt an alkoholischen Anteilen einerseits, an flüchtigen Anteilen andererseits nicht bestimmt wird, sondern einfach nur der alkoholische Anteil als dem Gummiharz gleichwertig behandelt wird. Bedenkt man, dass der alkohollösliche Anteil bei Myrrha nur zwischen 20 und 30% schwankt und somit kaum $^1/_3$ der Droge ausmacht, so kann man ermessen, wie wenig die erhaltenen Zahlen der Droge selbst entsprechen und welchen Schwankungen die Zahlen eo ipso unterworfen sein müssen. Bei manchen Gummiharzen hat man sogar nicht einmal die 1 g Droge entsprechende Menge Extrakt verwendet, sondern hat ein Extrakt hergestellt und von 1 g Extrakt die Zahlen bestimmt. Da 1 g des Extraktes aber weit mehr als 1 g Gummiharz entspricht, so repräsentiert die erhaltene Zahl auch nicht, wieviel Milligramm KaOH 1 g Droge zu binden vermag, sondern etwas, der Definition „Säurezahl" überhaupt nicht entsprechendes.

Es ist somit auch nicht zu verwundern, wenn Tucholka bei der Säure- und Esterzahl zu Resultaten gelangt ist, die nicht brauchbar waren und eine Unterscheidung beider Sorten von Myrrha nicht zuliessen Wie verschieden und wie unzuverlässig die Zahlen ausfallen, wenn man das Extrakt und nicht die ursprüngliche Droge untersucht, mögen folgende Werte erläutern. Es erhielt Kremel für Herabol-Myrrha die Säurezahlen 60,2—70,3, Esterzahlen 95,0 bis 148,8. Verseifungszahlen 159—260,1. Ich erhielt nach seiner Methode bei einer Ausbeute von 20% alkoholischen Extraktes 11,2 als Säurezahl, 33,6 Esterzahl und

44,8 als Verzeifungszahl. Diese ungeheueren Differenzen zeigen wohl zur Genüge, wie ungenau die Untersuchung des Extraktes ist. Noch deutlicher veranschaulichen sich die grossen Unterschiede an der Bisabol-Myrrha. Tucholka erhielt die Säurezahl 55,7, als Esterzahl 87,6 und als Verseifungszahl 143,3. Ich erhielt bei einer Ausbeute von 50% alkoholischen Extraktes die Säurezahl 5,6, die Esterzahl 51,4 und die Verseifungszahl 57,00.

Ganz anders und zwar bedeutend höher fallen die Zahlen aus, wenn man die Droge in natura zur Bestimmung obiger Zahlen verwendet. Die bedeutend höheren Zahlen liefern zur Genüge den Beweis, dass bei der Herstellung des Extraktes grosse Mengen von flüchtigen Bestandteilen verloren gehen, und dass der in Alkohol unlösliche Rückstand auch noch säure- und esterartige Bestandteile enthält.

Ich habe nun auf Grund zahlreicher Versuche eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, die Myrrha in natura zu untersuchen und die nach Möglichkeit beide Teile der Myrrha, alkohollösliches Harz und wasserlösliches Gummi, zu berücksichtigen gestattet.

1. Bestimmung der Säurezahl. 1 g der möglichst fein zerriebenen und einer grösseren Menge zerriebener Myrrha als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergiesst man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch eine Viertelstunde mit Rückflusskühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$, sondern $\frac{n}{2}$-Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt, als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl.

2. Verseifungszahl. Ein weiteres Durchschnittsmuster und zwar 1 g der Myrrha übergiesst man mit 30 ccm Wasser, lässt eine halbe Stunde stehen und fügt nun 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Dampfbad mit Rückflusskühler, lässt erkalten und titriert, nach der Verdünnung mit Alkohol, zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

3. Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Ausserdem muss noch der alkoholische Anteil durch Erschöpfen der Droge im Soxhlet mit starkem Alkohol festgestellt werden Eine Hauptsache ist die exakte Herstellung des wirklichen Durchschnittsmusters; ich verfahre so, dass ich eine grössere Menge, soweit es das Muster erlaubt, Myrrha feinstens verreibe, und von dieser Mischung das Durchschnittsmuster entnehme.

Die nach obiger Methode erhaltenen Werte werden schon in Rücksicht auf den verschiedenen Gehalt der Myrrha an ätherischen Substanzen ebenfalls gewissen Schwankungen unterworfen sein, sie entsprechen aber, besonders wenn man bemüht ist, ein wirkliches Durchschnittsmuster herzustellen, in allen Teilen der ursprünglichen Droge. Ich habe für Herabol- und Bisabol-Myrrha folgende Werte erhalten:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	alkohollsl. Anteil
Bisabol-Myrrha . . .	20,06	125,54	145,6	50%
Herabol-Myrrha . . .	25,48	204,12	229,6	20%

Ein Vergleich mit den Zahlen, welche ich und Tucholka bei Untersuchung des Extraktes erhalten hatte, zeigt deutlich, dass es nur auf diesem letzten Weg möglich ist, Unterschiede zwischen beiden Myrrha-Sorten festzustellen. Während beide Sorten fast dieselbe Säurezahl zeigen, sind sie in Ester- und Verseifungszahl deutlich unterschieden und zwar so, dass die Herabol-Handelsmarke eine bei weitem höhere Ester- und Verseifungszahl zeigt, als die Bisabol-Myrrha. Trotzdem die Herabol-Myrrha nur 20% alkohollösliche Anteile enthält, zeigt sie doch gegenüber der anderen Marke eine höhere Säure- und Esterzahl; ein Beweis, dass die wasserlöslichen, gummösen Teile, die man bei der alten Methode unberücksichtigt liess, fast einen grösseren Teil saurer und esterartiger Anteile aufweist, als das alkoholische Extrakt. Neben obiger quantitativen Untersuchungsmethode kann die qualitative von Tucholka noch besonders empfohlen werden.

Zum Schluss gestatte ich mir noch, Ihnen, meine Herren, einige Xanthorrhoeaharze vorzulegen, die aus dem Grunde interessant sind, weil sie auf die Herkunft des roten Acaroidharzes einen Schluss gestatten. Es ist mir durch günstige persönliche Beziehungen gelungen, aus Südaustralien einige als „Rindenstücke von X. quadrangularis“ und als „Lieferant des roten Acaroidharzes“ bezeichnete Pflanzenteile des Grasbaumes zu erhalten. In Wirklichkeit sind diese Rindenstücke Blattbasenreste, die eng aneinander liegen und nur unterhalb Rindenreste aufweisen. Es ist diese Rinde — ich behalte diese nicht ganz präzise Bezeichnung der Kürze halber bei — von zuverlässiger wissenschaftlicher Seite in Australien an Ort und Stelle als von X. quadrangularis abstammend bestimmt worden. Es ist das für die Herkunft des roten Acaroidharzes deshalb von Wichtigkeit, weil man, wie auch die neueren Untersuchungen von Tschirch und Hildebrandt zeigen, X. australis schlechthin als den Stammbaum des roten Acaroids bezeichnet. Wie mir verschiedene Handelssorten gelehrt haben, ist das nicht ganz richtig. Ich konnte in mehreren Handelssorten mit Sicherheit schon vermittelst blossen Auges alle die Pflanzenreste nachweisen, welche Sie, m. H.

hier in diesem Rindenteil der X. quadrangularis sehen. Wenn auch X. australis ebenso wie arborea, hastilis, media u. a. m. als Acaroidlieferanten anzusehen sind — es sind fast alle Xanthorrhoearten beteiligt — so scheint doch X. quadrangularis von allen — speziell für den Handel — am meisten zu liefern, jedenfalls weit mehr, wie gerade X. australis Ich glaube infolgedessen als Stammpflanze für rotes Acaroidharz neben verschiedenen anderen Xanth.-Sorten vor allem X. quadrangularis bezeichnen zu dürfen; die ungeheuren Distrikte, die in Südaustralien jetzt zur Acaroidgewinnung ausgebeutet werden sollen, sind alle mit X. quadrangularis bewachsen. Dass jedenfalls noch verschiedene andere Xanth.-Arten dieses rote Harz liefern, geht schon daraus hervor, dass die verschiedenen roten Harze des Handels, wie ich Ihnen hier solche vorlege, in ihren Eigenschaften sehr unterschieden sind. Einen weiteren Stützpunkt findet meine Annahme, dass X. quadrangularis in der Hauptsache als Lieferant des roten Acaroidharzes anzusehen sei, in dem mikroskopischen Befund von Tschirch und Hildebrandt. Dieselben fanden, dass die aus dem gelben Harze ausgelesenen Blattbasenreste mit denen aus dem roten Harze vollständig übereinstimmten, aber in ihrem anatomischen Baue weder den Blättern von X. hastilis noch von X. australis glichen. Sollten diese Herren auch Pflanzenreste von X. quadrangularis unter den Händen gehabt haben?

Besonders charakteristisch ist ein rotes Acaroidharz, das scheinbar nicht von X. quadrangularis stammt, und das mit Kalilauge oder ohne solche, nur zerrieben, einen intensiv starken Lupinengeruch zeigt. Andere Sorten, so auch das mit Alkohol ausgezogene Harz von X. quadrangularis, zeigen diese Eigenschaften nicht, sind auch in der Farbe, die von rot bis braunschwarz geht, unterschieden. Ich bemerke noch, dass alle diese roten Acaroidharze sich als zimtsäurefrei erwiesen. Eine Ausbeutung des Harzes von der Ihnen vorgelegten X quadrangularis ist mit Recht erwünscht, denn es liegen, wie schon erwähnt, in Südaustralien ungeheuere Gebiete noch unbenutzt da. Technisch hat das Acaroidharz oder Erdschellack schon Verwendung zum Überziehen von Metallgegenständen gefunden. Kali- und Natronseifen dieser Harze finden schon jetzt in Nordamerika Anwendung zum Leimen von Papieren, an Stelle von Colophonium.

Über Acetylprodukte und Acetylzahlen einiger Harze.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Nachdem man im allgemeinen die Untersuchungs-Mothoden der Fette und Öle auch auf die Harze übertragen hat, und, wie ich in den Helfenberger Annalen 1896 bereits ausgeführt habe, hierbei gefunden hat, dass diese Methoden nur teilweise und auch dann nur in einer dem Individuell eines jeden Harzes angepassten Modifikation anwendbar sind, liess die Bestimmung der Acetylzahl bei den Harzen, wie ich sie schon öfters angeregt hatte, eigentlich wenig Aussicht auf Erfolg zu. Trotzdem habe ich es unternommen, diese zum Nachweis von Oxysäuren bei den Fetten und Ölen gebräuchliche Methode auch bei den Harzen zu probieren. Ich glaubte hierzu umsomehr Berechtigung zu haben, als ja nach den neueren Forschungen von Tschirch und seinen Schülern eine grosse Anzahl von Harzen Oxysäuren enthalten. Ich griff zu diesem Zwecke mehrere solche Harze, wie Terpentine, Resina Pini, Colophonium, Sandarac, Guajakharz, Drachenblut, Kopal und Dammar heraus und acetylierte dieselben. Es ergab sich hierbei, dass nicht alle der obengenannten Harze völlig in Essigsäureanhydrid löslich waren, sondern dass beispielsweise Kopal und Dammar nur teilweise von ersterem gelöst wurden.

Das Interessanteste ist aber hierbei, dass beide Produkte, sowohl das lösliche wie unlösliche, acetyliert werden, trotzdem letzteres im Acetylierungsmittel nicht löslich ist.

Die Acetylierung selbst wurde so vorgenommen, dass das betreffende Harz mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat an Rückflusskühle bis zur völligen Lösung gekocht wurde. Wo die Lösung nicht ganz erfolgte, wurde solange erwärmt, als sichtbar noch eine Abnahme der unlöslichen Produkte erfolgte. Die Lösung selbst wurde in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt gesammelt und solange mit heissem Wasser ausgezogen und ausgekocht, bis alle freie Essigsäure vollständig entfernt war. Ebenso wurden die unlöslichen Rückstände von Dammar und Kopal behandelt.

Wenn sich auch alle diese Harze thatsächlich, wie zu erwarten, als acetylierbare und als Oxysäuren haltig erwiesen hatten, so sind die Resultate doch noch zu wenig abgeschlossen, um schon jetzt ein definitives Urteil fällen zu können. Immerhin sind die acetylierten Produkte vom Ausgangsmaterial sehr verschieden, und die erhaltenen Acetylzahlen so beschaffen, dass sie einen Beitrag zur Charakteristik des betreffenden Harzes wohl zu liefern imstande sind. Ich gestatte mir die einzelnen Harze, zuerst die in Essigsäureanhydrid löslichen, dann die darin nur teilweise löslichen nebst ihren Acetylprodukten und ihren Acetylzahlen einzeln zu besprechen.

I. Gewöhnlicher Terpentin.

Derselbe ist in Essigsäureanhydrid völlig löslich; das Acetylprodukt ist — zum Unterschied vom Ausgangsmaterial — fest und von fast derselben Farbe. Der Nachweis der Essigsäure gelang auf qualitativem Wege vollständig. Die quantitative Bestimmung derselben geht aus den folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-Säurezahl	*123,25—125,55*
„ **Esterzahl**	**62,32— 93,79**
„ *Verseifungszahl*	*187,87—217,04*

II. Venetianischer Terpentin.

Derselbe ist in Essigsäureanhydrid völlig löslich; das Acetylprodukt ist — zum Unterschied vom gewöhnlichen Terpentin — zäh und nur etwas fester, wie das Ausgangsmaterial. Der Nachweis der Essigsäure gelang auf qualitativem Wege vollständig. Die quantitative Bestimmung derselben geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*69,87— 72,19*
„ **E. Z.**	**109,08—118,67**
„ *V. Z.*	*178,95—190,86*

Diese Zahlen sind um so interessanter, weil sie die Erfahrung bestätigen, dass sich gewöhnlicher und venetianischer Terpentin schon unacetyliert durch die Säurezahl unterscheiden. Die letztere bleibt auch in der Acetyl-S. Z. hinter der ersteren zurück, ausserdem ist die Acetyl-E. Z. bei dem letzteren bedeutend höher als bei ersterem. Es hat somit bei den Terpentinen die Bestimmung der Acetylzahl praktischen Wert.

III. Colophonium.

Dasselbe ist in Essigsäureanhydrid völlig löslich; das Acetylprodukt ist genau so wie das Ausgangsmaterial. Der qualitative Nachweis der Essigsäure gelang vollständig. Die quantitative Bestimmung derselben geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*155,82—155,84*
„ E. Z.	92,12— 95,37
„ *V. Z.*	*247,94—251,21*

Die Acetyl-S. Z. entspricht fast ganz der gewöhnlichen Säurezahl.

IV. Resina Pini.

Dasselbe ist in Essigsäureanhydrid völlig löslich; das Acetylprodukt ist genau so wie das Ausgangsmaterial. Der qualitative Nachweis der Essigsäure gelang vollständig. Die quantitative Bestimmung derselben geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*155,27—158,48*
„ E. Z.	64,38— 75,48
„ *V. Z.*	*222,86—230,75*

Resina Pini, als wasserhaltiger, rohcrystallinischer Destillationsrückstand des Terpentins, unterscheidet sich wesentlich im Acetylprodukt vom Ausgangsmaterial. Das unacetylierte Harz zeigt allerdings fast dieselbe Säurezahl und Acetylsäurezahl, in den anderen Werten sind hingegen sehr grosse Unterschiede zu konstatieren. Die Acetyl-E. Z. und Acetyl-V. Z liegen sehr hoch; die Acetyl-E. Z. sogar noch höher als beim Colophonium.

V. Sandarak.

Dasselbe ist — bis auf einen sehr geringen Rückstand — in Essigsäureanhydrid löslich. Das Acetylprodukt ist ein fester, gelblich gefärbter Körper.

Der qualitative Nachweis der Essigsäure gelang vollständig. Die quantitative Bestimmung geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*166,03—169,83*
„ E. Z.	73,59— 81,60
„ *V. Z.*	*239,62—281,43*

Die Säurezahl vom Sandarak, nach meiner Methode bestimmt, beträgt 91—105.

VI. Guajakharz in Masse.

Dasselbe ist in Essigsäureanhydrid vollständig löslich; das Acetylprodukt ist ein fester, brauner Körper. Der Nachweis der Essigsäure gelang qualitativ vollständig. Die quantitative Bestimmung geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*45,84— 53,15*
„ **E. Z.**	**121,75—139,26**
„ *V. S.*	*167,59—192,44*

Die Säurezahl des Guajakharzes in Masse liegt, nach meiner Methode bestimmt, erheblich höher als die Acetyl-S. Z.

VII. Guajakharz, gereinigt durch Alkohol.

Dasselbe ist vollständig in Essigsäureanhydrid löslich. Das Acetylprodukt ist ein fester, gelber Körper. Der qualitative Nachweis der Essigsäure gelang vollständig. Die quantitative Bestimmung geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*13,57— 14,89*
„ **E. Z.**	**149,33—149,75**
„ *V. Z.*	*164,22—163,22*

Ebenso wie das gewöhnliche Guajakharz und dasjenige in lacrymis sich durch die Säurezahl (ersteres 89,6—92,5, letzteres 72,8—75,6, nach meiner Methode bestimmt) unterscheidet, so ist das unreine Guajakharz in Masse von dem gereinigten durch eine höhere Acetylsäurezahl unterschieden.

VIII. Drachenblut (Palmen und Socotra).

Da das Drachenblut nach meinen Untersuchungen auch Oxysäuren enthält, so mussten beide acetylierbar sein. Leider konnte wegen der dunklen Farbe der Lösungen kein Umschlag sicher festgelegt werden; es konnte nur bei dem Palmendrachenblut eine Acetylverseifungszahl 139,07—139,79 bestimmt werden. Auf qualitativem Wege jedoch konnte in beiden Drachenblutsorten die Essigsäure nach erfolgter Acetylierung nachgewiesen und somit die Anwesenheit von Oxysäuren von Neuem bewiesen werden. Beide Drachenblutsorten waren in Essigsäureanhydrid löslich — bis auf die pflanzlichen Rückstände — und zeigten nach der Acetylierung eine andere und zwar braune Farbe. Die schöne rote Farbe war somit verschwunden.

IX. Dammar.

Dieses Harz gehört bereits zu denen, die in Essigsäureanhydrid nur unvollkommen löslich sind; allerdings ist der unlösliche Rückstand sehr minimal. Das acetylierte Produkt des löslichen Anteils war fest und hellgelb. Der qualitative Nachweis der Essigsäure gelang leicht. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure geht aus folgenden Zahlen hervor:

Acetyl-S. Z.	*50,52— 51,80*
„ E. Z.	**81,56— 83,06**
„ *V. Z.*	*132,08—134,86*

Die gewöhnliche Säurezahl des Dammar, nach meiner Methode bestimmt, liegt etwas unter obiger Acetylsäurezahl.

X. Kopal.

Dieses Harz ist in Essigsäureanhydrid nur unvollkommen löslich und giebt 2 acetylierte Produkte.

a) in Essigsäureanhydrid löslicher Teil:

Dieses acetylierte Produkt ist zum Unterschied vom Ausgangsmaterial einerseits und vom Acetylprodukt des unlöslichen Anteils andererseits zähe und in Alkohol nur teilweise löslich. Die Essigsäure konnte qualitativ leicht nachgewiesen werden; die quantitative Bestimmung ergab folgende Zahlen:

Acetyl-S. Z.	*77,71*
„ E. Z.	**125,58**
„ *V. Z.*	*203,29*

b) in Essigsäureanhydrid unlöslicher Teil:

Dieses acetylierte Produkt ist fest und enthält ebenso die qualitativ wie quantitativ nachweisbare Essigsäure. Die quantitative Bestimmung ergab folgende Werte:

Acetyl-S. Z.	*120,10—121,14*
„ E. Z.	**84,80—111,17**
„ *V. Z.*	*205,94—231,27*

Man ersieht hieraus, dass löslicher und unlöslicher Teil wohl von einander im Gehalt an Oxysäuren unterschieden sind (vergl. auch in dieser Abteilung der Harze: Über Kopal).

Nr.		Unacetyliert			Acetyliert			Beschaffenheit der	
		S. Z.	E. Z.	V. Z.	A. S. Z.	A. E. Z.	A. V. Z.	Ausgangsprodukte	Acetylprodukte
1	Gew. Terpentin . . .	107,67—113,3	7,82—20,39	115,51—133,65	123,75—125,55	**62,32—93,79**	187,87—217,04	flüssig	fest
2	Venet. Terpentin . . .	66,93—68,85	50,03—53,21	118,61—120,41	69,87—72,19	**109,08—118,67**	178,95—190,86	flüssig	zäh, etwas fester
3	Colophonium	157 - 176	—	—	155,82—155,84	**92,12—95,37**	251,21 274,94—	fest	fest
4	Resina Pini	145,44—161,16	9,95—28,66	157,16—188,96	155,27—158,48	**64,38—75,48**	222,86—230,75	fest	fest
5	Sandarac	91—102	—	—	166,13—169,83	**73,59—81,60**	239,62 - 251,43	fest	fest
6	Guajakharz (Masse) . .	89,60—92,50	—	—	45,84—53,15	**121,75—139,26**	167,59—192,14	fest	fest, braun
7	Guajakharz (gereinigt) .	89,60—92,50	—	—	13,57—14,89	**149,33—149,75**	163,22 164,22—	fest	fest, gelb
8	Drachenblut (Palmen) .	—	79,80—119 Harzzahl	86,80—123,20	139,07—139,79	—	—	fest, rot	fest, braun
9	Drachenblut (Socotra) .	—	87,40-81,20 Harzzahl	92,40—95,40	—	—	—	fest, rot	fest, braun
10	Dammar	20—30	—	—	50,52—51,80	**81,56—83,06**	132,08—134,86	fest, weiss	fest, hellgelb
11	Kopal, löslicher T. .	60,0—65,0	—	—	77,71	**125,58**	203,29	fest	zähe, in C_2H_5OH nur teilw. löslich
12	Kopal, unlöslicher T.		—	—	120,10—121,14	**84,80—111,17**	205,94—231,27	fest	fest

Wenn die Bestimmung der Acetylzahl auch bei einigen Harzen nur theoretisches Interesse hat und nur zur Charakteristik betreffender Körper. beiträgt, so lässt doch das Ergebnis dieser Studien einen Rückschluss zu, inwieweit bei diesen Körpern die Oxydation, denn nur durch solche sind Oxyverbindungen entstanden, fortgeschritten ist. Ich habe diese Verhältnisse ja schon näher in meiner Abhandlung „über die chemischen Vorgänge bei Gewinnung der Drogen“*) erörtert, sodass der Hinweis genügt.

Vor allem liefern diese Studien einen weiteren Beweis, dass die bisher in obigen Harzen gefundenen Oxysäuren thatsächliche Oxysäuren sind und einen grossen Bestandteil der betreffenden Harze ausmachen. Gegenüber den Acetylzahlen der Fette und Öle bleiben die der letzteren meist hinter denen der Harze zurück.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass alle Acetylprodukte, in einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt und möglichst luftdicht verschlossen, trotzdem bald nach Essigsäure rochen und einen Teil des Acetylrestes als Essigsäure wieder abspalteten. Alle Acetylprodukte waren — bis auf den acetylierten löslichen Teil des Kopals — in Alkohol leicht und vollkommen löslich

Vorstehende Tabelle soll die zur Charakteristik obiger Harze von mir laut Helfenberger Annalen 1896 bisher gefundenen Werte mit Einschluss der Acetylzahlen übersichtlich zusammenfassen und die Unterschiede der einzelnen Harze — auch in ihren Acetylzahlen — untereinander demonstrieren.

---

*) Annalen 1896, S 9 ff.

A. Balsame.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden.*)

Nr. IV. Über Maracaïbo-Copaivabalsam D. A. III.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Bevor ich auf das eigentliche Thema, speziell den Copaivabalsam eingehe, möchte ich im allgemeinen vorausschicken, dass das Ziel und der Zweck dieser Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden darin gipfelt, die bisher gebräuchlichen und nur relativ zuverlässigen, oft sogar völlig unzuverlässigen Farbenreaktionen und qualitativen Prüfungen durch „quantitative" zu ersetzen. Ebenso, wie man bei der Prüfung der Fette und Öle jenen Standpunkt der Farbreactionen verlassen und sie für unwissenschaftlich erklärt hat, ebenso dürfte es bei den Balsamen, Harzen und Gummiharzen an der Zeit sein, die bisherigen Methoden durch bessere und sichere zu ersetzen. Dies kann selbstredend nur auf quantitativem Wege geschehen. Zu welchen Trugschlüssen die völlig unzuverlässigen Prüfungen der D. A. III. beispielsweise bei Perubalsam führen, habe ich erst kürzlich an naturellen Perubalsamen gezeigt. Weiterhin soll dies noch meine kritische Abhandlung über die Prüfung des Peru- und Copaivabalsams, sowie sie sich als Originalarbeit in dieser Abteilung der Annalen findet, beweisen. Wenn nun auch die Verhältnisse bei Copaivabalsam nicht ganz so ungünstig liegen und vielleicht wirklich reine Balsame im Handel existieren, so sind die bisherigen qualitativen Prüfungen doch schon so oft bemängelt und immer wieder durch andere, ebenso wenig immer

*) Fortsetzung der Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden, und war von Nr. I Perubalsam, Nr. II Ammoniacum, Nr. III Galbanum und „Über die neuere Chemie der Harze". Vergl. Helfenberger Annalen, 1896, S. 31—128.

stichhaltige ersetzt und bereichert worden, dass mir der Gedanke, eine einheitliche, „quantitative“ Methode für die reinen und verfälschten Balsame zu schaffen, nicht ferne liegen musste. Sind doch in neuerer Zeit speziell die qualitativen Prüfungen des Copaivabalsams nach dem D. A. III von F. Dietze*) einer Kritik unterzogen und in Übereinstimmung mit anderen Autoren als durchaus nicht stichhaltig befunden worden. Es kann hier nicht der Platz sein, alle die möglichen und unmöglichen Reaktionen zu erörtern, welche zur Prüfung des Copaivabalsams vorgeschlagen wurden, auch wäre es überflüssig, alle diesbezügliche Litteratur hier anzuführen, ich habe nur das Ziel im Auge, auf „quantitativem“ Wege den Beweis zu liefern, dass die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams sicher auf diese Art identificiert und seine Verfälschungen nachgewiesen werden können. Hierbei ist zu bemerken, dass die Norm, der ein Balsam entsprechen soll, selbstredend nur in Form von Grenzwerten festgesetzt werden kann, da die Balsame schon durch die Art der Gewinnung und durch den Händler verschiedentlich verändert werden und immer variierende Gemische darstellen. Es liegen hier die Verhältnisse wie bei Perubalsam.**)

Die bisher vom Arzneibuch noch nicht berücksichtigte quantitative Methode war die, dass man Säure-, Ester- und Verseifungszahl nach der zuerst von A. Kremel vorgeschlagenen Methode bestimmte.

Ich komme somit zuerst zur Erörterung der Säurezahl.

I. Säurezahl.

Die Bestimmung derselben geschieht am besten so, dass man 1 g des Balsams in starkem Alkohol löst und dann mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn titriert. Es empfiehlt sich, um möglichst ungefärbte Lösungen zu bekommen, nur 1 g, nicht wie bei Fetten und Ölen 3 g zu nehmen. Weiterhin titriert man mit $\frac{n}{2}$, nicht mit $\frac{n}{10}$ Lauge, weil bei $\frac{n}{2}$ Lauge der Umschlag bei einem Tropfen exakter und rascher, nicht so allmählich, wie bei dünner Lauge eintritt.

*) Südd. Apoth.-Ztg., 1897, Nr. 18 u. 44.

**) Vergl. K. Dieterich „Über Perualsam“. Berichte d. D. pharm. Ges. 1897, Heft 9, S. 438 ff.

II. Verseifungszahl.

Bisher wurde die Verseifung auf heissem Wege bewerkstelligt, was den grossen Nachteil hatte, dass die erhaltene Harzseifenlösung dunkel gefärbt war und einen guten und exakten Umschlag nicht zu fixieren gestattete. Nachdem sich schon bei Perubalsam, Ammoniacum, Galbanum etc. die kalte Verseifung, resp. die fraktionierte Verseifung*) insofern bewährt hatte, als auf diesem Wege die dunklen Färbungen und Zersetzungsprodukte ausgeschlossen waren, musste der Versuch hier ebenso Erfolg versprechen. Weiterhin musste ich konstatieren, ob die bisher erhaltenen Zahlen wirklich perfekte Verseifungszahlen waren, oder ob durch stärkeres Kali und längere Verseifung höhere Zahlen resultierten. Ebenso musste ich feststellen, ob bei der kalten, resp. fraktionierten Verseifung Benzin nötig sei, oder ob wässrige und alkoholische, oder nur eine Sorte Kalilauge mit oder ohne Benzin, zu verwenden sei. Ich gestatte mir, diese Vorversuche kurz zu erwähnen, um damit die definitive Methode zu rechtfertigen.

1. 1 g Balsam, 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. KaOH $^1/_2$ Stunden gekocht:
   Verseifungszahl 89,6;
2. ebenso, aber 3 Stunden gekocht:
   Verseifungszahl 91,00;
3. 1 g Balsam, 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. KaOH, 24 Stunden kalt stehen lassen:
   Verseifungszahl 84,00;
4. ebenso, wie 3, aber je 20 ccm alkohol. und wässrige KaOH und Benzin:
   Verseifungszahl 62,70;
5. genau wie 3), aber vor Titration mit Wasser verdünnt:
   Verseifungszahl 50,04;
6. 1 g Balsam, 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. KaOH, 50 ccm Benzin, 24 Stunden kalt stehen lassen:
   Verseifungszahl 89,6.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die bei 90 liegenden Zahlen perfekte Verseifungszahlen sind, dass auch bei längerem

*) Vergl. auch K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 64 ff.

Kochen keine Erhöhung eintritt, dass die kalte Verseifung mit alkoholischer Lauge und Benzin nicht nur ebenso genaue Zahlen giebt, sondern dass der Umschlag infolge der fast ungefärbten Flüssigkeit bedeutend besser und schärfer erfolgt; dass man weiterhin nicht zu lösen braucht, sondern die Lauge gleichzeitig als Lösungs- und Verseifungsmittel benutzt, dass endlich Benzin zur Verseifung ebenso nötig, als jede wässrige Flüssigkeit, wie wässrige Lauge und Wasser selbst der perfekten Hydrolyse hinderlich ist. Maracaïbo- auch Para-Copaivabalsam gehört also, wie Perubalsam, Ammoniacum, Galbanum, Gutti, Drachenblut, Euphorbium, Lactucarium, Benzoë etc. zu den Harzprodukten, die bereits auf kaltem Wege verseifbar sind.*)

Ich gebe meiner Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl bei Copaivabalsam D. A. III. Maracaïbo folgende Fassung:

„1 g Maracaïbo-Copaivabalsam übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge und 50 ccm Benzin (Siedepunkt 60—70°). Man stellt 24 Stunden in Zimmertemperatur wohlverschlossen beiseite und titriert dann nach Verdünnung mit starkem Alkohol unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert ergiebt die Verseifungszahl.“

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Ausser diesen quantitativen Bestimmungen stelle man noch das spezifische Gewicht des Balsams fest.

Die von mir untersuchten Maracaïbobalsame, von denen ich einen (Gehe & Co.) dann auf eine grosse Anzahl Verfälschungen verarbeitete, zeigten folgende Grenzwerte:

Balsam Copaivae D. A. III. Maracaibo:

S. Z.	*77,31—78,12*
E. Z.	*3,01— 5,29*
V. Z.	*80,32—83,41*
Sp. Gew. bei 15° C.	*0,985*

*) Vergl. K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 74.

Da mir zufällig ein 3 Jahre alter Maracaïbobalsam zur Verfügung stand, so mussten die Werte desselben im Vergleich zur frischen Ware interessieren. Dieser Copaivabalsam Maracaïbo, 3 Jahre alt, zeigte folgende Grenzzahlen:

S. Z.	*93,88— 94,33!*
E. Z.	*3,68— 7,02*
V. Z.	*97,56—101,35!*
Sp. Gew. bei 15° C.	*1,001!*

Man ersieht, dass dieser Balsam mit dem Alter verharzt und ebenso zu beanstanden ist wie solche Balsame, die — wie ich weiter unten zeigen werde — infolge zugesetzter Verfälschungen ähnliche, resp. noch viel anormalere Zahlen zeigen.

Vergleichen wir nun die wenigen Zahlen, welche sich in der Litteratur über Copaivabalsam Maracaïbo finden, so müssen diejenigen von Kremel und vor allem die von E. Dieterich*) angeführt werden. Ersterer fand Säurezahlen von 73—76, letzterer fand folgende Grenzwerte:

S. Z.	*76,52— 94,90*
E. Z.	*0,47— 8,75*
V. Z.	*80,27—100,80*
Jodzahl	*113,60—248,68!*

Der ausserordentlich schwankenden Jodzahl darf, wie ich schon an anderer Stelle ausführte**), irgend welcher Wert nicht beigelegt werden. Auch unter den obigen Balsamen, die E. Dieterich untersuchte, befanden sich solche, die, wie die hohe Säure- und Verseifungszahl zeigt, entweder als verdächtig, oder als alt angesprochen werden mussten. Hohe Säure- und Verseifungszahl scheinen stets mit dem spez. Gewicht zu korrespondieren. Auch Dietze***) führt bei seinen Untersuchungen über Maracaïbobalsam solche an, die (Nr. 3 u. 4) abnorm hohe Säure- und Verseifungszahl und abnorm hohes spez. Gewicht zeigen; diejenigen Balsame die in der citierten Arbeit als Nr. 2 und 6 bezeichnet sind entsprechen in ihren Werten meinen untersuchten Sorten. Ebenso führt Dietze zwei Untersuchungen†) von Maracaïbobalsam an

*) Dezennium der Helfenberger Annalen 1886—95, S. 27.

**) Helfenberger Annalen 1896, S. 45 und 127, Nr. 7.

***) Südd. Apoth.-Ztg. 1897, Nr. 44.

†) Südd. Apoth.-Ztg. Nr. 18.

die er zum Vergleich eines Maturinbalsams ausführte, und die wiederum meinen gefundenen Werten entsprechen. Ebenso zeigen die Kremelschen Säurezahlen mit meinen Werten gute Übereinstimmung. Ich würde nach diesen Untersuchungen einen Copaivaebalsam D. A. III. Maracaïbo als brauchbar bezeichnen und als solchen identifizieren, wenn derselbe — abgerundet — folgenden Grenzzahlen entspricht:

Spez. Gew.	0,9800— 0,9900
S. Z.	75,0 —85,0
E. Z.	3,0 — 6,0
V. Z.	80,0 —90,0

Das vom Arzneibuch festgestellte spezifische Gewicht von 0,96—0,99 muss als zu weit begrenzt bezeichnet werden. In welcher Weise diese Werte durch Verfälschungen, wie Gurjunbalsam, Olivenöl, Ricinusöl, Sassafrasöl, Terpentinöl, Terpentin, Colophonium und Paraffin beeinflusst werden, soll die umstehende Tabelle erläutern.

Man ersieht aus den Zahlen derselben, dass alle Verfälschungen die oben aufgestellten Grenzwerte nach oben oder unten überschreiten, und dass der Nachweis und ein ungefährer Schluss auf die betreffenden Verfälschungen unter Umständen wohl möglich ist. Ich glaube die Tabelle am besten durch folgende Aufstellung zu erläutern.

Es verändern die Verfälschungen den normalen Balsam in folgender Weise:

1. *Gurjunbalsam:* erhöht spez. Gew.; drückt S. Z. herab; erhöht V. Z.; erhöht E. Z.
2. *Olivenöl:* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z. und V. Z. sehr.
3. *Sassafrasöl:* erhöht spez. Gew.; drückt S. Z. herab; drückt V. Z. herab; E. Z. fast unverändert.
4. *Terpentinöl:* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. herab; drückt V. Z. herab; erhöht E. Z. stark.
5. *Terpentin (venet.):* erhöht spez. Gew.; erhöht S. Z.; erhöht V. Z.; E. Z. fast unverändert.
6. *Colophonium:* erhöht spez. Gew. stark; erhöht S. Z. stark; E. Z. und V. Z. lassen keinen massgebenden Schluss zu.

Balsamum Copaivae	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl
Maracaïbo D. A. III. (das zu den folgenden Verfälschungen verwendete Produkt) . .	0,985	77,31— 78,12	80,32— 83,41	3,01— 5,29
Maracaïbo D. A. III. (Aus der Sammlung, 3 Jahre alt) .	1,001	93,88— 94,33	97,56—101,35	3,68— 7,02
D. A. III. + 10% Gurjunbalsam .	0,987	70,20— 71,13	76,35— 78,64	6,15— 7,51
„ + 20% „ .	0,985	62,68— 63,90	71,56— 71,83	7,93— 8,88
„ + 30% „ .	0,983	55,92— 56,14	75,09— 82,03	19,13—25,89
„ + 10% Olivenöl (gew.)	0,982	71,87— 72,11	112,48—113,55	40,61—41,44
„ + 20% „ „	0,974	63,39— 64,66	104,74—104,87	40,21—41,35
„ + 30% „ „	0,967	58,46— 58,56	122,86—124,80	64,40—66,24
„ + 10% Ricinusöl . . .	0,986	68,43— 69,89	93,79— 97,96	25,36—28,07
„ + 20% „ . . .	0,983	63,14— 63,32	102,94—105,46	39,80—42,14
„ + 30% „ . . .	0,980	56,80— 58,19	114,15—115,95	57,35—57,76
„ + 10% Sassafrasöl . .	0,994	69,98— 70,75	75,14— 75,44	4,69— 5,16
„ + 20% „ . .	1,001	61,96— 64,13	68,40— 68,56	4,43— 6,44
„ + 30% „ . .	1,010	55,73— 57,00	59,30— 62,14	3,57— 5,14
„ + 10% Terpentinöl . .	0,986	69,43— 70,69	79,74— 86,64	10,31—15,95
„ + 20% „ . .	0,981	63,56— 63,98	76,97— 75,75	12,19—12,99
„ + 30% „ . .	0,972	56,58— 57,29	70,00— 70,77	13,42—13,48
„ + 10% Terpentin (venet.)	0,992	81,14— 82,74	85,70— 90,58	4,56— 7,84
„ + 20% „ „	0,996	85,44— 85,76	89,76— 90,59	4,32— 4,83
„ + 30% „ „	0,999	88,36— 89,07	95,06— 97,80	6,70— 8,73
„ + 10% Colophonium .	0,995	85,03— 85,40	95,13—102,34	10,10—16,94
„ + 20% „ .	1,003	95,91— 97,47	102,65—103,03	5,56— 6,74
„ + 30% „ .	1,018	105,70—106,25	110,49—111,17	4,79— 4,92
„ + 10% Paraffin (flüssig)	0,975	68,90— 69,41	75,98— 77,09	7,08— 7,68
„ + 20% „ „	0,963	61,41— 62,41	70,67— 72,38	9,26 10,17
„ + 30% „ „	0,951	54,55— 56,11	78,09— 79,04	22,93—23,54

7. *Paraffin, flüssig:* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z., V. Z. fast normal.
8. *Ricinusöl:* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z. und V. Z. wie bei Olivenöl (Nr. 2) sehr stark.
9. *Verharzter alter Balsam:* S. Z. sehr erhöht; spez. Gewicht und V. Z. sehr erhöht, ähnlich wie bei Colophonium (Nr. 6).

Wenn man demnach einen Balsam anormal findet, so kann man — wenn auch nicht mit unfehlbarer Sicherheit — so doch ungefähr einen Schluss ziehen, ob derselbe alt, verharzt oder verfälscht ist und zwar an der Hand folgender Aufstellung:

Der Balsam zeigt im Vergleich zum normalen:	lässt die Anwesenheit vermuten von:
I. zu hohes spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu hohe E. Z. zu hohe V. Z.	*Gurjunbalsam.*
II. zu hohes spez. Gew. zu hohe S. Z. zu hohe V. Z.	*Alter, verharzter Balsam.*
III. zu niedriges spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu hohe E. Z. zu hohe V. Z.	*Olivenöl oder Ricinusöl.*
IV. zu niedriges spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu niedrige V. Z. zu hohe E. Z.	*Terpentinöl.*
V. zu hohes spez. Gew. zu hohe S. Z.	*Colophonium.*
VI. zu niedriges spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu hohe E. Z.	*Paraffin (flüssig).*
VII. zu hohes spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu niedrige V. Z.	*Sassafrasöl.*
VIII. zu hohes spez. Gew. zu hohe S. Z. zu hohe V. Z.	*Terpentin (venet.).*

Ich möchte hierzu bemerken, dass eine abnorme Säurezahl allein oder ein einzelnes abweichendes spezifisches Gewicht noch längst keine Veranlassung ist, den Balsam zu beanstanden oder als unrein zu bezeichnen. Es müssen vielmehr die gegenseitigen Verhältnisse aller Werte: des spez. Gewichtes, der Säurezahl, der Esterzahl, der Verseifungszahl berücksichtigt werden und zwar an der Hand obiger Aufstellung.

In welcher Weise sich der Maracaïbobalsam vom Para- und ostindischen (Gurjun) Balsam unterscheidet, werde ich in der zweiten Abhandlung mit Zahlen erläutern, hier sei nur erwähnt, dass der Maracaïbobalsam von diesen 3 Sorten das höchste spez. Gewicht, die höchste Säure- und Verseifungszahl und fast gleiche Esterzahl aufweist. Gurjunbalsam hat die niedrigste Säurezahl, sehr niedrige Ester- und Verseifungszahl. Die sonstigen qualitativen Reaktionen auf Gurjunbalsam müssen als nicht in jeder Beziehung stichhaltig bezeichnet werden; wirklich in humoristischer Weise schlägt ein amerikanisches Genie vor, den Copaivabalsam durch das Auge zu prüfen;*) hat er die für Gurjunbalsam charakteristische Färbung im durch- oder auffallenden Licht, so ist er mit Gurjunbalsam vermischt. Nun ist aber das Unangenehme hierbei, dass sowohl der Maracaïbo, wie der Gurjunbalsam, ebenso Mischungen desselben im auffallenden Licht fluorescieren und im durchfallenden Licht, selbst bei 30 %iger Verfälschung des ersteren mit letzterem keinerlei Unterschiede erkennen lassen; ganz so einfach wie in Amerika, scheint es bei uns eben nicht möglich zu sein!

Da ich auf den Balsam. Copaivae, Para und Ostindicum in der zweiten Abhandlung über Parabalsam zu berichten gedenke, so bleibt mir zur Ergänzung nur noch übrig, einige Zahlen anzuführen, die kürzlich Dietze**) für Maturinbalsam mitgeteilt hat. Derselbe fand: Säurezahl 78,17, Esterzahl 4,26, Verseifungszahl 82,43.

Auf Grund dieser Untersuchung empfiehlt Verfasser — und das mit vollem Recht — den Maturinbalsam auch als Ersatz des Maracaïbobalsams zuzulassen. Dietze ist übrigens nicht der erste, der Zahlen für Maturinbalsam angiebt; bereits Kremel***)

*) Vergl. meine Besprechung in Chem. Revue für Harz- und Fettind., 1897 Heft 14, S. 194.

**) Südd. Apt.-Ztg. 1897, S. 18.

***) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel, Pharm. Post 1886.

untersuchte Maturinbalsam und fand die Säurezahl 77,1. Dietze hat diese von Kremel zuerst gefundenen Säurezahlen somit nur bestätigt.

Auch hat Kremel, dem das Verdienst, zuerst die Balsame, Harze, Gummiharze quantitativ untersucht zu haben, zugesprochen werden muss, Copaivabalsam, der mit Gurjunbalsam, fetten Ölen, Terpentin, Kolophon, Mineralölen verfälscht war, untersucht und hat gefunden:

1. dass Gurjunbalsam die Säurezahl herabdrückt (in Übereinstimmung mit meinen Befunden);
2. dass fette Öle eine Esterzahl liefern (hierbei geht Kremel von der nicht richtigen Voraussetzung aus, dass Copaivabalsam esterfrei sei!);
3. dass Kolophon und Terpentin die Säurezahl erhöhen (in Übereinstimmung mit meinen Befunden);
4. dass Mineralöle, also Paraffine, da sie indifferent sind, die Säurezahl herabdrücken (ebenfalls in Übereinstimmung mit meinen Befunden).

Leider hat Kremel den Copaivabalsam für esterfrei angenommen und somit keine Werte für Ester- und Verseifungszahlen ebenso keine für den Einfluss der Verfälschungen auf das spez Gewicht geschaffen.

In diesem Sinne hoffe ich, dass meine Ausführungen die noch vorhandene Lücke auf quantitativem Wege ausfüllen und vor allem der quantitativen Methode als Ersatz der qualitativen Eingang verschaffen mögen.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden.

Nr. V. Über Para-Copaivabalsam.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über Maracaïbo-Copaivabalsam und in Fortsetzung der vier Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden habe ich auch den dünnflüssigen Parabalsam in den Bereich meiner Studien gezogen und die Werte festgestellt, welche reiner Balsam giebt und in welcher Weise dieselben durch Verfälschungen beeinflusst werden. Ich habe auch hier jene Methode eingehalten, die ich für den Maracaïbobalsam ausgearbeitet hatte. Dieselbe sei kurz hier in ihrer Anwendung auf Parabalsam wiederholt:

I. Bestimmung der Säurezahl.

1 g Para-Copaivabalsam löst man in 30 ccm starkem Alkohol und titriert unter Benutzung von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Säurezahl.

II. Bestimmung der Verseifungszahl.

1 g Para-Copaivabalsam übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und 50 ccm Benzin (Siedep. 60—70°). Man lässt wohl verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann unter Verdünnung mit starkem Alkohol, — nicht mit Wasser — mit $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert ergiebt die Verseifungszahl.

III. Esterzahl *erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.*

IV. Bestimmung des spezifischen Gewichts *mit der Mohrschen Wage.*

Obige Methode hat sich aus denselben Vorversuchen herausgebildet, wie unter Maracaïbo-Copaivabalsam beschrieben wurde.

Para-Copaivabalsam gehört somit auch den kalt verseifbaren Harzprodukten ebenso an, wie der Maracaïbo- und ostindische Copaivabalsam*).

Die kalte Verseifungsmethode weist, wie unter Maracaïbobalsam beschrieben wurde, auch beim Parabalsam dieselben Vorzüge auf: dass nämlich ungefärbtere Lösungen erhalten werden, die einen exakten und guten Umschlag zu fixieren gestatten, dass weiterhin Zersetzungsprodukte ausgeschlossen sind und dass man endlich die Lauge gleichzeitig als Verseifungs- und als Lösungsmittel benutzt.

Die untersuchten Parabalsame ergaben folgende Werte:

Spez. Gew. bei 15° C.	*0,967*
S. Z.	*51,59—52,31*
E. Z.	*6,19—6,35*
V. Z.	*57,78—58,66*

Kremel fand folgende Werte: S. Z. 29,6 und für einen anderen Balsam 78,2. Diese Zahlen dürften beide wenig Anhaltspunkte bieten, da Kremel die Ester- und Verseifungszahlen nicht bestimmte, in der Annahme, dass auch Para-Copaivabalsam (vgl. Maracaïbobalsam) esterfrei sei. Die Zahl 78,2 scheint Kremel selbst zweifelhaft, da der Balsam nicht dünnflüssig genug war, um für Para zu gelten. Ich glaube, dass Kremel einen alten, verharzten Parabalsam unter den Händen hatte, was mir deshalb sehr wahrscheinlich ist, als seine Proben zum grossen Teil aus der pharmakognostischen Sammlung der Universität Wien stammten.

E. Dieterich**) fand für Parabalsame folgende Werte:

S. Z.	*29,40—65,80*
E. Z.	*1,9*
V. Z.	*31—67,70*
Jodzahl	*196—200,99.*

*) Vgl. auch K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896, S. 74.

**) Dezennium der Helfenberger Annalen, S. 28.

Ich glaube für Para-Copaivabalsam ungefähr folgende — abgerundete — Grenzzahlen zur Beurteilung aufstellen zu können:

Spez. Gew.	0,95—0,97
S. Z.	30,0—60 0
E. Z.	2—8,0
V. Z.	30—65,0.

Die Jodzahl vermag wirklich massgebende Anhaltspunkte nicht zu liefern. Das spezifische Gewicht erscheint, wie beim Maracaïbobalsam, ziemlich eng gefasst. Es ist dies aber nötig, um die Zusätze von Harz und Colophonium zu erkennen und solche Balsame ebenso, wie zu leichte Balsame auszuschliessen. Leichtere Balsame als 0,95 kommen ebenfalls vor, ebenso solche, die über 0,96 spezifisches Gewicht, also über die Grenze, die das D. A. III für Maracaïbobalsam nach unten festgesetzt hat, herausgehen. Ich würde vorschlagen, 0,95—0,97 für Para-Copaivabalsam und 0,980—0,990 für das D. A. III, überhaupt für Maracaïbobalsam als Norm des spezifischen Gewichtes aufzustellen. Bevor ich die Einflüsse erwähne, die Verfälschungen, wie Fette, Öle, Mineralöle, Colophonium, Sassafrasöl, Terpentin u. s. w. auf obige Grenzzahlen hervorbringen, möchte ich zuvor noch die Zahlen mitteilen, welche ich als Grenzzahlen für den ostindischen (Gurjun-) Balsam, als hauptsächlichstes Verfälschungsmittel, aufgestellt haben möchte.

Der Gurjunbalsam oder Balsam Dipterocarpi soll bekanntlich nicht als Ersatz des Copaivabalsams verwendet werden, weil er nicht so wirksam und von bitterem und kratzendem Geschmack ist.

Ich erhielt nach der von mir für Maracaïbo- und Para-Copaivabalsam ausgearbeiteten Methode folgende Werte für Gurjunbalsam:

Spez. Gew.	*0,958—0,964*
S. Z.	*10,25—10,79*
E. Z.	*1,28—2,40*
V. Z.	*11,53—13,19.*

E. Dieterich*) giebt folgende Zahlen an:

S. Z.	*6,5—7,40*
E. Z.	*10,30—11,20*
V. Z.	*16,80—18,60*
Jodzahl	*186,48—202,84!*

*) Dezennium der Helfenberger Annalen S. 28.

Diese Zahlen stimmen — bis auf die Esterzahl — ziemlich gut mit denen von mir auf obigem Wege erhaltenen überein. Der Gurjunbalsam ist somit wesentlich vom Maracaïbo- und Parabalsam unterschieden, ebenso wie Para- und Maracaïbobalsame bemerkbare Verschiedenheiten zeigen. Die Identifizierung der 3 Balsame ist folglich auf diesem „quantitativen" Wege mit Sicherheit möglich. Ich würde für Gurjunbalsam folgende Grenzzahlen vorschlagen:

Spez. Gew.	0 955—0,965
S. Z.	5,0—10,0
E. Z.	1,0—10,0
V. Z.	10,0—20 0.

Schliesslich möchte ich noch an der Hand des entsprechenden Zahlenmaterials laut umstehender Tabelle zeigen, dass es auf diesem quantitativen Wege wohl möglich ist, nicht nur die reinen Balsame zu identifizieren, sondern auch die Verfälschungen des Parabalsams nachzuweisen:

Man ersieht aus den umstehenden Zahlen, dass alle Verfälschungen den Parabalsam in fast derselben Weise wie den Maracaïbo-Balsam beeinflussen. Es ist auf Grund der anormalen Zahlen wohl ein Schluss auf die betreffende zur Verfälschung benützte Substanz möglich. Ich glaube umstehende Tabelle am besten durch folgende Aufstellung erläutern zu können:

Es verändern die Verfälschungen den normalen Balsam in folgender Weise:

1. *Gurjunbalsam:* erhöht spez. Gew.; drückt S. Z. herab; erhöht V. Z. und E. Z. bedeutend.
2. *Olivenöl, Ricinusöl u. a. fette Öle:* drücken spez. Gew. herab; drücken S. Z. herab; erhöhen V. Z. und E. Z. bedeutend.
3. *Sassafrasöl:* erhöht spez. Gew.; drückt S. Z. herab; drückt V. Z. herab.
4. *Terpentinöl:* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z. bedeutend.
5. *Terpentin (venet):* erhöht spez. Gew.; erhöht S. Z. und E Z. und V. Z.
6. *Colophonium:* erhöht spez. Gew.; erhöht S. Z. u. V. Z.
7. *Paraffin (flüssig):* drückt spez. Gew. herab; drückt S. Z. stark herab; erhöht E. Z. stark.

Wenn man demnach einen Balsam anormal findet, so kann man — wenn auch nicht mit unfehlbarer Sicherheit — so doch

Balsamum Copaivae	Spez. Gew. b. 15°C.	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl
Para + 10% Gurjunbalsam . .	0,971	41,59–43,27	62,54— 70,13	20,95—26,86
„ + 20% „ . .	0,974	38,13—38,97	73,33— 74,93	35,20—35,96
„ + 30% „ . .	0,974	34,25—34,30	71,85— 71,94	37,60—37,64
„ + 10% Olivenöl (gewöhnl.)	0,971	41,36—46,02	86,26— 89,85	43,83—44,90
„ + 20% „ „	0,964	37,40—38,22	90,89— 97,85	53,49—59,63
„ + 50% „ „	0,955	35,44—37,05	102,40—103,26	66,21—66,96
„ + 10% Ricinusöl	0,972	40,83—41,34	93,45— 94,54	52,62—53,20
„ + 20% „	0,970	37,55—38,07	89,28— 92,33	51,73—54,26
„ + 30% „	0,966	38,89—38,97	97,01— 97,95	58,12—58,98
„ + 10% Sassafrasöl . . .	0,985	45,45—45,98	53,67— 54,44	8,22— 8,46
„ + 20% „ . . .	0,985	43,84—44,90	47,31— 47,98	3,08— 3,47
„ + 30% „ . . .	0,995	39,83—40,29	44,81— 46,65	4,98— 6,36
„ + 10% Terpentinöl . . .	0,973	42,44—42,97	70,26— 75,04	27,82—32,07
„ + 20% „ . . .	0,969	41,18—41,33	59,01— 59,04	17,71—17,83
„ + 30% „ . . .	0,960	39,76—40,12	51,10— 52,45	11,34—12,33
„ + 10% Terpentin (venet)	0,980	53,69—54,14	70,99— 71,17	17,03—17,30
„ + 20% „ „ .	0,982	62,82—63,18	72,17— 75,96	9,35—12,78
„ + 30% „ „ .	0,986	68,99–69,02	81,81— 82,99	12,82—13,97
„ + 10% Colophonium . .	0,982	57,92 60,16	68,92— 70,98	10,82—11,00
„ + 20% „ . .	0,991	75,56–75,72	89,80— 91,21	14,24—15,49
„ + 30% „ . .	1,000	90,33–91,67	93,13— 94,12	2,45— 2,80
„ + 10% Paraffin (flüssig) .	0,962	39,95—41,68	66,83— 68,49	26,81—26,88
„ + 20% „ „ .	0,951	33,86—34,09	55,35— 57,66	21,49—23,57
„ + 30% „ „ .	0,935	30,79–31,11	51,89— 53,46	21,10—22,35

ungefähr einen Schluss ziehen, ob derselbe alt, verharzt, verfälscht oder sonst wie verändert worden ist. Folgende Aufstellung dürfte hierzu eine Anleitung geben:

Der Balsam zeigt im Vergleich zum normalen:	lässt die Anwesenheit vermuten von:
1. zu hohes spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu hohe V. Z. sehr hohe E. Z.	*Gurjunbalsam.*
2. zu niedriges spez. Gew. zu niedrige S. Z. sehr hohe E. Z. sehr hohe V. Z.	*Olivenöl, Ricinusöl,* überhaupt *fette Öle.*
3. zu hohes spez. Gew. zu niedrige S. Z. zu niedrige V. Z.	*Sassafrasöl.*
4. zu niedriges spez. Gew. zu niedrige S. Z. sehr hohe E. Z.	*Terpentinöl.*
5. zu hohes spez. Gew. zu hohe S. Z. zu hohe E. Z. zu hohe V. Z.	*Terpentin (venet.).*
6. zu hohes spez. Gew. zu hohe S. Z. zu hohe V. Z.	*Colophonium.*
7. zu niedriges Spez.-Gew. sehr niedrige S. Z. sehr hohe E. Z.	*Paraffin (flüssig).*

Ich möchte hierzu bemerken, dass eine einzelne anormale Säurezahl oder ein abweichendes spez. Gewicht allein noch längst nicht mit Sicherheit auf Verfälschung schliessen lässt oder zur Beanstandung des Balsams Veranlassung geben darf, sondern dass die Verhältnisse zwischen spez. Gewicht, Säurezahl, Esterzahl u. s. w. zu einander in Betracht zu ziehen sind und zwar so, wie es vor-

stehende Aufstellung an die Hand giebt. Es wird beispielsweise gewiss gute Parabalsame geben, die vielleicht der immerhin engbegrenzten Norm des spez. Gewichtes nicht entsprechen. Ich glaubte aber die Grenzen, trotzdem der Parabalsam nicht offizinell ist, ebenso eng ziehen zu dürfen, wie beim offizinellen Maracaïbobalsam.

Schliesslich mag die folgende kleine Aufstellung noch in übersichtlicher, schematischer Weise erläutern, in welcher Weise sich die 3 reinen Balsame: Maracaïbo-, Para- und Gurjun-Copaivabalsam quantitativ unterscheiden und wie sie auf Grund der quantitativen Untersuchung leicht als solche identifiziert werden können.

Es zeigen von diesen 3 Balsamen:

1. höchstes spez. Gew. höchste S. Z. höchste V. Z.	*Maracaïbo-*	*Copaivabalsam.*
2. mittleres spez. Gew. mittlere S. Z. mittlere V. Z.	*Para-*	
3. niedrigstes spez. Gew. niedrigste S. Z. niedrigste V. Z.	*Gurjun-* *(ostindischer)*	

Über Perubalsam.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Vortrag mit Demonstrationen, gehalten in der Novembersitzung 1897 der Deutschen pharmaz. Gesellschaft in Berlin.

M. H. Ich habe schon im vorigen Jahr an dieser Stelle Gelegenheit gehabt, mich über den Wert und die Prüfung verschiedener Handelssorten von Perubalsam zu äussern. Wenn ich heute wiederum auf diesen Gegenstand zurückkomme, so geschieht es aus dem Grunde, weil es mir durch günstige, persönliche Beziehungen nach Amerika gelungen ist, einen Perubalsam resp. mehrere Proben zu erlangen, welche direkt vom Stammbaum entnommen sind und welche weder die gewöhnliche Behandlungsweise der Handelsbalsame erfahren, noch den Stapelplatz, noch die unzuverlässigen Hände des Händlers überhaupt gesehen haben. Ich nenne gerade die Art der Gewinnung, den Stapelplatz und den Händler, weil sie Faktoren sind, welche für den Zustand und die Zusammensetzung der gewöhnlichen Handelsbalsame von höchstem Einfluss sind. Sie sind es, die bewirken, dass die Balsame nicht unverändert in unsere Hände gelangen, und dass der Perubalsam hier nur mehr als ein sekundäres Produkt eintrifft. Die erste Veränderung erfährt der Balsam schon in Amerika bei der Gewinnung. Man erhitzt ihn, schwelt ihn, kocht ihn, setzt ihn Luft und Licht aus und verändert ihn somit chemisch, oder verflüchtigt gar einen Teil der aromatischen Stoffe durch Erhitzung. Die Folge davon ist, dass schon der Händler einen dem Naturprodukt nicht mehr voll entsprechenden Balsam bekommt. Der Händler wieder (zumeist sind es in Mittel- und Südamerika nur einige wenige, welche den Balsam aus dem Innern zusammenkaufen) lagert die Ware oder verfälscht und verschneidet den Balsam mit minderwertigen Bestandteilen, ehe er ihn an die europäischen oder an die englischen Grossisten weiterverkauft. Die Balsame, welche dann in unsere Hände gelangen, sind also zum mindesten durch obige Manipulationen schon chemisch verändert, wenn nicht gar absichtlich verfälscht. Eine Verfälschung ist aus dem Grunde vor der Ausführung um so leichter und um so gleichmässiger zu bewerkstelligen, weil es, wie schon oben erwähnt, nur wenige Händler sind, welche sämtliche Balsame zusammenkaufen. Ausser diesen chemischen Veränderungen, die auf Grund der qualitativen Reaktionen, wie ich zeigen werde, überhaupt nicht nachgewiesen werden können, erleidet bekanntlich in vielen Fällen der Perubalsam in den europäischen Handelsplätzen absichtlich gröbere Verfälschungen, vor denen wir uns durch eingehende Prüfung aller Balsame nach Möglichkeit zu schützen suchen.

Nachdem ich schon früher für die Prüfung des Perubalsams eine quantitative Methode veröffentlicht hatte, war es mir von besonderem Werte, einen Perubalsam, der direkt vom Stammbaum entnommen war, in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung untersuchen und Vergleiche mit den von mir früher analysierten Handelsbalsamen anstellen zu können.

Ich verdanke es nun der Güte der Firma Compania Productora de Honduras K. Mandell & Co. resp. dem Inhaber derselben, Herrn E. Elsner, dass ich aus dem Innern von Honduras Perubalsam-Proben erhalten konnte, die aus dem Grunde selten und wertvoll sind, weil sie von dem betreffenden Herrn, jetzt im November, also mit dem Beginn der Schwelzeit, eigenhändig vom Baum entnommen wurden und an meine Adresse wohlverpackt abgeschickt worden sind. Es entspricht also dieser Balsam im Gegensatz zu unseren gewöhnlichen Handelsprodukten unter allen Umständen dem Produkt, wie es wirklich im Baum unverändert und unverfälscht vorhanden ist. Betreffende Perubalsame haben weder ein Erhitzen, noch ein Schwelen, noch ein Kochen, noch sonst irgendwelche chemischen Veränderungen erfahren, sondern sind nacheinander freiwillig aus dem Baum geflossen und so demselben direkt entnommen worden. Ich füge ergänzend noch bei, dass die Gewinnung des Perubalsams in Honduras, überhaupt in Central-Amerika, eine ganz ähnliche ist, wie in den südamerikanischen Distrikten. Nach Beendigung der Regenzeit schneidet man Ringe in die Bäume und zieht von diesem Ringe an aufwärts ca. $^1/_2$ m lange Einschnitte. Nun wird die Rinde so lange mit Messern geklopft, bis sie sich loslösen lässt und der Balsam von selbst anfängt auszufliessen. Man klappt hierauf die Rindenlappen in die Höhe und legt Bastkissen unter, in denen sich der Balsam aufsaugt. Erst wenn nichts mehr ausfliesst, beginnt man den Baum von oben her mit Fackeln anzuschwelen.

Die Trennung des Balsams von den nicht zugehörigen Teilen geschieht auch hier durch Auskochen, Kolieren oder Absetzenlassen.

Ich habe nun von diesem ursprünglichen ganz reinen Balsam drei Proben untersucht, und zwar Nr. I der zuerst ausgeflossene sogenannte beste Balsam, Nr. II der später ausgeflossene, und Nr. III der zuletzt und zwar mit etwas Rindenresten u. s. w. verunreinigte Balsam.

Die betreffenden Balsame unterscheiden sich schon äusserlich auf das Vorteilhafteste von unseren gewöhnlichen Handelssorten; sie sind bedeutend dicker, viel klarer und dunkelfarbiger und von viel balsamischerem Geruch, wie die gewöhnlichen Handelssorten. Ich überreiche Ihnen hier, meine Herren, zwei Proben, die erste Flasche ist der naturelle Honduras-Balsam, die zweite eine gewöhnliche Handelssorte. Haben Sie die Güte, meine Herren, sich selbst durch den Geruch von den Unterschieden zu überzeugen, die man zwischen beiden Balsamen zu gunsten des Honduras-Produktes feststellen muss. Selbstredend war es mir von hohem Wert, die chemischen Konstanten dieses reinen

Naturproduktes kennen zu lernen. Dies konnte jedoch nur auf dem von mir für Perubalsam*) ausgearbeiteten „quantitativen" Wege geschehen.

Betrachten wir zuerst einmal die Säurezahlen dieser Honduras-Balsame:

Honduras	Säurezahl
Nr. I	77,46
Nr. II	76,92
Nr. III	77,34

Vergleichen wir hiermit die von E. Dieterich,**) Kremel und mir für Perubalsam aufgestellten Normalwerte:

	Säurezahl
nach Kremel	40,00—49,00
nach E. Dieterich	30,80—61,80
nach K. Dieterich	68,80—75,00

so zeigt sich, dass alle obigen naturellen und unveränderten Honduras-Balsame in der Säurezahl fast ganz der Norm entsprechen, die wir bisher aus den Handelssorten gewonnen haben.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Ester- und Verseifungszahlen, die folgendermassen ausfielen:

Honduras	Esterzahl	Verseifungszahl
Nr. I	165,61	243,07
Nr. II	137,42	214,34
Nr. III	137,67	215,01

Vergleichen wir hiermit wieder die von E. Dieterich, Kremel und mir gefundenen Ester- und Verseifungszahlen:

	Esterzahl	Verseifungszahl
Kremel	190	240
E. Dieterich	159,60—223,60	221,20—254,00
K. Dieterich	188,20—196,80	260,40—270,00

so ersieht man hieraus, dass die nacheinander und zu verschiedenen Zeiten ausgeflossenen Balsame nicht völlig gleich zusammengesetzt sind, sondern dass sie in ihrem Gehalt an Estern untereinander variieren. Es ist dieser Thatbestand um so interessanter, als man bisher immer annahm, dass ein und derselbe Baum auch stets das gleiche Produkt liefere. Weiter ersieht man, dass unsere Handelssorten in der Säure- und Verseifungszahl dem Balsam Nr. I entsprechen, während Nr. II und III etwas anders zusammengesetzt sind. Da die zu verschiedenen Zeiten und in verschiedener Reihenfolge aus der Pflanze ausgeflossenen

*) K. Dieterich, Helfenberger Annalen 1896 S. 84—98.

**) E. Dieterich, Dez. d. Helfenberger Annalen S. 29.

Balsame durchaus nicht gleichwertig sind, so kann erst die Mischung der verschiedenen „Fraktionen", wenn ich mich so ausdrücken darf, ein gleichmässiges Produkt liefern. Abgesehen vom spez. Gewicht, Geruch und den physikalischen Eigenschaften entsprechen also in der Säure-, Ester- und Verseifungszahl unsere Handelssorten ungefähr dem naturellen, unveränderten Naturprodukt.

Weit ungünstigere Schlüsse muss man auf die Handelsmarken ziehen, wenn man ihren Gehalt an aromatischen Stoffen (Cinnameïn u. s. w.) einerseits und an Harzester andererseits mit den obigen naturellen Honduras-Balsamen vergleicht. Ich habe nach der von mir ausgearbeiteten Methode in den Handelsmarken bisher 65, im höchsten Fall 75 % aromatische Stoffe, Cinnameïn u. s. w., und 20—28 % Harzester gefunden. Ich habe ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ein Balsam desto besser sei, je reicher er an riechenden und aromatischen Stoffen und je ärmer er an Harzester wäre. Ich habe diese Behauptung hier bei den ganz reinen und naturellen Honduras-Balsamen auf das schönste bestätigt gefunden.

Diese Balsame gaben mir:

Honduras	Aromatische Stoffe (Cinnameïn u. s. w.)	Harzester
I.	71,41 %	15,70 %
II.	77,56 %	13,18 %
III.	73,63 %	17,32 %

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass diese ganz reinen und unveränderten Balsame bis zu 77 % aromatische Stoffe und nur 13 bis 17 % Harzester zeigen. Keines der Handelsprodukte hat mir bisher 77 % aromatische Stoffe (Cinnameïn u. s. w.) und nur 13 % Harzester gegeben. Man hat also im Gehalt an Cinnameïn resp. im Allgemeingehalt an aromatischen Produkten und an Harzester nach Feststellung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl noch ein vorzügliches Mittel, den Balsam nicht nur auf seine Reinheit, sondern auch auf seinen Wert zu prüfen. Noch sei erwähnt, dass auch hier bei den einzelnen „Fraktionen" der Gehalt an Cinnameïn u. s. w. und an Harzester schwankt, und die zu verschiedenen Zeiten und nacheinander gewonnenen Balsame auch in dieser Richtung nicht untereinander gleich zusammengesetzt oder gleichwertig sind. Nach diesen Resultaten scheint das Verhältnis von Harzester zu den aromatischen Stoffen nicht an dasjenige von 1:3 gebunden zu sein.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der ätherunlösliche Rückstand 4,38, 4,31, 3,57 % betrug, also mehr (1,5—3 %) als bei den früher von mir untersuchten Handelssorten. Auch hierin muss ein Unterschied zu den gewöhnlichen Handelssorten konstatiert werden. Ziehe ich aus diesen meinen Untersuchungen das Resumé, so geht daraus hervor, dass diese reinen Balsame thatsächlich gegenüber den Handelssorten grosse Vorzüge und Unterschiede aufweisen; ein auf Grund der qualitativen Prüfung von gröberer Verfälschung freier Balsam darf deshalb noch

längst nicht als wirklich gut bezeichnet werden, wenn es auch zu viel verlangt wäre, von den Handelsbalsamen so hohe Zahlen für aromatische Bestandteile und so niedrige Harzesterzahlen zu fordern, wie sie obige Hondurassorten ergeben haben; es liegt das nicht im Bereich der Möglichkeit, da alle Handelsbalsame die eingangs erwähnten mit ihrem Wert direkt in Zusammenhang stehenden Veränderungen erfahren.

Zur Prüfung auf uns bekannte, absichtlich zugesetzte Verfälschungen hat auch das D. A. III eine Anleitung gegeben. Leider nur qualitativ! Ja, meine Herren, hätte ich mich bei meiner heutigen Untersuchung vom D. A. III leiten lassen, so würde ich Ihnen heute die wundervoll riechenden, an Cinnameïn reichen und an Harzester armen, noch gänzlich unveränderten Balsame aus Honduras als gleichwertig mit den gewöhnlichen Handelsprodukten bezeichnen müssen, und zwar deshalb, weil sowohl erstere als auch letztere nach der qualitativen Prüfung des D. A. III sich als frei von gröberen Verfälschungen erwiesen hatten. Vor diesem Trugschluss hat mich die „quantitative Untersuchung" bewahrt. Man hat meiner Methode den Vorwurf gemacht, dass sie zu viel Zeit und zu viel Material beanspruche. Nun, meine Herren, ich glaube, dass das nur derjenige behaupten kann, der meine Methode und die Prüfung des D. A. III noch nicht nebeneinander ausgeführt hat. Nach meiner Methode braucht man 1 g für Säurezahl, 1 g für Verseifungszahl, 1 g für Cinnameïn, Harzester und ätherunlöslichen Anteil, zusammen also in Summa 3 g! Das deutsche Arzneibuch lässt so prüfen, dass man mindestens 9 g Balsam braucht, also das dreifache, wie bei meiner Methode. Hat man sich durch alle Prüfungen des D. A. III durchgearbeitet, so kann man ungefähr sagen, dass der Balsam frei ist von den gröbsten Verfälschungen, ob er aber auch wertvoll ist, ob er viel Cinnameïn enthält, darüber giebt die Prüfung nach dem D. A. III keinen Aufschluss. Es ist die Prüfung der Balsame und Harze doch allmählich etwas weiter vorgeschritten, so dass, wie bei Fetten und Ölen auch bei diesen Produkten allmählich begonnen werden muss, die Farbenreaktionen, überhaupt die traditionellen Schüttelpröbchen etc. zu verlassen und quantitative Wege zu beschreiten, und das umsomehr, als eine quantitative Prüfung nicht mehr Zeit beansprucht, als die bisher übliche qualitative Methode. Um beispielsweise eine Säurezahl bei Perubalsam zu bestimmen ist kaum $^1/_4$ Stunde nötig. Die Bestimmung von Cinnameïn und Harzester fordert ca. 20 Minuten, dann verdunstet die Cinnameïnlösung von selbst, ebenso wie die Verseifung auf kaltem Wege von selbst geht. Ich muss an dieser Stelle einige Worte über die Cinnameïnbestimmung selbst anfügen: Nach der von mir aufgestellten Methode erhält man etwas höhere Zahlen, als nach dem Verfahren von Gehe.*) Während ich das erhaltene Rohcinnameïn nicht erhitzte, sondern seine ätherische Lösung der Selbstverdunstung überlasse, trocknen Gehe & Co. im Trockenschrank. Ich habe, nachdem der Äther verdunstet war, stets noch eine Abnahme, schon beim Stehen in Zimmer-

*) Geschäftsbericht 1897.

temperatur, beobachtet; es ist das daraus zu erklären, dass der Äther nicht nur das Cinnameïn, sondern fast alle riechenden, leicht flüchtigen und aromatischen Stoffe mit enthält. Da auch diese für einen Balsam von mehr Wert sind als Harzester, freie Zimmt- und Benzoësäure — diese beiden bleiben ja in der alkalischen Harzlösung — so ist die Selbstverdunstung immer dem Erhitzen im Trockenschrank vorzuziehen. Während also Gehe & Co. nur Cinnameïn bestimmen, giebt meine Methode ein „Rohcinnameïn", d. h. einen Anhaltspunkt, wie viel wertvolle Stoffe überhaupt der Balsam enthält. Ich bezeichne infolgedessen die Bestimmung des Cinnameins richtiger als: „Bestimmung der aromatischen Teile des Balsams: Cinnameïn u. s. w." Es sind somit die von Gehe & Co. angegebenen Cinnameïnwerte nicht zu verwechseln mit meinen Zahlen, da beide verschiedenes vom Balsam repräsentieren. Ich würde nach wie vor einen Balsam mit einer Säurezahl 60—80, mit einer Verseifungszahl 240—270 ebenso als rein, und einen solchen mit möglichst hohem Gehalt an Cinnamein und aromatischen Stoffen u. s. w. und mit möglichst niedrigem Harzestergehalt ebenso als wertvoll bezeichnen, als ich einen mit einer Säurezahl unter 60 oder über 80 und mit einer Verseifungszahl unter 240 oder über 270 oder mit niedrigem (unter 65 %) Gehalt an aromatischen Stoffen (Cinnameïn u. s. w.) und mit hohem (über 28 %) Harzgehalt beanstanden würde.

Ich hoffe, dass es mir mit diesen Ausführungen gelungen ist, Ihnen am Perubalsam ein Bild von jenen vielfachen Einflüssen zu entrollen, denen unsere aus anderen Erdteilen kommenden Drogen ausgesetzt sind, und denen wir es zum grössten Teile zuzuschreiben haben, dass wir nicht die ursprüngliche Droge, wie sie die Stammpflanze liefert, sondern meist nur „sekundäre" Produkte in die Hände bekommen.

Die rationelle Prüfung des Peru- und Copaivabalsams: — „speziell für das D. A. III.“ —

Von Dr. KARL DIETERICH.

I. Perubalsam.

Schon zu wiederholten Malen habe ich in meinen Abhandlungen über Perubalsam darauf hingewiesen, dass die Prüfung des D. A. III für dieses Produkt durchaus unzureichend, ja sogar zum Teil unzutreffend und unsicher ist. Sind meine sämtlichen Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden doch in erster Linie darauf gerichtet, die unzuverlässigen Farbenreaktionen, überhaupt die qualitativen Reaktionen bei der Prüfung der Balsame, Harze und Gummiharze zu verdrängen und sie möglichst durch quantitative Methoden zu ersetzen.*) In diesem Sinne habe ich Perubalsam näher studiert und in diesem und im vorjährigen Band der Annalen die Resultate mitgeteilt. Wenn ich heute nochmals auf dieses Thema zurückgreife, so geschieht es, um meine Behauptung, dass die Prüfungen des D. A. III unzutreffend und unsicher sind, mit weiteren Beweisen zu belegen. Wie ich im Heft 9 der Berichte der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft mitteilte, ist es mir durch persönliche Beziehungen gelungen, einen wirklich reinen und naturellen Balsam und zwar in dem Zustand, in dem er im Baum vorkommt, zu erlangen. Ich hatte — um kurz zu wiederholen — nachgewiesen, dass alle Balsame des Handels verfälscht seien und dass sie wohl ungefähr in der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, nicht aber im Harzester- und Cinnameïngehalt dem Naturprodukt entsprechen.

Ich habe nun in Verfolg dieser Erfahrungen Balsame mit

*) Vergl. auch meine Besprechung des qualitativen Prüfungsganges von Hirschsohn, Chem. Revue 1897, Heft 18, S. 251—252.

möglichst hohem Cinnameïngehalt und mit niedrigem Harzestergehalt als wertvoll empfohlen. Die Säurezahlen von 60—80, Verseifungszahlen von 240—270 sind als normale Werte anzuerkennen. Von den Handelsbalsamen, die wie gesagt, „sekundäre" Produkte, verfälscht und verändert, darstellen, darf natürlich ein so hoher Cinnameïngehalt, wie sie meine naturellen Balsame zeigten, nicht gefordert werden; solche Balsame existieren eben nicht im Handel; es hiesse mit einer solchen Forderung alle Handelssorten boykottieren — ohne einen Ersatz dafür zu haben. Unter 65% Cinnameïn und aromatische Stoffe — nach meiner Methode bestimmt — und über 28% Harzestergehalt soll ein Balsam nicht aufweisen. Wenn ich die quantitative Methode — nur auf diesem Wege können obige Werte ermittelt werden — als Verbesserung der jetzigen qualitativen bezeichne, so habe ich hierfür vollen Grund. Meine Prüfung der naturellen und reinen Balsame nach dem Verfahren des D. A. III haben nämlich ergeben, dass ein Balsam, nach dem D. A. III geprüft und allen Anforderungen desselben entsprechend noch längst nicht als rein zu bezeichnen ist; der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass bei der Ausarbeitung der Prüfungsmethoden für das D. A. III nur lauter verfälschte Handelsbalsame, aber kein wirklich reiner Balsam zu Grunde gelegt wurde. Ein wirklich dem Baum direkt entnommener, — unverfälschter Balsam ist sehr schwer zu erlangen, da nur wenige Händler sämmtliche Balsame zusammenkaufen und an einem Orte zusammenfliessen lassen — verhält sich gänzlich anders, wie das D. A. III angiebt.

Folgende Prüfungen im Arzneibuch, die für reine Balsame charakteristisch sein sollen, sind durchaus unzutreffend:

I. Werden 2 Teile Perubalsam auf dem Wasserbade mit 1 Teil Kalkhydrat zusammengerieben, so darf die Mischung nicht erhärten und nicht Fettgeruch abgeben: Wirklich reiner Perubalsam, wie meine naturellen Balsame beweisen, wird bei dieser Prüfung völlig hart.

Es erklärt sich das daraus, dass alle Handelsbalsame, wie mir mein Gewährsmann mitteilte, mit einem gegen Säuren indifferenten Öl verfälscht werden (wahrscheinlich Paraffinöl); setzt man dem ganz reinen Balsam etwas Paraffinöl zu, so bleibt er schmierig, wenn obige Reaktion angestellt wird.

II. Reibt man 10 Tropfen Perubalsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure zusammen, so muss eine zähe Masse entstehen, die, nach einigen Minuten mit kaltem Wasser übergossen, auf der Oberfläche violett gefärbt erscheint und sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zerbröckeln lässt: Wirklich reiner Perubalsam giebt selbst nach stundenlangem Auswaschen mit eiskaltem Wasser keine bröckliche, sondern eine zähe, fast schmierige Masse.

III. Werden 2 g Perubalsam mit 8 g Petroleumbenzin kräftig durchgeschüttelt und das Filtrat auf dem Wasserbade von dem Petroleumbenzin vollständig befreit, so muss der erkaltete Rückstand durch einige Tropfen rohe Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. rein gelb gefärbt erscheinen: Wirklich reiner Perubalsam giebt mit Salpetersäure nach vorhergegangener obiger Behandlung eine schöne blaugrüne Färbung, die erst beim Erhitzen verschwindet und in gelb übergeht. Also das, was hier Copaivabalsam (ostindischen) anzeigen soll, ist gerade für reinen Balsam charakteristisch.

Somit ist wohl Grund genug vorhanden, die jetzige Prüfung des Perubalsams im D. A. III als durchaus unzutreffend zu verlassen; ich möchte damit nicht sagen, dass etwa die qualitativen Prüfungen, in obiger Weise einen wirklich reinen Balsam entsprechend, abgeändert werden sollten; nein ganz im Gegenteil, denn damit würde man eine Prüfungsmethode aufstellen, der kein einziger der Handelsbalsame entspricht. Es muss vielmehr auf quantitativem Wege durch Bestimmung des spez. Gewichtes der Säurezahl, der Esterzahl und der Verseifungszahl darauf geprüft werden, ob der Balsam, wie er vom amerikanischen Händler bereits verfälscht kommt, nicht nochmals vom Zwischenhändler bei uns verfälscht wurde. In welcher Weise die von mir oben genannten Normalzahlen durch Verfälschung mit Terpentin, Copaivabalsam, fetten Ölen, Colophonium, Styrax etc. verändert werden, habe ich in einer ausführlichen Arbeit über Perubalsam*) niedergelegt. Inwieweit der Balsam vom Produzenten oder dem Händler im Produktionsland verfälscht wurde, darüber giebt die Bestimmung des Cinnameïns Aufschluss; auch hier können für eine quantitative Prüfung und Anforderung nur die Werte zu Grunde gelegt werden, die die

*) Helfenberger Annalen 1896, S. 84—98.

Handelsbalsame ergaben; die Wertbestimmung des Balsams richtet sich somit nach der Höhe seines Cinnameïngehaltes. Eine derartige quantitative Prüfung entspricht dann den Thatsachen und giebt keine Merkmale als für verfälschte Balsame geltend an, die für reine Balsame massgebend sind und umgekehrt.

Ich habe nun die quantitative Prüfungsvorschrift für das D. A. III. ausgearbeitet und gebe derselben folgende Fassung:

Der durch Anschwelen der Rinde der Toluifera Pereirae gewonnene Balsam), dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht fadenziehende Flüssigkeit von angenehmen Geruche und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein; bestreicht man 2 glatte Korkscheiben mit demselben und presst diese aufeinander, so dürfen diese beiden Scheiben wohl aufeinander haften, ein völliges Festwerden der Klebschicht darf jedoch nach längerem Liegen in Zimmertemperatur nicht stattfinden. Spez. Gewicht 1,135—1,145.*

Löst man genau 1 g des Balsams in 200 ccm starkem Alkohol und titriert unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïn solange mit alkoholischer Zehntel-Normal-Kalilauge, bis sich die ausgeschiedenen Flocken sofort und rasch absetzen und die überstehende Flüssigkeit wirklich dunkelrot gefärbt erscheint, so sollen hierzu nur zwischen 10—15 ccm Lauge verbraucht werden.

Wägt man genau 1 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C.) und 50 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ Kalilauge zu und lässt gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen, so soll beim Verdünnen dieser Flüssigkeit mit 300 ccm Wasser zur Lösung der ausgeschiedenen Harzseife bei der Rücktitration mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn 40,3—41,5 ccm Schwefelsäure, entsprechend 8,5—9,7 ccm gebundener Kalilauge verbraucht werden.

Man erwärmt 1 g Perubalsam mit Äther und zieht auf einem kleinen gewogenen Filter mit Äther bis zur Erschöpfung

*) Warum das D. A. III. „Harzsaft" sagt, ist mir nicht verständlich; Sirupus Balsami tolutani ist ein „Harzsaft". Perubalsam ist niemals der „Saft" eines Harzes, sondern eine Mischung von festen und flüssigen Harzen und Harzestern und somit nur als „Balsam" zu bezeichnen.

aus; das ätherische Filtrat schüttelt man im Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer 2 %igen Natronlauge aus. Die alkalische Lösung des Harzesters wird mit Salzsäure gefällt, das gefällte Harz chlorfrei gewaschen und bei 80° im Trockenschrank getrocknet. Es sollen sich nicht mehr als höchstens 28 % Harzester ergeben. Die ätherische Cinnameïnlösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsiccator und wägt das erste Mal; nach nochmaligem 12 stündigem Stehen im Exsiccator wägt man das zweite Mal. Das Mittel beider Wägungen ergebe nicht unter 65 % Cinnameïn und aromatische Stoffe.

II. Copaivabalsam.

Die Prüfungsmethode des D. A. III für Copaivabalsam ist, wie ich schon in meiner Abhandlung über Maracaïbobalsam (diese Annalen, S. 46—55) ausführte, ebenso unzuverlässig, wie diejenige des Perubalsams. Auch hier dürfte es sich empfehlen, das quantitative Verfahren einzuschlagen. Erst in neuerer Zeit ist wieder von Dietze*) auf die Unsicherheit der Pharmakopoëproben hingewiesen worden. Es würde ein recht dankbares und ergiebiges Feld sein, alle die Reaktionen, die der Copaivabalsam über sich ergehen lassen musste, zusammenzustellen und die Widersprüche herauszusuchen. Der Grund hierfür ist, wie beim Perubalsam, darin zu suchen, dass eben wirklich reiner und natureller Copaivabalsam nicht zu uns kommt; alle Handelssorten sind mehr oder minder verfälscht,**) oder mindestens durch die verschiedenen Gewinnungsmethoden verändert.

Es liegt also auch hier Grund genug vor, um die qualitative, unzuverlässige Methode zu verlassen und das quantitative Verfahren an seine Stelle zu setzen.

In welcher Weise der offizinelle Maracaïobalsam auf diesem Wege identifiziert wird und auf welche Weise die Verfälschungen

---

*) Südd. Ap.—Ztg. 1897, Nr. 18 und 44.

**) Vgl. Meine Besprechung über Copaivabalsam. Chem. Revue 1897, Heft 14, S. 194.

nachweisbar sind, habe ich ausführlich in meiner Abhandlung über Maracaïbobalsam, erörtert.

Ich möchte an dieser Stelle genau die Fassung für das D. A. III geben, wie sie den Thatsachen entsprechend lauten müsste:

Der Balsam) südamerikanischer Copaïfera-Arten, vorzüglich der Copaïfera officinalis und Copaïfera guianensis. Klare, gelbbräunliche, garnicht oder nur schwach fluoreszierende Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem Geruch und anhaltend scharfem und bitterlichem Geschmack.*

Spezifisches Gewicht 0,980 - 0,990.

Löst man 1 g Balsam in 50 ccm starkem Alkohol und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge bis zur Rotfärbung, so sollen hierzu zwischen 2,7 und 3,0 ccm Kalilauge verbraucht werden.

Übergiesst man weiterhin noch 1 g Copaivabalsam in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, 50 ccm Benzin vom spezifischen Gewicht 0,700 und lässt wohlverschlossen in Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, so sollen nach dem Verdünnen mit Alkohol zur Zurücktitration mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zwischen 16,75 und 17,0 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, entsprechend 3,0—3,25 ccm gebunden Kalilauge verbraucht werden.

---

*) Über die Bezeichnung des D. A. III „Harzsaft" ist hier dasselbe, wie unter Perubalsam ausgeführt, zu sagen.

Perubalsam.

Auf Grund der K. Dieterichschen Untersuchungsmethode wurde im Laufe des Jahres ein grösserer einzulegender Posten Perubalsam untersucht und gab folgende Werte:

Spez. Gew.	*1,1559 b. 15° C.*
S. Z.	*85,19—86,70*
E. Z.	*145,97—146,25*
V. Z.	*231,44—232,67*
in Äther unlöslich	*3,08 %*
Cinnameïn und aromatische Bestandteile	*74,21 %*
Harzester	*24,82 %.*

Trotz der etwas niedrigen Verseifungszahl — dieselbe soll unter 240 nicht erheblich heruntergehen — muss dieser Balsam als echt, ja sogar in Rücksicht auf seinen hohen Cinnameïngehalt als empfehlenswert bezeichnet werden. Derselbe war von Gehe & Co., also von einer durchaus zuverlässigen Quelle bezogen.

B. Harze.

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden*).

Nr. VI. Über Sumatra-Benzoë.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Bei der Untersuchung der Benzoë, — Siam- und Sumatra- — hat man leider immer denselben Fehler gemacht, den ich im allgemeinen schon in den Helfenberger Annalen 1896 hervorhob, und der sich bisher auf Galbanum, Ammoniacum, Benzoë, Styrax etc. erstreckte. Erst neuerdings habe ich bei meinen Untersuchungen über Bisabol- und Herabol-Myrrha wieder die Wirkung dieses Fehlers ad oculus demonstriert (siehe diese Annalen S. 34—37). Ich meine die Verwendung des Extraktes betreffender Körper zur Bestimmung der Werte an Stelle der Naturkörper selbst. Es liegt klar auf der Hand, dass selbst dann, wenn man nur das aus 1 g Droge hergestellte Extrakt nimmt und hiervon die Säure- und Verseifungszahl bestimmt, nur relative Werte erhalten werden können. Denn durch das Ausziehen, Erhitzen und alle damit verknüpften Manipulationen wird das Produkt teils durch Verjagung flüchtiger Substanzen, teils durch Veränderung der Grundsubstanz zu etwas gänzlich anderem gemacht, wie das Ausgangsmaterial; ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass im Alkohol unter Umständen — so bei Gummi-

*) Fortsetzung der Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden:

Nr. I. Über Perubalsam
„ II. „ Ammoniacum
„ III. „ Galbanum
„ IV. „ Maracaïbo-Copaivabalsam
„ V. „ Para- „

harzen — nur ein geringer Teil löslich ist und der unlösliche Teil, trotzdem er Säure und Ester besitzt, gar nicht in Rechnung gezogen wird; bedenkt man endlich, dass die Harze Mischungen und zwar je nach der Herkunft und Behandlung variierende, nie homogene Gemische sind, so wird man begreifen, dass die Resultate bisher sehr schwanken mussten und einen wirklich massgebenden Schluss nicht zuliessen. Aber nicht genug damit, ist man sogar soweit gegangen, dass man nicht die einem Gramm Harz entsprechende Extraktmenge nahm, sondern dass man sogar 1 g des Extraktes selbst verwendete. Da diese Menge weit mehr entspricht als einem Gramm Droge, so erhielt man Zahlen, die der Definition „Säurezahl" (— die Anzahl Milligramme KaOH, die von 1 g Grundsubstanz, nicht von dem daraus hergestellten Extrakt gebunden werden —) überhaupt nicht entsprachen.

Die bisher von verschiedenen Autoren nach der alten Methode erhaltenen Werte über Benzoë — bis auf die der Asche und des alkohollöslichen Anteils, welche man aus dem Harz selbst bestimmte — sind also von nur relativem Wert; jedenfalls drücken sie etwas ganz anderes aus, als was sie sollen: nämlich die Beschaffenheit des Harzes selbst.

Ich habe nun versucht, für die Benzoësorten eine brauchbare Methode zu finden und habe zu dem Zweck folgende grundlegende Vorversuche erstens für die Säurezahl angestellt:

I. Säurezahl:

Zu allen Vorversuchen wurde ein und dieselbe feinzerriebene Sumatrabenzoë verwendet.

1. 1 g Sumatrabenzoë, einem möglichst fein zerriebenen und grösseren Posten als Durchschnittsmuster entnommen, wurde heiss mit Alkohol gelöst und mit $\frac{n}{2}$ alkohol. KaOH bis zur Rotfärbung titriert: Umschlag ist ebenso schlecht zu sehen, wie bei Verwendung von Extrakt. Ebenso mit Alkaliblau: sehr schlechter, unsicherer Umschlag:

   Säurezahl 114,8.

2. Genau wie 1, aber mit Wasser bis zur milchigen Trübung vor der Titration versetzt: Umschlag noch schlechter; ebenso mit Alkaliblau; Säurezahl viel zu niedrig; Wasser ist also bei der Titration auszuschliessen.

3. 1 g Sumatrabenzoë mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge und 50 ccm starkem Alkohol übergossen und nach 5 Minuten mit Phenolphtaleïn und mit Schwefelsäure zurücktitriert:
Säurezahl 103,6.
4. wie Nr. 3, aber mit Alkaliblau:
Säurezahl 67,2!
5. ebenso, wie Nr. 3, aber $^1/_4$ Stunde stehen lassen,
6. „ „ „ „ „ 1 „ „ „
bei Nr. 5 u. 6 tritt allmählich Verseifung ein.

Die Titration, direkt ausgeführt, leidet daran, dass ein wirklich sicherer Umschlag keinesfalls fixiert werden kann und die Zahlen zu hoch ausfallen. Alkaliblau hat sich nicht bewährt; ebenso erhält man bei Wasserzusatz unsichere und etwas zu niedrige Zahlen. Bei zu langem Warten mit der Rücktitration tritt allmählich Verseifung ein. Die Benzoë gehört zu den Harzen, die sich äusserst schlecht titrieren lassen, da der Umschlag verdeckt wird. Am besten hat sich die sub Nr. 3 beschriebene Methode bewährt; dieselbe hat den Vorzug, dass der Umschlag von Rot in Gelb — besonders wenn man gegen Ende noch einige Tropfen Indikator einfallen lässt und zusieht, ob noch rote Ringe um den einfallenden Tropfen entstehen — ganz gut zu sehen ist. Man titriert hier nur so weit, als die Rotfärbung verschwunden, der einfallende Tropfen des Indikators keine Färbung mehr hervoruft und sich die — wie beim Perubalsam — ausgeschiedenen Teile rasch und gut absetzen. Es ist das gerade dann der Fall, wenn der neutrale Punkt erreicht ist. Weiterhin ist hier das vorherige Lösen, also jede verändernde Manipulation ausgeschlossen, indem die Lauge nicht nur die Säure bindet, sondern gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert. Mehr als 1 g Droge ist keinesfalls zu verwenden, da die Lösung sonst zu stark gefärbt ist und der Umschlag ganz undeutlich wird.

Ich gebe meiner Methode zur Bestimmung der Säurezahl bei Benzoë folgende genaue Fassung:

„1 g Sumatrabenzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Lauge und 50 ccm starken Alkohol hinzu. Man lässt genau 5 Minuten — nicht länger —

stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und mit Phenolphtaleïn bis zur Gelbfärbung d. h. solange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indikator nicht mehr rotgefärbt wird und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplikation der gebundenen ccm Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl."

II. Verseifungszahl.

Über die Bestimmung der Verseifungszahl ist dasselbe zu sagen, wie ich bei der Säurezahl ausgeführt habe. Es machten sich infolgedessen auch hier eine grosse Anzahl Vorversuche notwendig, die ich vorher kurz skizzieren muss, um die definitive Verseifungsmethode zu rechtfertigen.

Ich stellte die Vorversuche unter Verwendung mit 1 und 3 g Droge an.

Vorversuch 1. 3 g Sumatrabenzoë mit 40 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge $^3/_4$ Stunde am Rückflusskühler gekocht: Endreaktion sehr undeutlich:
V. Z.: 231,00

„ 2. genau wie bei Nr. 1, nur 3 Stunden gekocht: Endreaktion sehr undeutlich:
V. Z.: 231,47

„ 3. 3 g Sumatrabenzoë mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge übergossen und 24 Stunden stehen gelassen: Umschlag fast unmöglich zu sehen:
V. Z.: 101,27!

„ 4. 3 g Sumatrabenzoë mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge und 50 ccm Benzin, 24 Stunden stehen gelassen:
V. Z.: 104,07!

„ 5. wie Nr. 4, nur je 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. und wässrige Lauge:
V. Z.: 168,93!

Vorversuch 6. wie Nr. 5, nur ausserdem 50 ccm Benzin:
V. Z.: 161,47!

„ 7. 1 g Sumatrabenzoë mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge übergossen und 24 Stunden stehen gelassen: Umschlag sehr gut sichtbar:
V. Z.: 207,20

„ 8. 1 g Sumatrabenzoë mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge und 50 ccm Benzin 24 Stunden stehen gelassen: Umschlag sehr gut sichtbar:
V. Z.: 210,00

„ 9. 1 g Sumatrabenzoë mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. und wässriger Lauge 24 Stunden stehen gelassen:
V. Z.: 184,80!

„ 10. wie Nr. 9, nur noch 50 ccm Benzin:
V. Z.: 177,80!

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass erstens von der Verwendung von 3 g Droge unter allen Umständen — wie überhaupt bei allen Harzen — abgesehen werden muss, da der Umschlag viel zu unsicher ist und grössere Fehler mit sich bringt, als die kleinen Titrationsfehler ausmachen, die bei Verwendung von nur 1 g Droge zu bemerken sind. Weiterhin zeigt sich, dass Wasser der Verseifung hinderlich ist oder vielleicht die Harzseifen wieder zurückzersetzt.

Die besten Resultate erhält man bei Verwendung von alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge und Benzin vermittelst kalter Verseifung. Man kann hierbei den Umschlag sehr deutlich fixieren und erhält perfekte Verseifungszahlen.

Die in der Litteratur vorhandenen und aus Extrakt gewonnenen Zahlen sind alle von nur relativem Wert, da sie einen Schluss auf die Droge selbst nicht zulassen. Sie liegen zum grössten Teil noch tiefer, als die nach meiner Methode, ein Beweis, dass entweder ein grosser Teil flüchtiger Substanzen bei der Extraktion verloren ging oder aber, dass keine perfekte Verseifung erfolgt war. Weiterhin geht aus den Versuchen hervor, dass auch Benzoë zu den innerhalb 48 Stunden kalt verseifbaren Harzen gehört. Ich gebe auf Grund obiger Versuche meiner Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl folgende genaue Fassung:

„1 g Sumatrabenzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt und übergiesst mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und mit 50 ccm Benzin. Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann nach Verdünnen mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Ich erlaube mir nun, in umstehender Tabelle die Untersuchungsresultate mitzuteilen.

Aus dieser grossen Anzahl von Handelssorten ergeben sich für die verschiedenen Sorten folgende Grenzwerte:

		% Asche	S. Z.	E. Z.	V. Z.
Sumatra-	Benzoë	0,368—1,829	103,60—132,30	65,80—123,20	184,80—231,70
Penang-	Benzoë	0,380—0,773	121,80—137,20	87,50—91,70	210,0—226,80
Padang-	Benzoë	1,070	121,80—124,60	79,80—81,20	201,60—205,80
Palembang-	Benzoë	1,101—4,023	113,40—130,90	84,0—91,0	198,0—219,80

Diese Zahlen zeigen, dass die einzelnen Sorten untereinander wenig Unterschiede aufweisen, wenn auch die hohe Prozentzahl an Asche bei Palembang-Benzoë dieselbe als durchaus geringwertig erscheinen lässt. Die Werte selbst sind, wie zu erwarten, schwankend, da die verschiedenen Benzoësorten je nach ihrer Beschaffenheit mit pflanzlichen Stoffen verunreinigt sind. Je mehr pflanzliche Bestandteile vorhanden sind, desto mehr sinken die Werte. Neben dieser quantitativen Beurteilung ist natürlich auch das äussere Aussehen der Ware zu berücksichtigen und im besonderen Falle noch der in Alkohol lösliche Anteil zu bestimmen.

E. Dieterich fand für Sumatrabenzoë 68,09—85,80 % in Alkohol von 96 % lösliche Anteile.

Eine innerhalb obiger Grenzen liegende Sumatra-Benzoë, eine solche mit hohem Gehalt an alkohollöslichen

Tabelle I.

Nr.	Benzoë Sumatra	% Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Zimmtsäure freie	Zimmtsäure gebundene
1	Vom Lager, Holzteile nicht abgesiebt .	0,933	118,30 119,00	88,90 93,80	207,20 212,80	nachweisbar	—
2	Vom Lager, „ etwas „ . .	1,750	110,60 110,60	96,60 98,00	207,20 208,60	„	—
3	E & H. O. L. E. C. Palembang, fein . .	1,101	113,40 116,20	85,40 85,40	198,80 201,60	nicht nachweisbar	nachweisbar
4	„ „ gut . .	1,633	117,60 120,40	91,00 88,90	208,60 209,30	„	„
5	„ Penang 1	0,773	121,80 122,50	88,20 87,50	210,00 210,00	„	„
6	„ „ 2	0,758	135,80 137,20	89,60 89,60	225,40 226,80	„	„
7	„ „ 3	0,380	130,90 131,60	91,70 91,00	222,60 222,60	„	—
8	„	0,829	128,80 130,20	95,20 95,20	224,00 225,40	nachweisbar	—
9	„	0,719	128,10 129,50	101,50 100,10	229,60 229,60	„	—
10	„ courant	0,842	119,00 119,00	65,80 67,20	184,80 186,20	„	—
11	„ fein	0,715	131,60 132,30	84,00 89,60	215,60 221,90	„	—
12	„ gut bis fein . . .	0,752	121,80 121,80	103,60 105,00	225,40 226,80	„	—
13	„ gut	0,816	129,50 129,50	69,30 72,10	198,80 201,60	„	—

14	*G. & Co. D. N. pulvis subtilis 1 . . .*	*1,365*	*114,10* *114,80*	*89,60* *92,40*	*203,70* *207,20*	*nicht* *nachweisbar*	*nachweisbar*
15	„ „ „ 2 . . .	1,314	125,30 126,00	98,70 102,20	224,00 228,20	„	„
16	„ Nr. 0	0,376	128,80 129,50	100,80 102,20	229,60 231,70	„	„
17	„ Nr. 0	1,037	119,00 120,40	100,80 101,50	219,80 221,90	nachweisbar	—
18	„ Nr. 1	0,925	116,90 121,10	104,30 102,20	221,20 223,30	„	—
19	„ p. 1 kg Mk. 2,70 . . .	0,871	114,10 114,10	105,00 107,10	219,10 221,20	„	—
20	„ Nr. 1	1,415	120,40 121,80	103,60 104,30	224,00 226,10	„	—
21	„ Nr. 2	0,368	131,60 131,60	86,10 86,80	217,70 218,40	nicht nachweisbar	nachweisbar
22	„ p. 1 kg Mk. 0,85 . . .	0,856	129,50 130,90	86,10 86,10	215,60 217,00	„	„
23	„ Palembang	4,023	126,00 127,40	84,00 84,00	210,00 211,40	„	„
24	J. G. G. H. ff. mandeliert p. 100 kg Mk. 320	1,015	128,10 128,80	76,30 79,10	204,40 207,90	nachweisbar	—
25	„ f „ p. 100 kg Mk. 270	0,729	112,00 114,00	103,60 102,20	215,60 216,30	„	—
26	„ f. „ p. 100 kg Mk. 280	0,824	127,40 128,80	92,40 92,40	219,80 221,20	„	—
27	„ gut mandeliert p. 100 kg Mk. 240	1,584	109,20 109,20	107,80 107,80	217,00 217,00	„	—
28	„ Nr. 1 p. 100 kg Mk. 320 . . .	1,369	107,80 107,80	119,70 120,40	227,50 228,20	„	—
29	J. G. G. H. Nr. 2 p. 100 kg Mk 300 . .	1,513	103,60 106,40	123,20 120,40	226,80 226,80	„	—

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Benzoë Sumatra	% Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Zimmtsäure freie	Zimmtsäure gebundene
30	J. G. G. H. Palembang p. 100 kg Mk. 72,50	1,477	128,10 130,90	91,00 88,90	219,10 219,80	nicht nachweisbar	—
31	E. W. H. ff. mandeliert fast ohne Kante p. 100 kg Mk. 290	1,658	119,00 120,40	99,40 99,40	218,40 219,80	nachweisbar	—
32	N. & Z. A. p. 100 kg Mk. 206	0,850	114,10 115,50	101,50 100,80	215,60 216,30	„	—
33	„ p. 100 kg Mk. 200	1,000	107,80 107,80	93,80 93,80	201,60 201,60	„	—
34	„ p. 100 kg Mk. 194	1,175	96,60 96,60	99,40 101,50	196,00 198,10	„	—
35	„ p. 100 kg Mk. 58	1,829	96,60 98,00	122,50 123,20	219,10 221,20	„	—
36	„	1,316	107,80 109,20	98,00 98,00	205,80 207,20	„	—
37	„ p. 100 kg Mk. 332	1,057	120,40 120,40	102,20 103,60	222,60 224,00	„	—
38	Ph. H. A.	0,532	128,80 129,50	85,40 85,40	214,20 214,90	„	—
39	„	0,973	116,20 117,60	102,20 102,20	218,40 219,80	„	—
40	„ 2. Sorte	0,985	113,40 114,80	85,40 88,20	198,80 203,00	„	—
41	„ p. 1 kg Mk. 3.28	0,811	123,90 123,90	98,00 100,80	221,90 224,70	„	—
42	„ Padang	1,070	121,80 124,60	79,80 81,20	201,60 205,80	nicht nachweisbar	nachweisbar

Anteilen und mit möglichst geringem Aschengehalt ist nach diesen Erfahrungen als gut und empfehlenswert zu bezeichnen.

Es sind demnach bei der Wertbestimmung folgende Anforderungen zu stellen:

I. Äussere Beschaffenheit: möglichst wenig Verunreinigungen.
II. In starkem Alkohol löslicher Anteil: mindestens 70 %
III. Asche: nicht über 1,5 %
IV. Säurezahl: 100—130
V. Esterzahl: 65—120
VI. Verseifungszahl: 180—230
} **nach oben angegebener Methode bestimmt.**

Um nun weiterhin zu studieren, in welcher Weise eine normale Sumatrabenzoë durch Verfälschungen, wie Colophonium, Dammar, Styrax, Terpentin u. s. w. verändert und die normalen Werte beeinflusst werden, habe ich mir solche verfälschte Benzoësorten hergestellt und nach obiger Methode untersucht. Zum genauen Vergleich wurde das zu den Mischungen verwendete Produkt gleichfalls zur Bestimmung der Werte herangezogen.

Ich bitte die erhaltenen Zahlen in umstehender Tabelle einzusehen.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass besonders Säure- und Esterzahl bei grösseren Mengen von zugesetzten Fremdkörpern beeinflusst und unter die normalen Werte herab oder über dieselben hinaus verändert werden.

Dass hier die Aschenbestimmung keinen Anhalt geben kann, liegt ebenso auf der Hand, als hier die Bestimmung des alkohollöslichen Anteils von Wert sein wird.

In welcher Weise sich Sumatrabenzoë von der Siambenzoë unterscheidet, bitte ich in der folgenden Abhandlung Nr. VII. über Siambenzoë einzusehen.

Tabelle II.

Benzoë Sumatra	% Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Zimmtsäure, freie	Zimmtsäure, gebundene
zu den Verfälschungen verwandte Benzoë	1,075	105,00 107,80	110,60 110,60	215,60 218,40	nachweisbar	—
+ 5 % Colophonium	0,985	116,90 116,90	98,00 98,70	214,90 215,60	„	—
+ 10 % „	2,597	116,90 117,60	98,70 98,00	215,60 215,60	„	—
+ 20 % „	1,507	122,50 123,20	94,50 100,80	217,00 224,00	„	—
+ 5 % Dammar	1,187	114,80 116,20	99,40 99,40	214,20 215,60	„	—
+ 10 % „	0,715	105,70 107,80	102,90 103,60	208,60 211,40	„	—
+ 20 % „	0,893	102,90 105,00	92,40 92,40	195,30 197,40	„	—
+ 5 % Styrax	1,145	114,80 117,60	96,60 98,00	211,40 215,60	„	—
+ 10 % „	1,196	112,00 112,70	99,40 102,20	211,40 214,90	„	—
+ 20 % „	2,279	108,50 109,90	198,70 98,00	207,20 207,90	„	—
+ 5 % Terpentin	1,274	114,10 114,80	77,00 80,50	191,10 195,30	„	—
+ 10 % „	1,223	113,40 113,40	101,50 102,20	214,90 215,60	„	—
+ 20 % „	1,123	121,80 122,50	86,80 87,50	208,60 210,00	„	—

Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden*).

Nr. VII. Über Siam-Benzoë.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Ich habe bei der Siambenzoë genau dasselbe zu wiederholen, was ich bei der Sumatrabenzoë ausführlich erörtert habe. Die Bestimmung der Werte aus Extrakt sind hier ebenso zu verwerfen, wie bei der anderen Benzoë. Es gelten auch hier für die Säure- und Verseifungszahlen dieselben Vorversuche, wie ich sie unter Sumatrabenzoë beschrieben habe. Ich kann mich also hier auf die kurze Wiedergabe der Methode selbst beschränken und auf die Mitteilung der Zahlen, wie ich sie aus zahlreichen reinen und selbstverfälschten Siambenzoësorten erhielt.

Die Methode gestaltet sich analog der Sumatrabenzoë wie folgt:

I. Bestimmung der Asche.

II. Bestimmung der Säurezahl:

„1 g Siambenzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge und 50 ccm starken Alkohol hinzu. Man lässt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und

*) Fortsetzung der Beiträge zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden:

Nr. I. Über Perubalsam.
„ II. „ Ammoniacum.
„ III. „ Galbanum.
„ IV. „ Maracaïbo- } Copaivabalsam.
„ V. „ Para- }
„ VI. „ Sumatrabenzoë.

Tabelle I.

Nr.	Benzoë Siam	% Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Zimmtsäure, freie	Zimmtsäure, gebundene
1	Normalmuster	0,028	168,70 169,40	53,20 52,50	221,90 221,90	nicht nachweisbar	nachweisbar in Spuren
2	Vom Lager	0,532	151,90 154 70	67,20 67,50	219,10 221,20	"	nicht nachweisbar
3	Ph. H. A. electa	0,283	164,50 165,20	63,70 64,40	228,20 229,60	"	-
4	W. & Co. H. p. 1 kg Mk. 5,50 . . .	0,058	156,80 160,30	71,40 68,60	228,20 228,90	"	"
5	E. & H. O. L. E. C. Ia courant . .	0,085	162,40 163,80	59,50 58,80	221,90 222,60	"	"
6	" IIa " . .	0,765	137,20 140,00	86,80! 88,90!	224,00 228,90	"	"
7	" IIIa " . .	1,502	143,50 145,60	95,90! 95,20!	239,40 240,80	"	"
8	"	0,109	161,00 162,40	74,20 73,50	235,20 235,90	"	"
9	J. G. H. p. 100 kg Mk. 900	0,132	168,00 168,70	53,90 58,10	221,90 226,80	"	"

10	*J. G. H. p. 100 kg Mk. 650* . . .	0,232	*151,20* 151,20	*70,00* 74,20	*221,20* 225,40	*nicht* nachweisbar	*nicht* nachweisbar
11	„ p. 100 kg Mk. 550 . . .	0,219	156,80 158,20	75,60 76,30	232,40 234,50	„	„
12	„ ff. grosse, lose Mandeln p. 1 kg Mk. 7,75	0,137	156,80 159,60	67,20 65,80	224,00 225,40	„	„
13	E. W. H. grobe, lose Mandeln p. 1 kg Mk. 7,00	0,134	165,20 166,60	65,80 65,10	231,00 231,70	„	„
14	E. W. H. mittelgrobe, lose Mandeln p. 1 kg Mk. 4,50	0,173	151,20 154,00	84,00 86,80	235,20 240,80	„	„
15	E. W. H. teils geblockte Mandeln p. 1 kg Mk. 2,50	0,507	148,40 148,40	86,80 88,20	235,20 236,60	„	„
16	G. & Co. D. N. in massa	0,259	156,80 157,50	93,80 96,60	250,60 254,10	„	„
17	„ pulvis subtilis I	1,623	108,50 ! 109,20 !	67,90 68,60	176,40 ! 177,80 !	„	„
18	„ „ „ II	1,206	123,20 ! 123,20 !	104,30 ! 109,20 !	227,50 232,40	„	„
19	„	0,398	148,40 150,50	70,00 74,90	218,40 225,40	„	„

Phenolphtaleïn bis zur Gelbfärbung, d. h. solange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indikator nicht mehr rot gefärbt wird, und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplikation der gebundenen ccm Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl."

III. Bestimmung der Verseifungszahl.

1 g Siambenzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in eine Glasstöpselflasche, übergiesst mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und mit 50 ccm Benzin. Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert nach dem Verdünnen mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, ergiebt die Verseifungszahl.

IV. Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Ich bitte nun die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen in vorstehender Tabelle einzusehen.

Man ersieht aus dieser Aufstellung, dass eine ganz gute Siambenzoë, wie sie Nr. I „als Normalmuster" bezeichnet ist, fast aschefrei sein kann. Diese als Normalmuster bezeichnete Ware ist im Handel nicht erhältlich, sie stammt vielmehr vom Londoner Markt, von wo ich diese grosse, fast gänzlich weisse und ausnahmsweise schöne Thräne persönlich mitbrachte. Im allgemeinen zeigen alle Siamsorten gegenüber der Sumatra- und gar der Palembang-Benzoë grössere Reinheit, die sich besonders im Aschengehalt äussert. Weiterhin ist die Säurezahl bei der Siambenzoë immer etwas höher, die Ester- und Verseifungszahl innerhalb engerer Grenzen, als bei der Sumatrabenzoë. Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass die Annahme, alle Siambenzoësorten seien zimmtsäurefrei, nicht so ohne weiteres — so alt diese Ansicht auch ist — aufrecht zu

halten ist. Gerade das äusserst reine Normalmuster Nr. I gab mir deutliche Zimmtsäurereaktion!

Weiterhin sind Nr. 6 u. 7 als nicht ganz normal zu bezeichnen, da sie zu hohe Esterzahlen zeigen. Ebenso ist Nr. 17 als Pulver zu beanstanden, da es zu viel Asche und zu viel Unreinigkeiten enthält, wie auch die Säurezahl viel zu niedrig ist. Ebenso ist Nr. 18 als minderwertig zu bezeichnen. Da alle derartige Pulver meist aus Abfällen hergestellt werden, so sind diese Befunde nicht wunderbar, wohl aber ist eine solche Ware zu verwerfen, da das aus guter Benzoë hergestellte Pulver, besonders bei der relativ reinen Siambenzoë, sich in den Werten kaum vom Ausgangsmaterial unterscheiden soll.

Die Anforderungen, die man an eine Siambenzoë zu stellen berechtigt ist, müssen um so schärfer sein, da dieses Harz offizinell ist. Das D. A. III begnügt sich einfach mit einer Beschreibung, aus der nur die völlige Löslichkeit der Ware in Alkohol als wirklich massgebende Prüfung hervorgehoben werden kann. Auch müsste Benzoëpulver, das vielfach verunreinigt wird, zur Prüfung herangezogen werden.

Ich möchte für die Wertbestimmung der Siambenzoë folgende Punkte und Anforderungen als massgebend aufstellen:

I. Asche: 0,028—1,5 %.
II. Löslichkeit in Alkohol: soll bis auf geringe pflanzliche Rückstände löslich sein, im höchsten Fall sind 5 % Rückstand zulässig.
III. Säurezahl: 140—170
IV. Esterzahl: 50—75
V. Verzeifungszahl: 220—240
} **nach obiger Methode bestimmt.**

Ebenso wie bei der Sumatrabenzoë, so habe ich auch hier bei der Siambenzoë die Veränderungen festgestellt, welche die gewöhnlichen Verfälschungen der Benzoë: Colophonium, Dammar, Styrax und Terpentin auf die Normalzahlen hervorbringen.

Ich habe, um genau zu gehen, auch hier wiederum die zu der Herstellung der verfälschten Sorten verwendete Siambenzoë analysiert und ihre Werte an die Spitze gestellt. Das Nähere möge umstehende Tabelle erläutern.

Tabelle II.

Benzoë Siam	% Asche	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Zimmtsäure, freie	Zimmtsäure, gebundene
zu den Verfälschungen verwandte Benzoë	0,606	154,00 154,00	73,50 74,20	227,50 228,20	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
+ 5 % Colophonium	0,460	158,20 159,60	79,10 78,40	237,30 238,00	„	„
+ 10 % „	0,303	159,60 161,00	70,00 71,40	229,60 232,40	„	„
+ 20 % „	0,383	151,90 155,40	76,30 72,80	228,20 228,20	„	„
+ 5 % Dammar	0,190	145,60 147,00	89,60 88,90	235,20 235,90	„	„
+ 10 % „	0,471	137,20 144,20	76,30 70,00	213,50 214,20	„	„
+ 20 % „	0,360	137,90 138,60	67,90 68,60	205,80 207,20	„	„
+ 5 % Styrax	0,467	148,40 149,80	58,80 57,40	207,20 207,20	„	„
+ 10 % „	0,538	151,20 152,60	61,60 65,40	212,80 218,00	„	„
+ 20 % „	0,458	137,20 140,00	80,50 78,40	217,70 218,40	„	„
+ 5 % Terpentin	0,373	157,50 161,00	51,10 49,00	208,60 210,00	„	„
+ 10 % „	0,361	156,80 159,60	46,20 44,80	203,00 204,40	„	„
+ 20 % „	0,311	152,60 154,00	46,20 44,80	198,80 198,80	„	„

Man ersieht aus dieser Aufstellung, dass die Normalzahlen von Dammar, Styrax und Terpentin wohl beeinflusst werden. Dammar drückt die Säurezahl herab, Terpentin die Esterzahl und Verseifungszahl, Styrax drückt ebenfalls die Säurezahl herab, während Colophonium sich nur sehr schwer und nur dann zu erkennen giebt, wenn grössere Mengen zugesetzt sind. Schmelzpunkt und Löslichkeit in Alkohol werden ausserdem noch überall gute Anhaltspunkte geben. Es wäre bei einem so wichtigen Harz wünschenswert, wenn auch das D. A. III sich zu einer quantitativen Methode entschlösse und Säure- und Verseifungszahl bestimmen liesse.

Die in der Litteratur enthaltenen Zahlen über Siambenzoë sind — ebenso, wie bei der Sumatrabenzoë, nur von relativem Wert, da sie alles andere, nur nicht die Beschaffenheit der Droge selbst repräsentieren. Sie sind ausserdem zum Teil niedriger, als obige Zahlen, was vielleicht auf eine nur partielle Verseifung oder auf die bei Herstellung des Extraktes entstehenden Verluste zurückzuführen ist.

Copal. (Zansibar.)

(Kopal.)

Schon bei Dammar, Sandarak u. a. m. haben wir darauf hingewiesen, dass die Titration dieser Harze in alkoholischer Lösung deshalb unsicher ist und unzuverlässige Säurezahlen ergiebt, weil die Resinol-Harzsäuren nicht so leicht und so schnell durch das Alkali gebunden werden. Man verfährt hier besser durch Rücktitration nach der K. Dieterichschen Methode. Ähnlich liegen nun die Verhältnisse bei Copal (Zansibar). Auch hier geht die Titration, wenn man den Copal in Äther-Alkohol nach Kremel löst, nicht so rasch vor sich, dass zuverlässige Zahlen erhalten würden. Wir haben, direkt titriert, Säurezahlen von 15—20 erhalten. Kremel hat auf diese Art Säurezahlen zwischen 130—150 gefunden. Entweder muss hier ein Druckfehler vorliegen und 12—15 gemeint sein, oder aber es müssen diese abnorm hohen Zahlen in sonstigen Fehlern der Titrationsmethode gesucht werden. Wir haben nun Versuche hierüber angestellt und gefunden, dass der von Kremel benutzte Wasserzusatz schuld an den Differenzen war. Kremel lässt zur Lösung der Salze während der Titration Wasser zusetzen. Dieses ist jedoch völlig unangebracht, da die gebildete Harzseife sofort zersetzt wird. Titriert man nämlich bis zur Rotfärbung ohne Wasser und setzt nun Wasser zu, so wird die rote Farbe sofort entfärbt, ein Zeichen, dass durch das Wasser Zersetzung der gebildeten Harzseife eintritt und sekundäre Reaktionen hervorgerufen werden. Ebenso kann man, wenn man durch Zurücktitration verfährt, beobachten, dass Wasserzusatz die rote Farbe wieder zum Vorschein bringt, ein Zeichen, dass Alkali abgespalten wird. Bei den Verfahren mit und ohne Wasserzusatz ergeben sich Unterschiede, die bis 2 ccm Lauge betragen. Auf diese Weise erklären sich die viel zu hohen Kremelschen Zahlen. Das, was nach dem Kremelschen Verfahren zu wenig bei direkter Titration an Harzsäure gebunden wird, wird bei dem Wasserzusatz durch sekundäre Reaktionen als zuviel titriert.

Man muss also bei Copal zurücktitrieren und jeden Wasserzusatz vermeiden.

Wir verfahren analog der K. Dieterichschen Methode bei Dammar, Colophonium, Sandarak folgendermassen:

Säurezahl: 1 g fein zerriebenen Zansibar-Copal übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 25 ccm Benzin, 25 ccm Äther und mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert dann ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück.

Wir erhielten so Säurezahlen für Zansibar-Copal, die in der Mitte zwischen den zu hohen Kremelschen und den zu niedrigen — direkt titrierten — Werten lagen und zwar 60—65.

Colophonium.

(Kolophon.)

Die im Laufe des Jahres nach der K. Dieterichschen Methode untersuchten Colophoniumsorten ergaben durchweg normale Werte:

a) citrinum

1.	1,0756	Spez. Gew. b. 15°C.	169,40	Säurezahl
2.	1,0751	„	170,30	„
3.	1,0732	„	174,53	„
4.	1,0797	„	175,47	„
5.	1,0730	„	168,00	„
6.	1,0710	„	168,00	„
7.	1,0729	„	168,00	„
8.	1,0736	„	169,40	„
	1,071—1,0797		168,00—175,47	

Grenzzahlen.

b) rubrum

1.	1,0781	Spez. Gew. b. 15°C.	170,33	Säurezahl
2.	1,0749	„	169,87	„
3.	1,0765	„	171,27	„
4.	1,0788	„	171,27	„
5.	1,0798	„	178,73	„
6.	1,0797	„	179,20	„
7.	1,0774	„	183,40	„
8.	1,0772	„	183,40	„
9.	1,0786	„	177,80—179,20	„
10.	1,0832	„	168,00—169,40	„
11.	1,0743	„	168,00	„
12.	1,0755	„	168,00	„
13.	1,0783	„	172,20	„
14.	1.0792	„	172,20	„
15.	1,0776	„	172,20	„
16.	1,0769	„	173,60	„
	1,0743—1,0832		168,00—183,40	

Grenzzahlen.

Resina Dammar.

(Dammarharz.)

Wir konnten bisher Dammarsorten mit einer Säurezahl von 20—30, nach der K. Dieterichschen Methode ermittelt, als gut bezeichnen. Da die Bestimmung der Säurezahl höchstwahrscheinlich unmittelbar mit dem Gehalt des Dammars an alkohollöslichen Harzsäuren zusammenhängt, so dürfte nach unseren bisherigen Erfahrungen auch ein Dammar mit zu niedriger oder mit zu hoher Säurezahl nicht als völlig normal zu bezeichnen sein. Nr. 6 und Nr. 7 der Tabelle würden wir als schlecht, die übrigen als brauchbar bezeichnen. Es kommt selbstredend auch hier sehr darauf an, ein wirkliches Durchschnittsmuster zu gewinnen, da auch vorhandene Unreinigkeiten wie bei Nr. 3 und Nr. 9 bei nur einer Analyse anormale Zahlen und Trugschlüsse veranlassen können. Es empfiehlt sich also, mehrere Bestimmungen nebeneinander vorzunehmen und das Mittel zu berechnen.*) Die Asche darf 0,1% nicht überschreiten.

Nr.	% Asche	Säurezahl
1	0,00	18,20—21,00—21,00
2	0,00	26,60—28,00 32,20—32,20
3	0,00—0,10	16,80—18,20—19,60
4	0,10	18,20—19,60—19,60
5	0,00	12,60—14,00!
6	0,10	7,00—7,00!
7	0,00	5,60—5,60!
8	0,00	25,20—26,60
9	0,00	16,80—18,20
10	0,00	22,40—22,40
	0,00—0,10	16,80—32,20
	Grenzzahlen.	

*) Vergl. die Abhandlung am Ende dieser Abt.: Resumé und Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze, Gummiharze u. zwar Nr. XIII u. XIV.

Resina Pini cruda.

(Rohes Fichtenharz.)

Die Untersuchung dieses Harzes hat dem Vorjahr entsprechende Zahlen, die zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass bieten, gegeben.

Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	152,60	17,27	169,87
2	152,47	12,64	165,11
3	151,47	17,04	168,51
4	153,37	12,67	166,04
5	155,35	18,61	173,96
6	149,80	29,40	179,20
7	152,60	27,07	179,67
	149,80—155,35	12,64—29,40	165,11—179,67
	Grenzzahlen.		

Storax.

(Styrax.)

Dieses Harz ist mehrfach der Gegenstand zur Besprechung gewesen; so hat sich J. Moeller*) damit beschäftigt, ob der Styrax pathologisches oder physiologisches Produkt sei. Moeller fand ersteres; unserer Meinung nach sind überhaupt die Harze, die physiologische Produkte darstellen, sehr spärlich gesät. K. Dieterich hat schon in seiner Abhandlung über die chemischen Vorgänge bei der Gewinnung der Drogen**) darauf hingewiesen, dass die Harze eben dadurch, dass sie pathologisch entstehen, d. h dadurch, dass sie durch äussere, verändernde Manipulationen erhalten werden, nurmehr als sekundäre Produkte in unsere Hände kommen. Die pathologische Gewinnungsweise an Stelle der, wenn man so sagen darf: selbstthätig physiologischen dürfte schon deshalb immer mehr an Umfang gewinnen, weil die Ausbeute an Harz mehr und mehr gesteigert und der Baum auf diese Weise rationell ausgebeutet wird. Es dürften somit mit der Zeit die physiologisch erhaltenen Harze gänzlich verschwinden. Über die Reinigung von Styrax, resp. die Herstellung von Styrax liquidus depuratus D. A III. bringt Krüer***) einige Vorschläge, die an dieser Stelle nicht deshalb Erwähnung finden, weil sie eine Verbesserung bringen, sondern weil sie etwas verlangen, was im Interesse der Bestandteile des Styrax entschieden verworfen werden muss. Krüer will den Styrax auf offenem Feuer gekocht und entwässert, dann koliert und so gereinigt haben. Das Kochen eines Harzes, das, wie Styrax soviel flüchtige und leicht zersetzliche Bestandteile enthält, ist in Rücksicht auf seine Wirkungskraft keinesfalls zulässig. Wenn auch diese Methode bequem sein mag, lege artis kann sie gewiss nicht bezeichnet werden. Warum wollen wir ein so „sekundäres" Produkt wie Styrax, der sowie so schon verändert und etwas ganz anderes ist, als das Naturprodukt darstellt, noch mehr unnötigerweise verändern. Wenn wir auch die Vorschrift des D. A. III. zur

*) Apoth.-Ztg. 1897, S. 596.

**) Helfenberger Annalen 1896.

***) Pharm. Ztg. 1897, Nr. 103, S. 882.

Reinigung nicht als Ideal bezeichnen, so muss sie dennoch gerechterweise obiger Methode vorgezogen werden.

Wie schon in den vorigen Annalen erwähnt wurde, ist die augenblickliche Untersuchungsmethode von Styrax sehr mangelhaft; besonders sind alle Vorschläge, wie sie beispielsweise von Evers gemacht wurden, deshalb anfechtbar, weil immer wieder der Fehler begangen wird, statt der Naturware ein alkoholisches Extrakt zu verwenden. Wir verweisen hierüber auf die Abhandlung über Myrrha (S. 103) und auf die Leitsätze zur Untersuchung der Harze (S. 106 Nr. I.).

Wir beschränken uns infolgedessen vorläufig auf die Bestimmung des Wassers, der Asche, des in Alkohol löslichen und unlöslichen Anteils. Mit der Ausarbeitung einer neuen Methode sind wir beschäftigt und hoffen in nächster Zeit damit an die Öffentlichkeit treten zu können. Die bisher erhaltenen Zahlen finden sich in folgender Tabelle vereinigt:

Styrax liquidus	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% in Alkohol löslich	% in Alkohol unlöslich
depuratus . .	1	5,80	0,05	—	—
	2	6,80	0,00	—	—
	3	6,75	0,10	—	—
		5,8—6,80	0,05—0,10	—	—
		Grenzzahlen			
crudus colatus	1	34,75	0,00	—	—
	2	30,47	0,00	66,44	2.10
		30,47—34,75	—	66,44	2,10
		Grenzzahlen			
crudus . . .	1	25,10	0,00	71,17	2,13
	2	27,35	0,00	72,00	1,64
		25,10 - 27,35	—	71,17—72,00	1,64 - 2,13
		Grenzzahlen.			

Terebinthina

(gewöhnlicher und Lärchenterpentin).

Gewöhnlicher und Lärchenterpentin ist als Bestätigung schon vorhandener Resultate neuerdings wieder von Dietze*) untersucht worden. Derselbe fand für Lärchenterpentin als Resultate garantiert reiner Ware:

S. Z.	*70,21— 74,76*	*als Grenzwerte.*
E. Z.	*40,29— 52,65*	
V. Z.	*112,81—122,86*	

Hierbei sind blanke und trübe Lärchenterpentine zusammen zu verstehen.

Gewöhnlicher französischer Terpentin gab ihm folgende Werte:

S. Z.	*119,67—120,41*
E. Z.	*1,76— 3,05*
V. Z.	*121,43—123,46*

Es seien hier für französischen Terpentin die Werte, die E. Dieterich in seinem Dezennium der Helfenberger Annalen angiebt, daneben gestellt:

S. Z.	*104,72—140,93*
E. Z.	*2,8 — 9,8*
V. Z.	*108,99—149,33*

Weiterhin für Lärchenterpentin:

S. Z.	*64,00— 76,69*
E. Z.	*35,41— 35,94*
V. Z.	*108,27—132,63*

Man ersieht hieraus, dass die von Dietze erhaltenen Resultate durchaus nichts Neues bringen, sondern nur eine Bestätigung der E. Dieterichschen Zahlen — die einem übrigens weit grösseren Analysenmaterial entstammen — bilden.

In welcher Weise sich dann Lärchenterpentin und gewöhnlicher Terpentin durch Säure-, Ester- und Verseifungszahl unterscheiden lassen, hat K. Dieterich in den vorjährigen Annalen näher ausgeführt. Noch sei bemerkt, dass das E. Dieterichsche Dezennium, das von Dietze als Litteraturnachweis nicht herangezogen wurde, neben diesen Angaben über gewöhnliche und Lärchenterpentine noch eine grosse Anzahl anderer Terpentinsorten nebst ihren Eigenschaften und Untersuchungsresultaten beschreibt.

*) Südd. Ap.-Ztg. 1897, Nr. 44.

Endlich möchten wir auf die interessanten Resultate verweisen, welche die Bestimmung der Acetylzahlen und die Charakteristik der Acetylprodukte ergeben hat. (Vergl. am Eingang der Abt. Balsame, Harze und Gummiharze: Über die Acetylprodukte und Acetylzahlen einiger Harze.) Die zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass gebenden und die E. Dieterichschen Zahlen bestätigenden Werte bitten wir in folgender Tabelle einzusehen:

Terebinthina	Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
communis . . .	1	112,93	7,77	120,70
	2	115,13	6,30	121,43
	3	115,32	7,15	122,47
	4	114,84	4,29	119,13
	5	115,88	4,14	120,02
		112,93—115,88	4,14—7,77	119,13—122,47
		Grenzzahlen.		
veneta	1	68,53	50,50	119,03
	2	67,63	50,05	117,68
	3	68,25	54,94	123,19
	4	68,69	56,02	124,71
	5	68,63	51,47	120,10
	6	68,29	46,27	114,56
	7	68,46	51,99	120,45
	8	68,29	50,99	119,28
		67,63—68,69	46,27—56,02	114,56—124,71
		Grenzzahlen.		

Ausser diesen angeführten Harzen kammen noch weitere und zwar seltenere Harze zur Untersuchung. Über diese ist, da sie in die allgemeine Abteilung gehören, am Anfang dieser Abteilung B. „Harze“ in der Abhandlung: Über die Charakteristik seltenerer Harze eingehend berichtet worden.

Es betrifft folgende Körper: Chiclegummi, Guajakharz in Thränen, Socotra- und Palmen-Drachenblut und Xanthorrhoeaharze.

C. Gummiharze.

Myrrha.

Von Gummiharzen sind im Laufe des Jahres ausser Myrrha keine zur Untersuchung gekommen. Wir führen hier aber die Resultate an, welche uns die Untersuchung von Bisabol-Myrrha und von Herabol-Myrrha gab. Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die auch an dieser Stelle nochmals wiederholt werden soll, trotzdem sie schon in der Abhandlung: „Über die Charakteristik seltenerer Harze" gebracht wurde. Diese von K Dieterich ausgearbeitete Methode lautet folgendermassen:

1. Bestimmung der Säurezahl. *1 g der möglichst fein zerriebenen und einer grösseren Menge zerriebener Myrrha als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergiesst man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch eine Viertelstunde am Rückflusskühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit* $\frac{n}{2}$ *alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht* $\frac{n}{10}$-, *sondern* $\frac{n}{2}$- *Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt, als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm-Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl.*
2. Verseifungszahl. *Ein weiteres Durchschnittsmuster und zwar 1 g der Myrrha übergiesst man mit 30 ccm Wasser, lässt eine halbe Stunde stehen und fügt nun 30 ccm* $\frac{n}{2}$ *alkoholische Kalilauge hinzu. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Dampfbad am Rückflusskühler, lässt erkalten und titriert nach der Verdünnung mit Alkohol zurück, Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.*

3. Esterzahl *erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.*

Ausserdem muss noch der alkohollösliche Anteil durch Erschöpfen der Droge im Soxhlet mit starkem Alkohol festgestellt werden. Eine Hauptsache ist die exakte Herstellung des wirklichen Durchschnittsmusters; ich verfahre so, dass ich eine grössere Menge, soweit es das Muster erlaubt, Myrrha feinstens verreibe und von dieser Mischung das Durchschnittsmuster entnehme.

Die nach obiger Methode erhaltenen Werte werden schon in Rücksicht auf den verschiedenen Gehalt der Myrrha an ätherischen Substanzen ebenfalls gewissen Schwankungen unterworfen sein, sie entsprechen aber, besonders wenn man bemüht ist, ein wirkliches Durchschnittsmuster herzustellen, in allen Teilen der ursprünglichen Droge. Ich habe für Herabol- und Bisabol-Myrrha folgende Werte erhalten:

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	alkohollösl. Anteil
Bisabol-Myrrha	20,06	125,54	145,6	50%
Herabol-Myrrha	25,48	204,12	229,6	20%

Ein Vergleich mit den Zahlen, welche ich und Tucholka bei Untersuchung des Extraktes erhalten hatte, zeigt deutlich, dass es nur auf diesem ersteren Weg möglich ist, Unterschiede zwischen beiden Myrrha-Sorten festzustellen. Während beide Sorten fast dieselbe Säurezahl zeigen, sind sie in Ester- und Verseifungszahl deutlich unterschieden und zwar so, dass die Herabol-Handelsmarke eine bei weitem höhere Ester- und Verseifungszahl zeigt, als die Bisabol-Myrrha. Trotzdem die Herabol-Myrrha nur 20% alkohollösliche Anteile enthält, zeigt sie doch gegenüber der anderen Marke eine höhere Säure- und Esterzahl; ein Beweis, dass die wasserlöslichen, gummösen Teile, die man bei der alten Methode unberücksichtigt liess, fast einen grösseren Teil saurer und esterartiger Anteile aufweisen, als das alkoholische Extrakt. Neben obiger quantitaven Untersuchungsmethode kann die qualitative von Tucholka noch besonders empfohlen werden.

Am Ende dieser Abteilung seien alle Erfahrungen und Studien in folgender Arbeit zusammengefasst:

Resumé und allgemeine Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Im Verfolg meiner seit mehreren Jahren angestellten Studien über Untersuchungsmethoden der Balsame, Harze und Gummiharze haben sich Resultate ergeben, die zwar als noch nicht völlig abgeschlossen betrachtet werden dürfen, die aber doch die analytische Prüfung dieser Körper in andere, als bisher übliche Bahnen gelenkt haben. Vor allem habe ich das Bestreben gehabt, die qualitativen Reaktionen durch quantitative zu ersetzen und zu zeigen, dass nur letztere wirklich massgebende Schlüsse auf diese Körper zu ziehen gestatten; weiterhin habe ich — abgesehen von der Einzelmethode — im allgemeinen die bisher erhaltenen Werte als nur zum geringen Teil brauchbar erklärt, weil sie nicht aus dem Harz selbst, sondern aus einem, noch dazu veränderten Extrakt desselben gewonnen waren.

Da sich nun im Laufe der Jahre eine grosse Anzahl Veröffentlichungen über Balsame, Harze und Gummiharze angesammelt haben, so dürfte es vielleicht an der Zeit sein, über diese Arbeiten kurz ein Resumé zu bringen und alle hierbei gemachten Erfahrungen in Leitsätze, so wie sie für die Untersuchung dieser Körper zu berücksichtigen sind, zusammenzufassen; nicht vergessen seien hierbei die Nachteile, welche die alten und die Vorteile, welche die neueren Methoden mit sich bringen. Ich konnte im Laufe der Jahre folgende Harze etc. näher betreffs ihrer analytischen Prüfung studieren:

1. **Perubalsam,**
2. **Maracaïbo-Copaivabalsam,**
3. **Para-Copaivabalsam,**
4. **Myrrha,**
5. **Galbanum,**
6. **Ammoniacum,**
7. **Sumatra-, Palembang-, Penang-, Padang-Benzoë,**
8. **Siam-Benzoë,**
9. **Copal,**
10. **Dammar,**
11. **Socotra-Drachenblut,**
12. **Palmen-Drachenblut,**
13. **Colophonium,**
14. **Guajakharz,**
15. **Mastix,**
16. **Sandarak,**
17. **Asa foetida,**
18. **Weihrauch** u. a. m.

Es kann hier nicht der Platz sein, die Methoden, wie sie sich im Verfolg der Studien herausgebildet haben, hier zu wiederholen, ich verweise auf die Abteilung II. dieser Annalen, wo sich sub Balsame, Harze, Gummiharze die Methoden obiger Körper genau wiedergegeben finden mit den auf diesen Wegen erhaltenen Grenzwerten und zu stellenden Anforderungen.

Folgende Leitsätze möchte ich als Resumé obiger Studien für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze als beachtenswert aufstellen:

I. Es ist unter allen Umständen falsch, zur Analyse nur einen Teil des betreffenden Harzes oder Gummiharzes, — so z. B. den alkohollöslichen Anteil — zu verwenden. Es entstehen hierbei — wie sich bei Siam-Sumatra-Benzoë, Myrrha, Ammoniacum, Galbanum u. s. w. gezeigt hat — Verluste und Veränderungen, welche die Resultate beeinflussen und einen massgebenden Schluss auf die Rohdroge selbst nicht mehr gestatten. Fast alle Werte der Harzlitteratur sind bisher auf diesem Wege gewonnen und für einen massgebenden Schluss unbrauchbar.

II. Noch mehr zu verwerfen ist es, wenn zur Bestimmung der Zahlen nicht einmal wenigstens jene Menge Extrakt herangezogen wurde, die 1 g Rohdroge entsprach, sondern wenn 1 g Extrakt genommen wurde. Letzteres entspricht aber viel mehr als 1 g Rohdroge und ergiebt eine Zahl, die keineswegs der Definition „Säurezahl" nahe kommt.

III. Das vorherige Lösen in heissem Alkohol etc. ist — soweit dies durchführbar — zu vermeiden, da hierdurch speziell

bei solchen Körpern, die schwer oder nur teilweise löslich sind, Verluste an flüchtigen Substanzen auftreten.

IV. *Es sind darum alle Methoden, die durch Zurücktitration verfahren — gleichgültig, ob zur Bestimmung der Säure- oder Verseifungszahl — deshalb praktisch, weil sie die Lauge gleichzeitig als Bindungsmittel der Säure, als Verseifungsmittel und als Lösungsmittel benutzen.*

V. *Bei einer Anzahl von Harzen, meist esterfreien, hat sich gezeigt, dass trotz ihrer Löslichkeit in Alkohol, doch bei der direkten Titration die Bindung der Säure nicht quantitativ und sofort erfolgt. Es muss bei diesen Stoffen durch Zurücktitration verfahren und der Lauge Zeit zur Bindung der Harzsäuren gelassen werden. (Zu diesen Harzen zählen Copal, Dammar, Guajakharz, Sandarak, Mastix u. s. w.)*

VI. *Auch bei solchen Harzen, die sich direkt titrieren lassen (so bei Colophonium), hat die Zurücktitration zur Bestimmung der Säurezahl den Vorteil, dass man nicht erst zu lösen braucht, sondern die Lauge als Lösungsmittel mitbenutzt.*

VII. *Die bisherigen Verseifungsmethoden hatten zum Teil den Nachteil, dass sie entweder nur partielle Verseifungszahlen lieferten, oder dass sie schlecht zu titrierende, dunkelgefärbte Flüssigkeiten gaben, oder dass sie Zersetzungsprodukte, oder dass sie von vornherein schon deshalb unbrauchbare Zahlen gewinnen liessen, weil nicht die Naturware, sondern das Extrakt verwendet wurde (vergl. Nr. I).*

VIII. *Am besten hat sich bisher — selbstredend nur unter Verwendung des Naturproduktes — die kalte und fraktionierte Verseifungsmethode bewährt, und zwar vor allem deshalb, weil die Verseifungsflüssigkeiten heller gefärbt und besser titrierbar sind.*

Es hat sich gezeigt, dass viele Harze schon kalt durch alkoholische Lauge und Benzin, viele durch alkoholische und wässrige Lauge kalt verseift werden können. Erstere Art ist die „kalte“, letztere die „fraktionierte“ Verseifung; bei letzterer wird die Zahl, welche die alkoholische Lauge und Benzin allein ergiebt, die „Harzzahl“, das Resultat von alkoholischer und wässriger Lauge zusammen als „Verseifungszahl“ bezeichnet.

Es hat sich hierbei weiterhin ergeben, dass nach der einfachen kalten Methode fast alle Balsame und Harze, und nach der fraktionierten Methode fast alle Gummiharze, überhaupt solche Körper, die Gummi neben Harz enthalten (mit Ausnahme von Myrrha, Olibanum, Asa foetida) ohne Mitwirkung von Wärme innerhalb 24—48 Stunden verseifbar sind. Bei manchen Harzen hat sich weiterhin ergeben, dass auf diesem Wege nur die Säure gebunden wird, nicht aber eine Verseifung eintritt.

Es sind somit kalt verseifbar innerhalb 24—48 Stunden:

Perubalsam Copaivabalsam (Maracaïbo) „ (Para) „ (ostindicum) Benzoë (Siam) Benzoë (Sumatra) Benzoë (Palembang) Benzoë (Padang) Benzoë (Penang) Myrrha Styrax	durch alkoholische Lauge und Benzin allein.
Ammoniacum Galbanum Euphorbium Gutti Drachenblut (Socotra) Drachenblut (Sumatra) Lactucarium	durch fraktionierte Verseifung.

Unverseifbar innerhalb 24—48 Stunden weder auf die eine noch auf die andere Art sind:

Asa foetida Olibanum	wird nur Säure gebunden bei Verwendung von alkoholischer u. wässeriger Lauge.

Hierzu ist zu bemerken, dass das Benzin, trotzdem es meist nur teilweise löst, keinesfalls weggelassen werden darf.

IX. Bei allen Titrationen ist zur Vermeidung von Fehlern Säure- und Verseifungszahl nicht in einem Versuche, sondern in zwei getrennten Versuchen zu bestimmen.

X. Um möglichst ungefärbte, gut titrierbare Flüssigkeiten zu erhalten, darf man bei allen Balsamen, Harzen, Gummiharzen nicht — wie bei den Fetten und Ölen — von 3 g, sondern nur von 1 g Substanz ausgehen. Wenn auch bei 1 g die Titrationsfehler vergrössert werden, so wiegen sie doch jene Fehler nicht auf, die bei Titration zu dunkel gefärbter Flüssigkeiten auftreten.

XI. Die Verdünnung einer Flüssigkeit, sei sie eine Lösung oder eine Verseifungsflüssigkeit, darf nur in den seltensten Fällen mit Wasser, meist nur mit Alkohol vorgenommen werden; man verfahre hierbei genau nach der vorgeschriebenen Methode. Wasser bewirkt meist milchige Trübung und eine schlecht zu titrierende Flüssigkeit, oder aber es tritt eine Rückzersetzung der Harzseifen ein; aus diesem Grunde ist auch mit Recht für möglichst „wasserfreie" Pflaster zu plaidieren.

XII. Da der Umschlag bei Verwendung von $\frac{n}{2}$ Lauge, bedeutend rascher und damit schärfer eintritt, wie bei Verwendung von $\frac{n}{10}$ Lauge, und da hierbei trotz der inbegriffenen Titrationsfehler die unbestimmten Farbenzwischenstufen, die die Endreaktion zweifelhaft erscheinen lassen, nicht auftreten, so ist es stets praktischer, $\frac{n}{2}$ und nicht $\frac{n}{10}$ Lauge zu nehmen.

XIII. Da überall die Naturdroge zu verwenden ist und nicht ein Teil derselben, so ist eine Hauptbedingung, ein wirkliches Durchschnittsmuster zu gewinnen. Man erhält ein solches am besten dadurch, dass man mindestens 100 g der trocknen Droge so fein als möglich zerreibt und dieser grösseren Menge das Durchschnittsmuster entnimmt. Balsame sind stets vorher gut umzuschütteln, Harze, die wasserhaltig sind, wie Styrax, sind gut durcheinander zu rühren. Gummiharze, die sehr weich sind und sich schlecht zerreiben lassen, stellt man eventuell kalt oder direkt in eine Kältemischung und wiederholt das Zerreiben, bis ein wirkliches Durchschnittsmuster gewonnen wurde. Zur Entnahme

der grösseren zu zerreibenden Menge nimmt man, wenn grössere Posten vorliegen — beispielsweise ganze Kisten von Benzoë oder ganze Fässer von Styrax, oder ganze Ballen von Gummiharz — stets von mehreren Stellen Proben und nicht nur von einer Stelle.

XIV. *Es ist weiterhin selbstverständlich, dass zur Untersuchung nie „eine" Analyse massgebend sein kann, sondern dass zur Gewinnung eines Urteils stets von dem betreffenden Harz 2 Säure-, 2 Ester-, 2 Verseifungszahlen festzustellen und die Mittel als Resultate anzugeben sind.*

XV. *Alle Werte sind auf die wasserhaltige, unveränderte Rohdroge und nicht, wie bisher üblich, auf die bei 100° C. getrocknete Ware zu berechnen.*

XVI. *Die Bestimmung der Jodzahl hat nur geringen Wert, da sie erstens leicht zu unzutreffenden Zahlen Anlass giebt und zweitens ungenaue Zahlen infolge des sehr schwer und ungenau zu sehenden Umschlags erhalten lässt.*

XVII. *Da die Jodzahlen, die man bisher für einzelne Harze aufstellte, alle aus dem alkoholischen Anteil und nicht aus der Naturdroge erhalten waren, so ist auch diesen, ebenso wie den auf diese Art bestimmten Säure- und Verseifungszahlen, so gut wie kein Wert beizumessen; der Grund hierfür ist schon sub I erörtert.*

XVIII. *Solche Harze, die Säure- und Ester enthalten, können selbstredend nur Säure- und Verseifungszahlen, diejenigen, die nur Ester enthalten, nur Verseifungszahlen und endlich solche, die nur freie Harzsäuren enthalten, nur Säurezahlen liefern.*

Säurezahlen von Drachenblut, welches keine freie Säure enthält, sind ebenso ein Unding, wie Esterzahlen vom esterfreien Sandarak oder Copal oder Dammar u. s. w. Derartige in der Litteratur vorhandene Zahlen sind zu streichen.

XIX. *Alle quantitativen Methoden sind qualitativen vorzuziehen.*

XX. *Ebenso wie bei den Fetten, liefert, wie unsere Studien bisher zeigten, auch die Bestimmung der Acetylzahl Anhaltspunkte zur Beurteilung, und das um so mehr, als fast alle Harze Oxysäuren enthalten.*

XXI. Im allgemeinen lassen sich die Untersuchungsmethoden der Fette und Öle wohl auf die Balsame, Harze und Gummiharze übertragen, jedoch ist hierbei zu beachten, dass die Harze als Gemische und zwar als nicht immer homogene, durch die Gewinnungsarten und äussere Einflüsse oft beliebig veränderte Gemenge, nicht mit „einer" Methode beurteilt werden können, sondern dass die jeweilige Methode dem betreffenden Harz oder Balsam oder Gummiharz entsprechend angepasst werden muss. Schon eine geringe Abweichung von der genau gefassten Vorschrift bringt Veränderungen in den Resultaten hervor.

XXII. Von Indikatoren zur Titration der oft stark gefärbten Flüssigkeiten hat sich Phenolphtaleïn immer wieder am besten bewährt. Andere Indikatoren, wie Tropaeolin, Hämatoxylin, Lackmus, Resolsäure, Methylorange und Alkaliblau, mussten alle als nicht brauchbar verlassen werden.

XXIII. Die zur Verseifung verwendete alkoholische Kalilauge muss so hergestellt sein, dass sie möglichst hochprozentig an Alkohol ist; d. h. man verwendet 96 %igen Alkohol und filtriert von dem unlöslichen K_2CO_3 ab.

Die aus diesen Studien hervorgegangenen Methoden und nach diesen erhaltenen Werte bitte ich in ihrer genauen Fassung nebst den an das betreffende Harz zu stellenden Anforderungen in der Abt. II. dieses Jahrganges sub Balsame, Harze, Gummiharze einzusehen.

Schluss der Abt.: Balsame, Harze, Gummiharze.

Bleiverbindungen.

Cerussa.

(Bleiweiss.)

Nr.	% Glührückstand	% in HNO_3 unlöslich	Bemerkungen
1	86,18	0,90	Entspricht dem D. A. III

Lithargyrum.

(Bleiglätte.)

Nr.	% Glühverlust	% in Essigsäure unlöslich	Bemerkungen
1	0,39	0,20	Entsprechen alle den Anforderungen des D. A. III.
2	0,44	0,28	
3	0,56	0,18	
4	0,45	0,34	
5	0,67	0,40	
6	0,25	0,66	
7	0,31	0,62	
8	0,35	0,26	
9	0,63	0,88	
10	0,49	0,26	
11	0,33	0,33	
12	0,42	0,53	
13	0,23	0,25	
14	0,30	0,40	
15	0,56	0,50	
16	0,38	0,58	
17	0,38	0,52	
18	0,30	0,58	
19	0,40	0,48	
20	0,28	0,52	
21	0,40	0,42	
22	0,25	0,50	
23	0,20	0,40	
24	0,24	0,90	
25	0,28	0,54	
	0,20—0,67	0,18 - 0,90	
		Grenzzahlen.	

Die bei den Bleiverbindungen erhaltenen Zahlen geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass, da sie alle normal sind.

Catechu.

(Katechu.)

Im Verfolg der K. Dieterichschen Arbeit über Gambir-Catechu, wie sie sich in den vorjährigen Annalen S. 131 findet, haben wir das Gambir-Fluorescin näher untersucht und die Resultate in folgender Arbeit niedergelegt:

Über Gambir-Fluorescin und Gambir-Catechu-Rot.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Vortrag, gehalten vom Verfasser in der Maisitzung der Deutschen pharm. Gesellschaft in Berlin 1897.

Ich habe vor nicht allzulanger Zeit in der pharmazeutischen Centralhalle 1896 Nr. 52 und gleichfalls in den Helfenberger Annalen 1896 S. 131 eine neue Reaktion des Gambir-Catechu mitgeteilt, welche speziell für das Gambir, nicht aber für das Pegu-Catechu charakteristisch ist. Wenn ich damals in der Hauptsache darauf ausging, die sehr charakteristische Fluorescenzerscheinung des Gambir zu seiner Identifizierung, speziell im Deutschen Arzneibuch, zu verwenden, so sind meine weiteren Studien über diesen Körper darauf gerichtet gewesen, die fluorescierende Substanz zu isolieren und ihre Entstehung zu erforschen: dieser Körper findet sich nämlich im Gambir nicht frei, sondern nur in Doppelverbindung und wird erst bei der Einwirkung von Alkalien u. s. w. abgespalten. Da dieser interessante Körper sowohl in ätherischer, als alkoholischer, als petrolätherischer, überhaupt in allen Lösungsmitteln, welche ihn lösen, fluoresciert und zwar intensiv grün, so habe ich diesem Körper den Namen „Fluorescin“ und speziell „Gambir-Fluorescin“ gegeben, da er nur im Gambir-Catechu vorkommt.

Zur Darstellung des Gambir-Fluorescins verfuhr ich folgendermassen:

5 Kilo fein gepulverten Gambir befeuchtete ich mit Wasser und versetzte den Brei in einer grossen Weithalsflasche mit ungefähr 20% offizineller Natronlauge. Diese dunkelbraune, alkalische Masse schüttelte ich nun wiederholte Male mit Petrolbenzin aus, eine Manipulation, die aus dem Grunde sehr langwierig war und Monate in Anspruch nahm,

weil das Benzin aus der dicken Flüssigkeit trotz Wasserzusatz und Alkoholzusatz nicht leicht wieder getrennt werden konnte. Schliesslich half ich mir dadurch, dass ich die Flaschen mit dem emulsionsartigen Gemisch bei 50° im Trockenschrank stehen liess. Durch diese Erwärmung konnte alles Benzin getrennt und abgehoben werden. Ich setzte das Ausschütteln so lange fort, bis das Benzin keine Fluorescenz mehr zeigte. An Stelle von Benzin verwendet man besser und praktischer Äther, wenn man nur das Gambir-Fluorescin allein gewinnen will. Das Benzin lässt neben dem Gambir-Fluorescin noch zwei neue Körper, einen ölartigen und einen wachsartigen mit gewinnen, die ich zum Schluss zu besprechen gedenke. Die ganz intensiv grün fluorescierende Benzinflüssigkeit engte ich vorsichtig ein und reinigte das Gambir-Fluorescin, dem nach allen meinen Erfahrungen basischer Charakter zukommen musste, dadurch, dass ich es an Schwefelsäure band; ich verfuhr dabei so, dass ich die konzentrierte Benzinlösung wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausschüttelte und die schwefelsaure Gambir-Flourescin-Lösung mit Alkali zersetzte und wiederum ausschüttelte, diesmal mit Äther. Während das mit der sauren Flüssigkeit restierende Benzin später weiter auf obenerwähnte, neue Körper verarbeitet wurde, suchte ich das Gambir-Fluorescin direkt aus der ätherischen Lösung durch Eindampfen in Substanz zu gewinnen. Leider zeigte dasselbe schon beim Eindampfen, also beim Erhitzen und bei der Berührung mit Luft eine so grosse Veränderlichkeit, dass ich als Endresultat nicht mehr Gambir-Fluorescin, sondern einen völlig veränderten und nicht mehr fluorescierenden Körper erhielt. Wie leicht das Gambir-Fluorescin sich verändert — selbst in ätherischer Lösung — geht weiterhin daraus hervor, dass die Lösung schon beim Stehen an der Luft, ohne Erwärmung an Fluorescenz verliert und allmählich rot wird. Als Trockenrückstand sämtlicher Lösungen erhielt ich ein rotes Pulver, welches völlig andere Eigenschaften zeigte, als das Gambir-Fluorescin, ganz abgesehen vom Fehlen der Fluorescenz. Da das erhaltene amorphe rote Harz durch Oxydation entstanden war und im allgemeinen den Charakter von einem Phlobaphen zeigte, so stand ich nicht an, dasselbe als „Gambir-Catechurot“ zu bezeichnen; über dieses soll weiter unten ausführlich berichtet werden. Das Gambir-Fluorescin ist also nur in Lösung und auch dann nur in beschränktem Maße haltbar. Die frische alkoholische Lösung des Gambir-Fluorescins, — erhalten durch Ausschütteln des alkalischen Gambirextraktes mit Äther, Versetzen mit Alkohol und Verdunsten des Äthers durch vorsichtiges Erwärmen — zeigt stark grüne Fluorescenz im auffallenden Licht und ist im durchfallenden Licht gelb gefärbt. Ausser in Alkohol ist das Gambir-Fluorescin auch in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzin, Petroleum, Essigäther und zwar mit starker Fluorescenz löslich. In Säuren ist es gleichfalls löslich, jedoch zeigt die Doppelverbindung keine Fluorescenzerscheinung. Unlöslich ist es in Kalilauge, Natronlauge, Alkalicarbonat, Ammoniak und Wasser. Das Gambir-Fluorescin zeigt in alkoholischer Lösung basischen Charakter, d. h. es wird von

Säuren gebunden und durch Alkali wieder ausgefällt. Das Gambir-Fluorescin ist stickstofffrei und geht leicht durch Oxydation in einen harzartigen, von mir Gambir-Catechurot genannten Körper über. Es ist mir auf keine Weise geglückt, das Gambir-Fluorescin anders, als in Lösung zu erhalten. Das erhaltene Trockenpräparat stellt stets, — je nach Umständen — ein Gemisch von noch unoxydiertem Gambir-Fluorescin, seinen Oxydationsstufen und von harzigem, amorphen Gambir-Catechurot dar.

Krystallisationsversuche mit der frisch bereiteten Gambir-Fluorescin-Lösung in Petroläther ergaben insofern ein Resultat, als beim Einstellen dieser konzentrierten Lösung in eine Kältemischung weisse kleine Nädelchen ausschieden. Getrocknet zeigten dieselben völlig rote Farbe und liessen unter dem Mikroskop nur noch teilweise krystallinische Struktur erkennen. Das Gambir-Fluorescin scheint nach diesen Versuchen wohl zu krystallisieren, aber schon kurz nach der krystallinischen Ausscheidung zu verharzen und in das amorphe, harzige Gambir-Catechurot überzugehen.

Ehe ich nun zur Charakteristik des Oxydationsproduktes vom Gambir-Fluorescin, dem Gambir-Catechurot, übergehe, muss ich vor allem vier grundlegende Fragen erörtern:

I. Aus welchem Körper des Gambir-Catechu wird durch das Alkali das Gambir-Fluorescin abgespalten?

II. Ist das Gambir-Fluorescin als Spaltungsprodukt, also als Produkt der Verseifung zu betrachten, oder entsteht es auf dem Wege der Oxydation durch das verwendete KaOH?

III. Liegt eine glykosidartige Verbindung vor?

IV. Kann man aus den Eigenschaften des Gambir-Fluorescin, überhaupt aus seinem Vorhandensein im Gambir weitere Schlüsse auf das Gambir-Catechu selbst ziehen?

Zur Frage I. Um diese Frage zu entscheiden, war es vor allem nötig, das Gambir-Catechu zu analysieren und in seine verschiedenen Bestandteile zu trennen und mit jedem einzelnen die Fluorescenzreaktion anzustellen. Ich zog zu diesem Zweck je 500 g Gambir-Catechu mit Alkohol allein, Alkohol und Wasser, Alkohol, Wasser und Alkali, Benzin allein, Benzin und Alkali, Wasser allein, Wasser und Alkali, Wasser und Säure u. s w. aus und konnte konstatieren, dass nur der wässerige Auszug und zwar sowohl der auf heissem Wege, also durch Ausziehen mit kochendem Wasser hergestellte, wie der mit kaltem Wasser die Fluorenscenzerscheinung nach Zusatz von Alkali und Benzin oder Äther gab. Bekanntlich kann man dem Gambir-Catechu durch kaltes Wasser die Catechugerbsäure und durch heisses Wasser die letztere und Catechin zusammen entziehen. Ich verfuhr nun so, dass ich das Gambir auskochte, erkalten liess und abfiltrierte, und so einerseits das Catechin, andererseits die Catechugerbsäure, letztere gelöst im Filtrat, erhielt. Das Catechin reinigte ich durch wiederholte Krystallisation und befreite es gänzlich von Catechugerbsäure. Nicht quantitativ gelingt die Entfernung des Catechins aus dem Filtrat der Catechugerbsäure. Es zeigte

sich nun, dass beim Behandeln sowohl des Catechins, als der Catechugerbsäure mit Alkali und Ausschütteln mit Äther das Gambir-Fluorescin erhalten wurde. In keinem Falle konnte ich dasselbe ohne Alkali erhalten; es geht daraus hervor, dass es nicht frei im Gambir vorkommt, sondern entweder an Catechin oder Catechugerbsäure oder beide zusammengebunden ist. Ich komme somit

zu Frage II. Ist das Gambir-Fluorescin Verseifungs- oder Oxydationsprodukt? Ich habe schon oben gesagt, dass dieser Körper nur erhalten wird, wenn man Alkali zum Catechin oder zur Catechugerbsäure hinzufügt und dann ausschüttelt. Der erste Gedanke, welcher sich aufdrängt, ist der, dass hier ein alkaloidartiger Körper, der aus seiner esterartigen Verbindung durch Hydrolyse abgespalten wird, vorliegt. Es trifft diese Vermutung aber deshalb nicht zu, weil das Gambir-Fluorescin stickstofffrei ist und somit Alkaloidcharakter nicht hat; ausserdem pflegen alkaloidartige Körper beständiger zu sein und nicht zu verharzen. Meine weiteren Versuche gingen nun darauf aus, zu konstatieren, ob die Kalilauge nur oxydierend oder ob sie hydrolisierend wirkte, und ob das Gambir-Fluorescin aus dem Catechin oder der Catechugerbsäure durch Abbau und Einführung einer OH-Gruppe entstanden sei oder nur durch einfache Verseifung. In letzterem Falle wäre eine esterartige Doppelverbindung von Gambir-Fluorescin mit dem Catechin und der Catechugerbsäure anzunehmen. Alle meine Versuche sprechen für letztere Annahme. Die erstere Hypothese ist deshalb unhaltbar, weil der Körper nicht nur durch Einwirkung von Kali- und Natronlauge entsteht, sondern auch durch Ammoniak und sogar Kaliumcarbonat und Natriumcarbonat, sowie Ammoniumcarbonat. Ausserdem verliefen alle Versuche, das Catechin oder die Catechugerbsäure durch Oxydationsmittel — es wurde Chromsäuregemisch, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. versucht — in Gambir-Fluorescin überzuführen, negativ. Es können also Alkalien und Alkalicarbonate nur eine Hydrolyse bewirkt haben, und muss somit sowohl das Catechin als auch die Catechugerbsäure als in einer esterartigen Doppelverbindung mit Gambir-Fluorescin im Gambir-Catechu vorgebildet angenommen werden.

Der Vorgang bei der Gewinnung des Gambir-Fluorescin ist demnach eine einfache Verseifung, welche ganz derjenigen der Fette entspricht. Ebenso wie bei letzterer die Lauge fettsaure Salze und freies Glycerin mit Alkoholcharakter bildet, so bewirkt beim Gambir Lauge, überhaupt Alkalien und Alkalicarbonate die Bildung von catechinsauren und catechugerbsauren Salzen einerseits und Gambir-Fluorescin mit Alkoholcharakter andererseits. Nachdem sich eine grosse Anzahl esterartiger Verbindungen in der Pflanzenwelt als sogenannte Glykoside = Zuckerester erwiesen haben, musste mir als

Frage III noch zu entscheiden übrig bleiben: Ist die Catechin-Fluorescin- oder Catechugerbsäure-Fluorescinverbindung ein gewöhnlicher Ester oder liegt ein Glykosid vor. Zur Entscheidung dieser

Frage versuchte ich zuvörderst die Doppelverbindung mit Säuren zu zerlegen und eventuell eine Zuckerart nachzuweisen. Weder gelang die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, noch konnte ich irgend welche Substanzen nachweisen, welche Fehlingsche Lösung reduzierten und auf eine Zuckerart hätten schliessen lassen. Ich glaube deshalb, dass das Gambir-Fluorescin in einer einfachen Doppelverbindung von Catechin und Catechugerbsäure in Gambir-Catechu vorkommt, und dass diese esterartige Verbindung sehr leicht durch Alkalien: Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak und ebenso leicht durch Alkalicarbonate: Kalicarbonat und Natroncarbonat verseift wird. Es resultiert dann als Säure das Catechin, resp. sein Oxydationsprodukt: die Catechugerbsäure und als alkoholischer Bestandteil des Esters das Gambir-Fluorescin. Ebenso wie die Doppelverbindung des Catechins leicht in diejenige der Catechugerbsäure durch Oxydation übergeht, ebenso geht das freie Gambir-Fluorescin leicht in Gambir-Catechurot durch Sauerstoffaufnahme über. Schliesslich bleibt noch als

Frage IV zu erörtern übrig, ob sich aus diesen Resultaten Schlüsse auf das Gambir-Catechu und Pegu-Catechu ziehen lassen. Das Vorkommen des Gambir-Fluorescin im Gambir und das Fehlen dieses Körpers in Pegu-Catechu lassen in erster Linie darauf schliessen, dass zwischen beiden Catechuarten weit grössere Unterschiede bestehen, als man bisher annahm und als es die Lehrbücher angeben. Vor allem ist zwischen dem Catechin des Gambir und demjenigen des Pegu-Catechu ein grosser Unterschied. Schon Gautier*) hielt letzteres vom Gambir-Catechin für verschieden und sprach das Gambir-Catechin als ein Gemenge von 3 krystallisierbaren Substanzen an.

Das im Pegu-Catechu bisher gefundene Catechurot wurde von Etti**) als mit Catechugerbsäure identisch bezeichnet. Das Catechurot wurde bisher nur im Pegu-Catechu gefunden und von Tschirch (Pflanzenanatomie S. 127) als Phlobaphen, d. h. Oxydationsprodukt der Catechugerbsäure aufgefasst. Das von mir aus Gambir-Catechu erhaltene und Gambir-Catechurot genannte Oxydationsprodukt ist völlig verschieden vom Catechurot des Pegu-Catechu, trotzdem es auch ein Oxydationsprodukt einer Doppelverbindung von Gerbsäure darstellt. Der Hauptunterschied zwischen Pegu-Catechurot und Gambir-Catechurot besteht darin, dass letzteres nicht als solches, sondern nur als sekundäres Produkt der Hydrolyse erhalten wird, während ersteres als solches im Pegu-Catechu vorkommt. Quercetin vermochte ich im Gambir-Catechu nicht nachzuweisen.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch die genaue Charakteristik des Gambir-Catechurot, wie ich es vorher durch Eindampfen und Oxydation der Gambir-Fluorescinlösung erhalten hatte, gegeben. Das nach öfterem Auflösen und Wiedereindampfen völlig amorph erhaltene Gambir-Catechu-

*) Jahresbericht der Chemie 1878, S. 954.
**) Flückiger, Pharmacognosie S. 231.

rot stellt ein rotbraunes, etwas narkotisch riechendes, harziges Pulver dar. Beim Reiben wird dasselbe so stark elektrisch, dass man nicht im stande ist, dasselbe mit einem Eisenspatel oder Kartenblatt zusammenzukratzen. Auf Wasser schwimmt das Gambir-Catechurot und schmilzt bei 130—131° C. Aus 5 kg Gambir erhielt ich nur ca. 1 g Gambir-Catechurot. Vom Gambir-Fluorescin ist es dadurch unterschieden, dass es in Äther fast unlöslich geworden ist und in keinem Lösungsmittel mehr Fluorescenz zeigte. Den lediglich basischen Charakter hat das Produkt verloren, denn es fällt nach dem Lösen in Säuren mit Alkali nicht mehr aus, sondern kann auch durch Kochen mit Alkalien gelöst werden Es verhält sich dann wie ein Harz. Schwefelsäure löst das harzige Produkt mit blutroter Farbe. Eisenchlorid giebt eine sehr charakteristische, länger bestehende Grünfärbung; Natronlauge eine intensiv blutrote Färbung. Neutralisiert man die schwach sauer reagierende (vgl. Säurezahl weiter unten) alkoholische Lösung mit alkoholischer Lauge, so tritt genau beim Neutralisationspunkt eine intensiv dunkelblaugrüne, an Curcumatinktur erinnernde Fluorescenz auf. Auf Zusatz von mehr Alkali oder beim Erwärmen verschwindet die sehr charakteristische, vom Gambir-Fluorescin übrigens völlig verschiedene Fluorescenz gänzlich.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Gambir-Catechurots sind folgende:

Wasser kalt	unlöslich.
Wasser heiss	unlöslich.
Äther	sehr schwer und nur teilweise löslich.
Alkohol	leicht löslich.
Chloroform	schwer, nur teilweise löslich.
Petroläther	löslich.
Benzin	löslich.
Essigäther	teilweise löslich.
Schwefelsäure	lösl. blutrot mit H_2O ausfallend.
Salpetersäure	löslich gelb.
Salzsäure	löslich.
Natronlauge	kalt trübe löslich, heiss völlig löslich, mit Säure nur wenig ausfallend.

Vergleicht man mit dieser Tabelle die Löslichkeit des Gambir-Fluorescin, so sieht man, dass mit der Oxydation und Umwandlung in Gambir-Catechurot auch eine grosse Veränderung in der Löslichkeit vor sich gegangen ist.

Gegen Metallsalze und Reagentien zeigt die alkoholische Gambir-Catechurotlösung folgendes Verhalten:

Ferricyankali	Fällung.
Ferrocyankali	Fällung.
Salpetersaurer Baryt	keine Fällung.
Kalkwasser	keine Fällung.
Bleiacetat	Fällung.
Bleisubacetat	Fällung.
Pikrinsäure	keine Fällung.
Gerbsäure	keine Fällung.
Phosphormolybdänsäure	Trübung.
Sublimat	Fällung.
Eisenchlorid	nur intensive Grünfärbung.
Ferrosulfat	dunkelgraubraune Fällung.
Silbernitrat	Fällung.

Interessant ist, dass das Gambir-Catechurot mit Gerbsäure keine Fällung, wenigstens keine unlösliche Verbindung mehr giebt, trotzdem das noch unoxydierte Ausgangsprodukt: das Gambir-Fluorescin mit der Catechugerbsäure in Doppelverbindung vorhanden ist.

Um nun zu untersuchen, ob der alkoholische Körper, das Gambir-Fluorescin, völlig verharzt war und das erhaltene rote und amorphe Gambir-Catechurot nur noch Harzcharakter hatte, Hydroxylgruppen aber nicht mehr aufwies, bestimmte ich einerseits Säure-, Ester- und Verseifungszahl, andererseits acetylierte ich etwas vom Harzpulver und prüfte, ob überhaupt der Acetylrest eingetreten war. Die Acetylierung nahm ich so vor, dass ich das Gambir-Catechurot mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat eine Stunde am Rückflusskühler kochte und dann das dunkelbraune Reaktionsprodukt in Wasser eingoss. Ich wusch nun so lange aus, als noch das Wasser sauer reagierte, trocknete und verseifte dann. Das Acetylprodukt zeigte keinerlei Fluorescenzerscheinung, auch nicht beim Neutralisieren mit Kalilauge. Ich verseifte weiterhin das Acetylprodukt, dampfte zur Trockne ein und erhitzte den Rückstand im Reagensrohr mit arseniger Säure, um die Essigsäure durch die Kakodylreaktion nachzuweisen. Eine weitere Probe wurde mit Phosphorsäure sauer gemacht und abdestilliert und das Destillationswasser auf seine Reaktion geprüft. In beiden Fällen konnte ich Essigsäure nachweisen. Es war somit erwiesen, dass im Gambir-Catechurot noch Hydroxylgruppen vorhanden sind. Aus diesem Nachweis von OH-Gruppen ist man berechtigt zu folgern, dass erstens dem Gambir-Fluorescin mehrere Hydroxylgruppen zukommen und dass zweitens bei der Oxydation nur ein Teil der OH-Gruppen verändert und in Carboxylgruppen übergeführt wird, während eine oder mehrere Hydroxylgruppen unverändert bleiben. Dass thatsächlich ein Teil der OH-Gruppen in COOH-Gruppen übergegangen waren, konnte ich daran konstatieren, dass das Gambir-Catechurot freie Säure enthielt und neben dieser auch Ester in demselben vorhanden waren. Ich konnte nämlich sowohl Säure als Verseifungszahl nach der üblichen Methode bestimmen. Ich erhielt als Säurezahl 95,20 und als Esterzahl 30. Mit der Oxydation des Gambir-

Fluorescin ist also sein ausgesprochener basischer Charakter völlig in den eines Harzes mit Säure und Ester übergegangen, während sein Alkoholcharakter teilweise noch in Form von vorhandenen OH-Gruppen erhalten blieb. Man kann sich den Vorgang so denken, dass bei der Verharzung ein Teil der Hydroxylgruppen durch Sauerstoffaufnahme in Carboxylgruppen übergeht und diese Säuren mit dem noch unoxydierten Alkohol sich zuerst esterifizieren, und dann schliesslich gänzlich verharzen. Weitere Untersuchungen über das Gambir-Fluorescin und Gambir-Catechurot waren mir aus Mangel an Material unmöglich gemacht; erhielt ich doch als Resultat mehrmonatlicher Arbeit aus 5 kg Gambir nur 1 g Ausbeute!

Zum Schluss seien noch zwei neue Körper aus dem Gambir-Catechu beschrieben, welche ich als Nebenprodukte bei der Gewinnung des Gambir-Fluorescin erhielt, und welche als solche im Gambir vorkommen.

Das von der Schwefelsäureausschüttlung restierende Benzin gab auf Zusatz von absolutem Alkohol einen hellen flockigen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet, einen plastischen, wachsartigen Körper darstellte. Derselbe schmolz leicht und war in Äther und Benzin und Chloroform löslich, unlöslich in Alkohol. Das alkoholische Filtrat ergab eingedampft ein dunkel — fast blaugrünes chlorophylhaltiges fettes Öl. Dasselbe giebt auf Papier Fettflecke, ist in Benzin und heissem, absolutem Alkohol löslich. Die Farbe dieses fetten Öles ist, so wie es im Gambir vorkommt, nicht blaugrün, sondern hellgrün. Wohl aber wird diese sehr charakteristische dunkelblaugrüne Farbe dann hervorgerufen, wenn man die Benzinlösung des Öles mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt und eindampft. Zieht man das Gambir direkt mit Benzin aus, ohne also die Flüssigkeit mit Säure zu schütteln, wie es oben zur Reinigung des Gambir-Fluorescins geschah, so erhält man nach dem Ausfällen des Wachses und Eindampfen des Filtrats ein hellgrünes Öl, welches allmählich erstarrt und fettartig fest wird.

Sowohl das fette Öl, wie das Wachs, speziell letzteres, kommen in so geringen Mengen im Gambir vor, dass mir eine eingehende Untersuchung der beiden Körper nicht möglich war.

Nur sei noch erwähnt, dass das fette Öl eine Säurezahl von 14,89, eine Esterzahl von 43,33 und eine Verseifungszahl von 58,22 zeigte. Als Jodzahl erhielt ich so niedrige Zahlen, dass ich ungesättigte Säuren der Ölsäurereihe als nicht vorhanden annehmen darf.

Es kommen nach meinen Untersuchungen somit im Gambir-Catechu ausser dem Catechin, Catechugerbsäure, Gummi, Pflanzenreste und anorganischen Bestandteilen 3 neue Körper vor und zwar das Gambir-Fluorescin in Doppelverbindung mit dem Catechin und der Catechugerbsäure und ein fettes Öl und Wachs. Das Gambir-Catechurot ist sekundäres und zwar Oxydationsprodukt des Gambir-Fluorescins und nicht als solches im Gambir vorgebildet.

Colla piscium.

(Hausenblase.)

Es kamen in diesem Jahre eine grosse Anzahl Muster der Hausenblase zur Untersuchung.

Es haben sich, wie die mit ! bezeichneten Marken ersehen lassen, mehrere Posten als schlecht erwiesen. Nr. 1 ist eine asiatische Hausenblase, die, trotzdem sie normalen Wassergehalt und sehr geringen unlöslichen Rückstand zeigte, nicht brauchbar war, da sie zu geringe Klebkraft hatte Nr. 1, 2, 13, 15, 19 mussten beanstandet werden.

Die anderen normalen Ergebnisse bitten wir in folgender Tabelle einzusehen.

Nr.	% Feuchtigkeit	% in Wasser unlöslicher Rückstand
1	16,82	6,94—8,72*)
2	16,04	40,37 !
3	16,00	16,28—16,94
4	15,36	17,78
5	14,31	17,89
6	14,74	24,58—24,81
7	15,62	24,05—26,72
8	—	21,17
9	18,90	27,48—27,85
10	19,94	28,10—28,49
11	17,54	27,23—28,95
12	17,12	23,38
13	19,23	28,11—30,04 !
14	16,88	23,80
15	16,74	12,92—14,84
16	19,22	41,29—42,77 !
17	17,24	17,65—18,43

*) Asiatische Blase. Klebkraft gering. Sehr dünn.

Nr.	% Feuchtigkeit	% in Wasser unlöslicher Rückstand
18	21,29	20,65—22,13
19	18,96	31,43—33,68 ! !
20	23,05	22,03—22,97
21	21,14	15,10—15,76
22	20,46	17,93—19,72
23	19,78	12,35—14,81
24	17,88	20,27—20,51
25	17,88	23,20
26	17,70	23,60—23,61
	14,31—23,05	12,35—28,95

Grenzzahlen.

Fette und Öle nebst Fettsäuren und Olsäuren.

In dieser allgemeinen Abteilung der Fette und Öle sei zuerst eine Arbeit veröffentlicht, die zwar noch nicht völlig abgeschlossen ist, die aber infolge ihres stattlichen Zahlenmaterials wohl als Ergänzung und teilweise Bestätigung der Arbeiten von R. Henriques gelten darf.

Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Im Anschluss an die Versuche über die kalte Verseifungsmethode bei Wachs habe ich bei der Analyse der im Laufe des Jahres im hiesigen Laboratorium zur Untersuchung kommenden Fette und Öle auch neben der heissen Verseifung stets die kalte ausführen lassen. Nachdem R. Henriques gefunden hatte, dass auch Fette und Öle — unter bestimmten Bedingungen kalt verseifbar seien — so musste, falls die Methode sich für die Praxis bewähren sollte, allenthalben zwischen den Zahlen der heissen und kalten Methode eine volle Übereinstimmung erhalten werden. Es ist im Laufe der Zeit — wie die Tabellen zeigen werden — eine stattliche Anzahl von Vergleichsanalysen zusammengekommen sodass auf Grund dieses reichlichen Zahlenmaterials wohl heute schon ein Urteil über die kalte Verseifung, resp. ihre Verwendbarkeit in der Analyse der Fette und Öle gefällt werden kann. Freilich ist es noch nicht an der Zeit, die heisse Methode dort, wo wirkliche Übereinstimmung der Zahlen zwischen beiden Verfahren konstatiert werden konnte, definitiv zu verlassen und zwar deshalb nicht, weil ich bisher nur „reine“ Fette und Öle untersuchte. In wie weit die kalte Verseifung bei verfälschten Fetten und Ölen etc. zum Nachweis von fremden Zusätzen brauchbar ist,

müssen erst noch weitere Studien ergeben. Ich hoffe, in den nächsten Annalen darüber ebenso ausführlich wie heute über die reinen Körper berichten zu können. Es liegt klar auf der Hand, dass der Nachweis von Verfälschungen vermittelst der kalten Methode dann unmöglich oder unsicher sein wird, wenn solche Körper dem Reinprodukt zugesetzt wurden, die selbst schwer verseifbar sind oder durch die kalte Methode garnicht oder nur teilweise verseift werden.

Ich gestatte mir die Resultate der untersuchten Fette einzeln zu besprechen und die heisse und kalte Methode, resp. die damit erhaltenen Werte nebeneinander zu setzen. Ob die Zahlen beider Methoden übereinstimmen oder nicht, lässt sich am besten aus den aus zahlreichen Analysen gewonnenen Grenzwerten ersehen. Ich bemerke noch, dass die Grenzwerte bei beiden Methoden auch dann als übereinstimmend bezeichnet wurden, wenn sich nur kleine, in Titrationsfehlern zu suchende Abweichungen von 2 oder 3 Einheiten ergeben hatten.

I. Hammeltalg.

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	198,94	20.	197,99	1.	201,11	22.	197,50
2.	200,13	21.	204,09	2.	201,24	23.	197,13
3.	198,75	22.	203,76	3.	201,03	24.	197,39
4.	197,82	23.	197,47	4	201,70	25.	198,26
5.	198,63	24.	197,74	5.	200,13	26.	197,62
6.	198,76	25.	200,13	6.	200,25	27.	198,50
7.	198,08	26.	200,06	7.	193,23	28.	198,45
8.	197,75	27.	198,20	8.	193,71	29.	197,87
9.	203,08	28.	198,96	9.	199,54	30.	198,08
10.	203,25	29.	200,33	10.	199,67	31.	193,88
11.	197,48	30.	200,76	11.	193,83	32.	193,12
12.	197,62	31.	196,22	12.	194,56	33.	191,53
13.	204,53	32.	195,95	13.	199,01	34.	189,97
14.	203,68	33.	195,85	14.	198,99	35.	197,87

heiss.				kalt.			
15.	201,25	34.	195,90	15.	198,61	36.	199,27
16.	201,76	35.	203,47	16.	198,74	37.	198,33
17.	201,38	36.	204,40	17.	198,06	38.	196,93
18.	200,13	37.	202,07	18.	198,59	39.	196,47—197,87
19.	196,60	38.	202,07	19.	197,10	40.	199,27—199,73
				20.	197,27	41.	195,07—195,07
				21.	197,30	42.	197,40—197,87
	195,85—204,90				191,53—201,70		
	Grenzzahlen.				Grenzzahlen.		

Bei der guten Übereinstimmung der Grenzzahlen ist man wohl berechtigt, bei dem reinen Produkt die heisse Verseifung durch die kalte Methode zu ersetzen.

II. **Schweineschmalz** (selbst ausgelassen).

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	197,68	21.	196,97	1.	193,53	21.	191,92
2.	—	22.	197,75	2.	193,98	22.	192,76
3.	195,90	23.	198,81	3.	192,96	23.	192,37
4.	196,49	24.	198,81	4.	193,37	24.	192,85
5.	196,22	25.	—	5.	193,10	25.	198,74
6.	197,16	26	—	6.	193,45	26.	198,84
7.	196,82	27.	198,54	7.	191,34	27.	192,53
8.	198,47	28.	198,61	8.	192,95	28.	192,94
9.	198,63	29.	198,94	9.	196,79	29.	199,01
10	199,80	30.	200,07	10.	197,28	30.	199,87
11.	197,90	31.	198,35	11.	197,87	31.	199,28
12.	198,35	32.	198,43	12.	198,10	32.	199,68
13	197,00	33.	195,18	13.	197,76	33.	195,30
14	195,85	34.	195,52	14.	196,35	34.	195,90
15.	196,25	35.	193,20	15.	197,33	35.	194,90
16.	197,16	36	193,20	16.	197,72	36	195,60
17.	—	37.	192,70	17.	198,04	37.	193,50
18.	—	38.	193,20	18	196,61	38.	193,60
19.	—	39.	197,22	19.	196,07	39.	198,95
20	—	40.	197,58	20.	196,49	40.	199,93
	192,70—200,07				191,34—199,93		
	Grenzzahlen.				Grenzzahlen.		

Auch hier muss eine vollständige Übereinstimmung der mit beiden Methoden erhaltenen Zahlen konstatiert werden.

III. **Schweineschmalz** (amerikanisch).

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	—	12.	198,10	1.	195,07	12.	193,30
2.	—	13.	196,61	2.	195,07	13.	196,21
3.	—	14.	196,91	3.	198,33	14.	196,46
4.	—	15.	196,66	4.	199,73	15.	195,95
5.	—	16.	197,02	5.	197,40	16.	196,13
6.	—	17.	196,35	6.	197,87	17.	195,05
7.	—	18.	197,04	7.	194,13	18.	196,05
8.	—	19,	196,00	8	194,13	19.	194,62
9.	197,40	20.	196,27	9.	193,00	20.	194,84
10.	196,00	21.	196,41	10.	192,60	21.	196,12
11.	198,00			11.	193,30		
	196,00 – 198,10				192,60—199,73		
	Grenzzahlen.				Grenzzahlen.		

Auch hier muss wiederum völlige Übereinstimmung der Grenzzahlen konstatiert werden.

IV. **Presstalg** (aus Rindstalg).

Verseifungszahl:

heiss.		kalt.	
1.	203,00	1.	199,73
2.	203,47	2.	200,67
3.	199,73	3.	195,53
4.	198,80	4.	195,07
5.	202,07	5.	197,87
6.	201,60	6	197,87
	198,80 203,47		195,07 – 200,67
	Grenzzahlen.		Grenzzahlen.

Auch hier ergiebt sich eine gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Grenzzahlen.

V. Cacaobutter.

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	196,67	11.	195,07	1.	195,49	11.	194,60
2.	197,42	12.	195,07	2.	195,37	12.	194,13
3.	198,55	13.	196,47	3.	195,62	13.	190,87
4.	197,70	14.	196,00	4.	195,72	14.	191,33
5.	197,41	15.	202,67	5.	195,43	15.	198,33
6.	197,51	16.	201,11	6.	194,65	16.	197,87
7.	195,07	17.	194,13	7.	194,60	17.	190,40
8.	195,07	18.	194,13	8	194,60	18.	189,93
9.	195,07	19.	200,67	9.	195,07	19.	196,91
10.	195,53	20.	201,60	10.	195,07	20.	196,91
	195,07—202,67 Grenzzahlen.				189,93—198,33 Grenzzahlen.		

Bei der Cacaobutter scheinen die Zahlen der kalten Verseifung, wenn auch nicht erheblich, so doch etwas niedriger zu liegen.

VI. Olivenöl (Bari).

Verseifungszahlen:

heiss.		kalt.	
1.	192,07	1.	189,18
2.	192,24	2.	189,77
3.	195,79	3.	187,85
4.	196,09	4.	188,48
	192,07—196,09 Grenzzahlen.		187,85—189,77 Grenzzahlen.

Bei dieser guten Sorte von Olivenöl bleiben die Zahlen der kalten Verseifung allerdings erheblich hinter denen der heissen zurück.

VII. **Olivenöl** (Baumöl).

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	190,05	11.	197,37	1.	186,63	11.	192,16
2.	190,93	12.	197,51	2.	187,46	12.	193,44
3.	189,25	13.	192,54	3.	186,11	13.	192,43
4.	191,35	14.	192 19	4.	187,78	14.	192,40
5.	191,16	15.	194,86	5.	187,93	15.	192,04
6.	191,18	16.	195,25	6.	187,62	16.	192,95
7.	195,60	17.	195,73	7.	192,63	17.	193,79
8.	197,35	18.	192,73	8.	192,63	18.	192,07
9.	196,55	19.	193,27	9.	194,24	19.	191,42
10.	196,17			10.	194,11		
	189,25—197,51				186,11—194,24		
	Grenzzahlen.				Grenzzahlen.		

Dieses gewöhnliche Olivenöl zeigt gegenüber der obigen besseren Sorte eine ziemlich genaue Übereinstimmung.

VIII. **Ricinusöl.**

Verseifungszahlen:

heiss.		kalt.	
1.	184,29	1.	176,51
2.	183,82	2.	177,63
3.	185,84	3.	184,20
4.	185,44	4.	184,42
	183,82—185,84		176,51—184,42
	Grenzzahlen.		Grenzzahlen.

Auch hier ist nur eine teilweise Übereinstimmung zu konstatieren. Man sieht an diesem Öl am besten, wie „einzelne" Analysen zu dem voreiligen Schluss führen können, dass beide Methoden dieselben Resultate ergäben. Nr. 1 u. 2 hingegen zeigen, dass die Resultate auch ganz entgegengesetzt ausfallen können.

IX. Leberthran.

Verseifungszahlen:

heiss.		kalt.	
1.	186,18	1.	187,59
2.	185,25	2.	184,86
3.	187,72	3.	188,15
	185,25 - 187,72		184,86—188,15
	Grenzzahlen.		Grenzzahlen.

Hier hat sich, was für weitere Analysen allerdings noch nicht mit aller Sicherheit behauptet werden darf, bei diesen wenigen Versuchen vollständige Übereinstimmung ergeben.

X. Gelbe Roh-Ölsäure.

Verseifungszahlen:

heiss.				kalt.			
1.	191,88	15.	201,18	1.	190,33	15.	198,54
2.	189,86	16.	207,06 !	2.	189,82	16.	207,20 !
3.	189,25	17.	207,63 !	3.	189,29	17.	206,72 !
4.	200,06	18.	206,85 !	4.	196,94	18.	205,38 !
5.	202,84	19.	206,39 !	5.	195,95	19.	204,44 !
6.	209,97 !	20.	206,34 !	6.	201,28	20	205,48 !
7.	210,28 !	21.	207,01 !	7.	208,33 !	21.	205,39 !
8.	203,07 !	22.	204,53 !	8.	201,69	22.	203,93 !
9.	206,03 !	23.	204,78 !	9.	202,37	23.	204,43 !
10.	205,10 !	24.	206,80 !	10.	197,84	24.	204,01 !
11.	205,06 !	25.	207,53 !	11.	197,88	25.	204,65 !
12.	203,72 !	26.	208,98 !	12.	198,88	26.	203,39 !
13.	203,68 !	27.	210,00 !	13.	199,08	27.	204,40 !
14.	201,45			14.	198,42		
	189,25—202,84				189,29—202,37		
	Grenzzahlen.				Grenzzahlen.		

Auch hier muss eine annähernde Übereinstimmung bei den normalen Ölsäuren konstatiert werden. Die mit ! versehenen Nummern waren anormal.

XI. Weisse Roh-Ölsäure.

Verseifungszahlen.

heiss.				kalt.			
1.	200,36	7.	196,03	1.	192,33	7.	195,99
2.	193,77	8.	196,12	2.	196,41	8.	196,33
3.	195,39	9.	203,44	3.	196,17	9.	198,68
4.	195,59	10.	203,61	4.	196,56	10.	198,65
5.	195,15	11.	200,62	5.	197,14	11.	200,90
6.	195,81	12.	200,78	6.	197,01	12.	200,31
	193,77—203,61 Grenzzahlen.				192,33—200,90 Grenzzahlen.		

Auch hier kann dasselbe gesagt werden, wie bei der gelben Ölsäure des Handels.

XII. Rohe Stearinsäure.

Verseifungszahlen:

heiss.		kalt.	
1.	213,27	1.	210,47
2.	212,80	2.	210,00
3.	214,66	3.	211,87
4.	215,13	4.	213,26
	212,80—215,13 Grenzzahlen.		210,00—213,26 Grenzzahlen.

Auch hier stimmen die Werte annähernd zwischen beiden Methoden.

XIII. Muskatbutter.

Verseifungszahlen:

heiss.		kalt.	
1.	174,34	1.	173,13
2.	174,94	2.	173,91
3.	178,93	3.	172,15
4.	180,25	4.	172,34
	174,34—180,25 Grenzzahlen.		172,15—173,91 Grenzzahlen.

Hier bleiben die Zahlen der kalten Methode erheblich hinter der heissen Verseifung zurück; es liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Kakaobutter.

XIV. **Harzöl.**

Verseifungszahlen:

heiss	kalt.
1. 2,33	1. 5,60!
2. 2,33	2. 4,67!
3. 10,73	3. 7,00!
4. 11,20	4 6,53!
5. 12,90	5. 2,30!
6. 12,30	6. 2,70!
2,33—12,90	2,70—5,60!
Grenzzahlen.	Grenzzahlen.

Nach diesen Resultaten ist Harzöl keinesfalls kalt verseifbar.

Fasse ich die Ergebnisse dieser Versuche zusammen, so ist folgendes daraus zu schliessen:

I. Fast vollständige Übereinstimmung zwischen den Werten der kalten und heissen Verseifungsmethode erhält man bei:

1. Schweineschmalz (selbstausgelassen)
2. Schweineschmalz (amerikanisch)
3. Presstalg
4. Hammeltalg
5. gewöhnlichem Baumöl
6. Leberthran
7. Roher gelber Ölsäure
8. Roher weisser „
9. Stearinsäure (rohe).

II. Nicht vollständige Übereinstimmung, wenn auch nur verhältnismässig geringe Unterschiede ergeben sich zwischen den Zahlen der heissen und kalten Verseifungsmethode bei:

1. Kakaobutter
2. Muskatbutter

3. Olivenöl (Bari)
4. Ricinusöl.

III. Ganz unverseifbar auf kaltem Wege ist
1. Harzöl.

Henriques hat von den oben sub II, 1—4 angeführten Körpern bei Olivenöl und Ricinusöl in den von ihm angestellten Einzelversuch völlige Übereinstimmung erhalten.*) Auch ich habe bei Olivenöl (Bari) in Analyse 1 fast ganz stimmende und bei Olivenöl (Baumöl) in einzelnen Fällen (vgl. Analyse Nr. 1 u. 2, 9 u. 10) eine annähernde Übereinstimmung mit Differenzen, die in Rücksicht auf Titrationsfehler ausser Acht gelassen werden können, erhalten. Ebenso ist es bei Ricinusöl. Leider sind aber diese Einzelfälle nicht berechtigt, als Norm zu gelten. Sowie man mehrere Sorten desselben Öles untersucht und ein hieraus hervorgehendes Zahlenmaterial sammelt, muss man zu dem Schlusse kommen, dass eine durchaus vollständige Gleichheit in den Resultaten beider Methoden mit Ausnahme weniger Fälle keinesfalls konstatiert werden kann.

Die in Nr. I, 1—8 angeführten Körper sind von Henriques auf kaltem Wege — soviel aus der Veröffentlichung hervorgeht — nicht untersucht worden. Gerade diese Körper haben mir gute Resultate nach dem Henriquesschen Verfahren geliefert. Vielleicht dehnt der Autor des kalten Verfahrens seine weiter anzustellenden Versuche über Olivenöl und Ricinusöl auch auf die sub I, 1—8 genannten Körper aus.

Ich gedenke diese Versuche fortzusetzen und hoffe dann auch verfälschte Fette und Öle untersuchen zu können. Erst dann wird sich über die kalte Methode bei Fetten und Ölen ein definitives Urteil auf Grund eines unbedingt hierzu nötigen grossen Zahlenmaterials und der damit verbundenen Erfahrung fällen lassen.

*) Zeitschrift für angew. Chemie, 1895, Heft 24

Weiche Talgsorten in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten.

Von EUGEN DIETERICH.

Wiederholt ist die Behauptung aufgetaucht, dass weiche Talgsorten des Handels eine höhere Jodzahl als 42 lieferten. Bei den grossen Massen selbstausgelassenen Talges konnte hier die Frage nicht entschieden werden, da dabei naturgemäss nur harter Talg in bester Qualität in Frage kam. Um nun wenigstens einen Versuch zur Feststellung zu machen, ob die weiche Konsistenz des Talges durch Abpressen der harten Teile, oder durch Zusetzen von Pflanzenölen oder durch irgendwelche andere Veränderungen entstanden sei, liessen wir uns von verschiedenen Importeuren aus Amerika, England und Deutschland weiche Talgsorten zur Untersuchung liefern. Wir erhielten 9 Proben und zwar deshalb so wenige, weil verschiedene Importeure erklärt hatten, die Einführung von weichen Talgsorten nach Deutschland lohne nicht mehr. Wir verfuhren bei der Untersuchung derart, dass wir nicht nur den gelieferten Talg, sondern auch die daraus hergestellten Fettsäuren benutzten. Bei Talg nahmen wir als Molekulargewicht zur Prozent-Berechnung der Fettsäuren die Durchschnittszahl von 270 an. Die einzelnen Prüfungen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich. Die Probe mit Salpetersäure, die nach Welmans und die nach Carlinfanti wurden zur Ergänzung und zwar nur mit Glyceriden, nicht aber mit den daraus hergestellten Fettsäuren vorgenommen, weil derartige Farbenreaktionen bei den Fettsäuren nicht eintreten.

Aus nachstehender Tabelle muss vor allen Dingen festgestellt werden, dass nur die Probe 6 als reiner Talg angesprochen werden kann, dass dagegen alle anderen Nummern zufolge ihres Verhältnisses gegen das Welmanssche Reagenz, teilweise auch gegen Salpetersäure auf Zusatz von Baumwollsamenöl, bez. Arachisöl

schliessen lassen. Bei den Nummern 1, 2 und 7 finden die zu hohen Jodzahlen, welche die bisher von uns angenommene Grenzzahl von 42 überschreiten, darin ihre Erklärung, dass sie nicht als reine Talgsorten angesprochen werden können. Bei Nr. 4 ist ausserdem noch der hohe Gehalt an reiner Fettsäure interessant, besonders deshalb, weil diese Probe aus dem Grade des ranzigen Geruches einen so hohen Gehalt von sauren Ausscheidungen nicht erkennen liess und eher zur Vermutung eines absichtlichen Zusatzes von flüssigen oder weichen Fettsäuren, die als Abfallprodukte bei der Stearinfabrikation sehr niedrig im Preise stehen, veranlassten. Die schon erwähnte Nr. 6 hat als reiner Talg, wie zu erwarten, normale Zahlen ergeben Hiernach scheint es allerdings, dass vorläufig 42 als höchste Jodzahl für reinen Talg auch in Zukunft wird gelten dürfen. Wir werden die Angelegenheit im Auge behalten und bei weiterem Vorkommen von weichen Talgsorten unsere Untersuchungen wiederholen.

Nr.	Untersuchungsobjekt	Schmelzpunkt °C.	Erstarrungspunkt nach Finkener °C.	Spez. Gew. bei 90 °C.	Jodzahlen n. Hübl	Jodzahlen n. Hübl-Waller.
1.	Rindstalg, australisch .	43,5	32,5	0,891	47,41 47,86	46,24 46,60
	Fettsäuren daraus . .	42,5—43,0	41,5	0,872	47,54 48,01	46,04 46,07
2.	Rindstalg, australisch .	43,5	35,5	0,894	46,56 46,61	44,74 44,81
	Fettsäuren daraus . .	42,5—43,0	41,0	0,871	43,19 44,60	43,45 43,59
3.	Hammeltalg, australisch	46,5—47,0	41,0	0,893	41,60 42,21	40,19 40,48
	Fettsäuren daraus . .	46,5	44,5	0,872	42,25 42,35	41,12 41,59
4.	Rindstalg, amerikanisch	41,0	33,0	0,891	45,86 46,00	44,59 45,18
	Fettsäuren daraus . .	42,5	42,0	0,872	46,52 46,77	46,96 47,48
5.	Rindstalg, australisch .	45,5—46,0	38,5	0,893	39,89 40,00	38,25 39,30
	Fettsäuren daraus . .	44,5	42,0	0,870	39,65 41,06	41,82 42,13
6.	Rindstalg, australisch .	44,5	37,5	0,894	41,51 41,70	41,59 42,29
	Fettsäuren daraus . .	43,5—44,0	43,0	0,871	42,78 43,34	43,56 43,72
7.	Rindstalg, australisch .	42,0	34,0	0,892	45,36 45,79	45,05 45,46
	Fettsäuren daraus . .	42,5	40,0	0,873	43,57 44,11	45,45 45,94
8.	Rindstalg, australisch .	45,5	38,0	0,893	39,45 39,57	39,01 39,10
	Fettsäuren daraus . .	44,5	42,5	0,871	39,14 39,94	39,78 40,58
9	Rindstalg, australisch .	45,0	40,25	0,894	42,48 42,53	41,74 41,81
	Fettsäuren daraus . .	43,5—44,0	42,5	0,872	42,72 43,54	41,43 41,98

Säurezahl = % freie Fettsäuren (270 Mol.-Gew.)	Refraktometerzahl bei 50° C.	Salpetersäureprobe auf austrocknende Öle	Probe auf Baumwollsamenöl nach Welmans	Probe auf Sesamöl nach Carlinfanti
10,08 = 4,86 %	40,2	Negativ	starke Grünfärbung	Negativ
—	27,2	—	—	—
6,89 = 3,32 %	40,5	Negativ	schwache Grünfärbung	Negativ
—	28,2	—	—	—
5,43 = 2,62 %	40,2	schwache Bräunung	sehr starke Grünfärbung	Negativ
—	28,2	—	—	—
36,23 = 17,47 %	39,7	schwache Bräunung	Negativ	Negativ
—	28,3	—	—	—
1,18 = 0,57 %	40,5	Negativ	starke Grünfärbung	Negativ
—	27,5	—	—	—
2,18 = 1,05 %	41,3	Negativ	Negativ	Negativ
—	27,1	—	—	—
2,07 = 1,00 %	41,5	Negativ	starke Grünfärbung	Negativ
—	29,0	—	—	—
9,30 = 4,48 %	39,5	sehr schwache Bräunung	schwache Grünfärbung	Negativ
—	28,0	—	—	—
2,91 = 1,40 %	40,0	sehr schwache Bräunung	starke Grünfärbung	Negativ
—	26,6	—	—	—

Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen.

Von EUGEN DIETERICH.

Bei den Studien über Ranzigwerden der tierischen Fette ist bis jetzt ausser acht gelassen worden, dass die tiefgehendsten Veränderungen vor dem Ausschmelzen eintreten Wenn das Fett aus einem Tier, ob Rind, Schaf oder Schwein, entnommen ist, so muss es in einem kühlen Raum breit gelegt und auf diese Weise abgekühlt werden. Geschieht dies nicht oder bleibt es gar in dicker Schicht liegen, so tritt Selbsterhitzung ein, die eine Farbenveränderung und damit die Entwicklung von Verwesungsgerüchen im Gefolg hat. Schmilzt man solch' veränderte Rohfette jetzt erst aus, so zeigen die Schmelzprodukte insofern ein von normalen Fetten abweichendes Verhalten, als sie, abgesehen von Geruch und Farbe, eine veränderte Konsistenz zeigen und sich in einen flüssigen und festeren, meist körnigen Teil trennen.

Wir stellten uns zur Aufgabe, die Einwirkung der Fermentationen in ihren verschiedenen Stadien festzustellen, um vielleicht auch auf diese Weise für die Verschiedenheit gleichartiger Fette Erklärungen und Anhaltspunkte zu finden. Wir gingen vom Rindstalg und Schweinefett, im letzteren Fall ausser vom Schmer auch vom Speck desselben Tieres aus und schmolzen, um vor allem Normalwerte für unsere Fälle zu erhalten, Teile der dem frischgeschlachteten Tier eben entnommenen Fette sofort aus, während wir andere Teile derselben Rohfette in zwei Gruppen teilten und diese in einzelnen Nummern

a. in gewöhnlicher Zimmertemperatur (15—17° C) je 1 und 2 Wochen,

b. bei 30—35° C. je 1 und 2 Wochen

liegen liessen, um dann erst zum Ausschmelzen zu schreiten.

Wir verfuhren bei der Untersuchung derart, dass wir sowohl die Glyceride, als auch die daraus hergestellten Fettsäuren in Betracht zogen. Die Art der Untersuchung geht aus den nachfolgenden Tabellen hervor:

Tabelle I.

Schweinefett aus Schmer.	Säure-zahl	% freie Fettsäure (Durchschnitts-Mol.-Gew. 270)	Jodzahlen nach Hübl	Jodzahlen nach Hübl-Waller	Schmelz-punkt 0 C.	Er-starrungs-punkt n. Finkener 0 C.	Refrakto-meterzahl bei 50 0 C.	Spez. Gew. bei 90 0 C.	Oberfläche beim Erstarren (Wulstprobe nach Soltsien)	Reichert-Meisslsche Zahl	Erstarrungs-probe im weiten Probier-Cylinder nach Utescher
Schweinefett aus frischem Schmer ausgeschmolzen . . .	0,420	0,202	50,67 50,81	50,52 51,06	42,0—42,5	36,0	43,1	0,894	sehr stark wellig	7,87	Alle Proben gaben eine trichterförmige Vertiefung.
Fettsäuren daraus	—	—	*48,26* *48,39*	*46,50* *47,88*	*44,0—44,5*	*42,0*	*31,0*	*0,876*	—		
aus demselben Schmer ausgeschmolzen nach 8 tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15—17 0 C.)	4,032	1,944	49,59 50,24	48,70 48,87	41,5—42,0	36,0	42,7	0,894	hoher erhabener Rand Mitte tief	—	
Fettsäuren daraus	—	—	*46,59* *46,82*	*45,26* *45,62*	*45,0*	*43,0*	*31,5*	*0,874*	—		
aus demselben Schmer ausgeschmolzen nach 14 tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15—17 0 C.)	7,784	3,753	50,67 51,07	49,78 51,29	41,5—42,0	37,0	42,5	0,894	hoher erhabener Rand Mitte tief	7,74	
Fettsäuren daraus	—	—	*52,95* *53,72*	*51,12* *52,16*	*44,5—45,0*	*42,0*	*28,5*	*0,874*	—		
aus demselben Schmer ausgeschmolzen nach 8 tägigem Liegen in 30—35 0 C. . . .	4,648	2,241	53,07 53,33	52,96 53,26	42,0	38,0	42,5	0,894	nur wenig wellig	10,37	
Fettsäuren daraus	—	—	*48,48* *50,31*	*49,81* *50,31*	*44,5—45,0*	*42,5*	*29,0*	*0,875*	—		
aus demselben Schmer ausgeschmolzen nach 14 tägigem Liegen in 30—35 0 C . . .	6,30	3,038	51,83 52,06	51,99 52,87	41,0—41,5	36,0	43,8	0,894	fast glatt (!)	8,84	
Fettsäuren daraus	—	—	*53,51* *54,32*	*55,32* *55,38*	*43,0—43,5*	*41,5*	*29,0*	*0,874*	—		

Tabelle II.

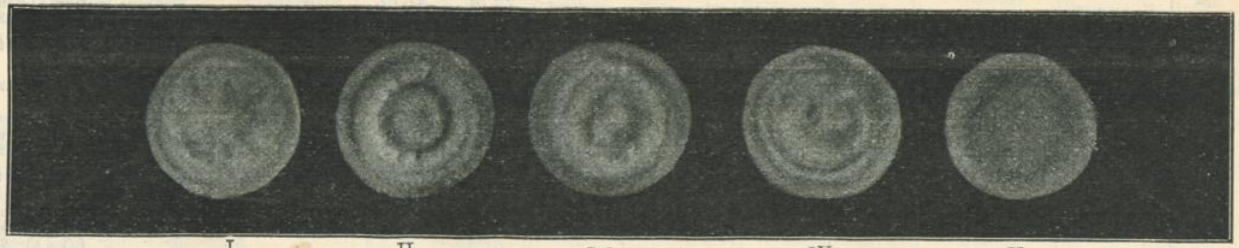
Schweinefett aus Speck	Säure-zahl	% freie Fettsäure (Durchschnitts-Mol.-Gew. 270)	Jodzahlen nach Hübl	Jodzahlen nach Hübl-Waller	Schmelzpunkt ° C.	Erstarrungspunkt n. Finkener ° C.	Refraktometerzahl bei 50° C.	Spez. Gew. bei 90° C.	Oberfläche beim Erstarren, (Wulstprobe nach Soltsien)	Reichert-Meisslsche Zahl	Erstarrungsprobe im weiten Probier-Cylinder nach Utescher
Schweinefett aus Speck frisch ausgeschmolzen	0,924	0,445	56,39 56,60	57,04 57,40	38,0—38,5	31,0	43,5	0,894	sehr stark wellig	—	Alle Proben gaben eine trichterförmige Vertiefung.
Fettsäuren daraus	—	—	*53,43* *54,72*	*54,35* *54,78*	*40,0—40,5*	*38,0*	*31,2*	*0,874*	—		
aus demselben Speck ausgeschmolzen nach 8 tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15—17° C.)	6,272	3,024	54,57 55,56	55,70 57,06	39,0—39,5	32,0	43,2	0,894	hoher erhabener Rand Mitte tief	—	
Fettsäuren daraus	—	—	*56,26* *56,53*	*55,97* *57,83*	*40,5—41,0*	*36,0*	*30,5*	*0,872*	—		
aus demselben Speck ausgeschmolzen nach 14 tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15—17° C.)	8,372	4,036	54,20 55,68	55,29 55,37	37,0	30,0	43,3	0,894	hoher erhabener Rand Mitte tief	—	
Fettsäuren daraus	—	—	*48,97* *49,01*	*48,39* *49,44*	*41,5—42,0*	*39,0*	*30,7*	*0,872*	—		
aus demselben Speck ausgeschmolzen nach 8 tägigem Liegen in 30—35° C.	6,832	3,294	54,52 55,15	53,32 54,37	38,0—38,5	30,5	43,30	0,895	wenig wellig	—	
Fettsäuren daraus	—	—	*57,59* *57,60*	*56,06* *56,84*	*41,0—41,5*	*40,0*	*30,5*	*0,875*	—		
aus demselben Speck ausgeschmolzen nach 14 tägigem Liegen in 30—35° C.	10,976	5,292	54,77 55,32	54,59 54,66	38,5—39,0	31,0	42,4	0,894	fast glatt (!)	—	
Fettsäuren daraus	—	—	*50,96* *51,33*	*51,37* *51,87*	*40,5—41,0*	*38,0*	*31,0*	*0,875*	—		

Tabelle III.

Rindstalg (Nierentalg	Säure-zahl	% freie Fettsäure (Durchschnitts-Mol.-Gew. 270)	Jodzahlen nach Hübl	Jodzahlen nach Hübl-Waller	Schmelzpunkt °C.	Erstarrungspunkt n. Finkener °C.	Refraktometerzahl bei 50° C.	Spez. Gew. bei 90° C.	Oberfläche beim Erstarren, (Wulstprobe nach Soltsien)	Reichert-Meisslsche Zahl	Erstarrungsprobe im weiten Probier-Cylinder nach Utescher
Rindstalg, frisch ausgeschmolzen	0,784	0,378	44,37 44,78	43,39 43,74	44,0—44,5	38,0	43,3	0,894	glatt	10,53	Alle Proben gaben eine trichterförmige Vertiefung.
Fettsäuren daraus	—	—	*37,76* *38,55*	*37,92* *37,93*	*46,5—47,0*	*40,5*	*29,5*	*0,874*	—		
derselbe Rindstalg ausgeschmolzen nach 8tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15-17° C.)	7,476	3,604	48,55 48,66	48,70 48,86	41,0—41,5	34,0	42,1	0,894	glatt	11,57	
Fettsäuren daraus	—	—	*43,17* *43,44*	*40,89* *42,72*	*44,5—45,0*	*42,0*	*30,5*	*0,873*	—		
derselbe Rindstalg ausgeschmolzen nach 14tägigem Liegen in Zimmertemperatur (15—17° C.)	8,904	4,293	46,09 46,90	46,23 46,55	42,0—42,5	36,0	41,6	0,893	glatt	14,18	
Fettsäuren daraus	—	—	*47,51* *48,79*	*46,32* *46,71*	*44,5—45,0*	*42,0*	*28,0*	*0,871*	—		
derselbe Rindstalg ausgeschmolzen nach 8tägigem Liegen in 30—35° C.	59,248	28,566	39,66 39,76	40,10 40,17	41,5—42,0	35,0	39,0	0,895	glatt	6,00	
Fettsäuren daraus	—	—	*43,52* *44,46*	*44,20* *45,20*	*45,0—45,5*	*42,0*	*27,0*	*0,873*	—		
derselbe Rindstalg ausgeschmolzen nach 14tägigem Liegen in 30—35° C.	71,40	34,425	44,87 45,54	44,40 45,22	41,0—41,5	36,0	37,5	0,893	glatt	5,80	
Fettsäuren daraus	—	—	*45,42* *45,95*	*47,30* *47,34*	*45,5—46,0*	*43,0*	*26,5*	*0,870*	—		

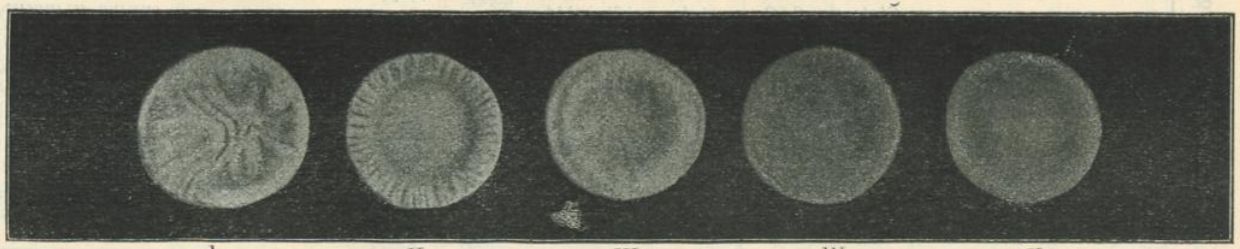
Im Anschluss an diese Tabelle seien noch die photographisch aufgenommenen Wulstproben von Schweinefett aus Speck und Schmer in folgenden Abbildungen wiedergegeben:

I. Schweinefett aus Schmer.



I II III IV V

II. Schweinefett aus Speck.



I II III IV V

I. Frisch ausgeschmolzen.
II. Nach 8tägigem Liegen in Zimmertemperatur bei 15°—17° C. ausgeschmolzen.
III. „ 14 „ „ „ „ „ 15°—17° C „
IV. Nach 8tägigem Liegen in der Trockenstube bei 30°—35° C. ausgeschmolzen.
V. „ 14 „ „ „ „ „ 30°—35° C. „

Wenn wir zum Vergleich eine frühere Studie „Die Glyceride und ihre Säuren"*) heranziehen, so finden wir eine erfreuliche Übereinstimmung.

Das einerseits aus Schmer (Tab. I) und andrerseits aus Speck (Tab. II) gewonnene Schweinefett zeigt die schon bei einer früheren Gelegenheit von uns festgestellten Unterschiede**) in Konsistenz und Jodzahlen.

In Bezug auf das längere Liegen des Rohfettes in gewöhnlicher und in höherer Temperatur vor dem Ausschmelzen ist bemerkenswert,

a) dass sich eine verhältnismässig nur geringe Abspaltung von Säure, bei Speckfett etwas mehr als bei Schmerfett bemerklich macht;
b) dass die Reichert-Meisslsche Zahl trotz der durch den Geruch wahrnehmbaren Veränderungen keine Anhaltspunkte bietet;
c) dass die Wulstprobe nach Soltsien mit dem längeren Liegen versagt und ihre Charakteristik verliert;
d) dass der stinkende Geruch das nennenswerteste Ergebnis des längeren Liegens vor dem Ausschmelzen ist;
e) dass die Refraktometerzahlen normal bleiben (Unterschiede zwischen der Glyceriden und den daraus gewonnenen Fettsäuren 11—14,0).

Die mit Rindstalg erzielten Ergebnisse (Tab. III) zeigen mit früher erhaltenen***) Übereinstimmung, dagegen sind beim Vergleich mit den Tabellen I und II grosse Unterschiede bemerklich und zwar hat das Liegenlassen des Rohtalges vor dem Ausschmelzen ergeben:

a) dass der Geruch weniger stinkend ist, als bei den Schweinefetten;
b) dass die Abspaltung von Fettsäuren mit dem Liegenlassen Schritt gehalten und 34,425 % freie Fettsäure erreicht hat;
c) dass die Reichert-Meisslsche Zahl keine Anhaltspunkte liefert;
d) dass die Wulstprobe, wie vorauszusehen, keine Resultate giebt;

*) Helfenberger Annalen 1895, S. 58 u. 1. Dezenn. der Helfenberger Annalen S. 66.

**) 1. Dezenn. d. Helfenberger Annalen S. 75.

***) 1. Dezenn d. Helfenberger Annalen S 71 u 76.

e) dass die Jodzahlen des frischen Fettes (43,39—44,78) etwas höher sind, als bisher angenommen wurde;

f) dass die Refraktometerzahlen, einerseits mit den Glyceriden und andrerseits mit den daraus hergestellten Fettsäuren gewonnen, Unterschiede von 12—14,0 zeigen, was mit früheren Resultaten übereinstimmt, d. h. dass die Fettsäuren niedrigere Zahlen haben; es stimmt dies ferner damit überein, dass mit dem zunehmenden Säuregehalt des Glycerids die Refraktometerzahl des letzteren sinkt.

* * *

Im allgemeinen ist zu bemerken, dass sich die Uteschersche Probe als nicht zuverlässig erwiesen hat, und dass die Soltsiensche Wulstprobe für bestimmte Fälle weitaus den Vorzug verdient.

Die Frage wie es kommt, dass die Wulstprobe desto mehr versagt, je mehr die Ranzidität des Schweinefettes zunimmt, muss noch als eine offene betrachtet werden.

Die mit dem Rindstalg erhaltenen verhältnismässig hohen Jodzahlen scheinen den zolltechnischerseits gehegten Wunsch, für Talg die bisherige Maximalzahl 42,0 auf 47,0 zu erhöhen, zu berechtigen, ja umsomehr, als wir die Zahl 44,0 schon einigemal mit selbstausgeschmolzenem Rindstalg erhielten.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Studie lässt sich dahin zusammenfassen, dass jedwedes Fett den grösseren Veränderungen **vor** dem Ausschmelzen und nicht **nach** demselben ausgesetzt ist.

Wir werden nicht ermangeln, unsere Forschungen in dieser Richtung fortzusetzen.

Adeps suillus.

(Schweinefett.)

Die Anzahl der untersuchten Proben von Schweinefett — selbst ausgelassen und gekauft — war auch in diesem Jahre sehr reichlich. Wir gestatten uns, in folgenden Tabellen die erhaltenen Werte mitzuteilen:

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl auf heissem Wege	Probe nach Welmans	Salpetersäure Probe
Selbst ausgelassen.	1	44,0	0,728	49,68 50,25	—	—	normal
	2	44,0	0,616	49,56	—	—	„
	3	44,0 44,5	0,728	49,76	—	—	„
	4	44,5 45,0	0,896	49,42	—	—	„
	5	43,0 43,5	0,616	50,30	—	—	„
	6	43,0	0,840	51,06 51,19	—	—	„
	7	—	—	51,73 52,06	—	—	„
	8	45,5 46,0 !	0,672 0,780	50,12 50,19	—	—	„
	9	46,5 !	0,728 0,783	48,66 49,15	—	—	„
	10	44,5	0,728	48,55 48,63	—	—	„
	11	45,0	0,723	47,93 47,94	—	—	„
	12	44,5 45,0	0,784	50,76 50,86	—	—	„
	13	44,5 45,0	0,728	52,68 53,23	—	—	„

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl auf heissem Wege	Probe nach Welmans	Salpetersäure Probe
Selbstausgelassen.	14	45,0 45,5	1,176	48,23 48,89	—	—	normal
	15	46,0 !	1,12	48,89 49,89	—	—	"
	16	46,0 ! 46,5 !	0,661 0,661	49,72 50,07	—	—	"
	17	46,5 !	0,728 0,728	50,80 51,03	—	—	"
	18	47,0 !	0,840 0,896	53,20 53,26	—	—	"
	19	45,0	0,672	50,12 50,86	—	—	"
	20	45,5	0,672	50,83 51,38	—	—	"
	21	46,5 !	0,608 0,665	50,84 51,69	—	—	"
	22	46,5 !	0,560 0,560	50,74 50,89	—	—	"
	23	45,0	0,670	48,84 48,89	197,68	—	"
	24	45,5	0,670	48,49 48,56	—	—	"
	25	44,0	0,450	49,96	—	—	"
	26	44,0	0,500	50,92 51,98	—	—	"
	27	45,0	0,670	49,19 49,34	195,90 196,49	—	"
	28	45,0	0,730	49,68 49,69	—	—	"
	29	44,0	0,220	49,37 49,81	—	—	"
	30	44,5	0,340	50,01 50,40	196,22 197,16	—	"
	31	45,5	0,950	50,80 51,03	196,82 198,47	—	"

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl auf heissem Wege	Probe nach Welmans	Salpetersäure-Probe
Selbst ausgelassen.	32	45,0	0,90	51,05 51,15	198,63 199,80	—	normal
	33	43,0 43,5	0,50	50,56 50,61	197,90 198,35	—	„
	34	43,0 43,5	0,45	50,50 50,74	195,85 197,00	—	„
	35	43,5	1,01	49,53 49,85	196,25 197,16	—	„
	36	45,0	0,90	48,18 48,22	—	—	„
	37	42,0 42,5	0,62	55,85 ! 56,07 !	—	—	„
	38	42,5 43,0	0,62	57,49 ! 57,92 !	196,97 197,75	—	„
	39	44,0 44,5	0,50	51,72 52,32	198,81 198,81	—	„
	40	45,0	0,45	50,11 50,56	—	—	„
	41	44,5	0,56	48,46 48,85	198,54 198,61	—	„
	42	44,0 44,5	0,50	51,98 52,31	198,94 200,07	—	„
	43	45,5	0,62	50,20 50,58	198,35 198,43	—	„
	44	44,5 45,0	0,31	48,00 48,06	195,18 195,52	—	„
	45	45,0	0,73	48,80 49,50	193,20 193,20	—	„
	46	42,0	1,33	51,03 51,63	192,70 193,20	—	„
	47	45,0 45,5	0,78	51,93 52,55	197,22 197,58	—	„
		42,0—46,0	0,31—1,176	48,46—55,0	193,20—200,07	—	normal
		Grenzzahlen.					

Es kamen im Laufe des Jahres verschiedene Fette zur Beanstandung, weil sie zu hohe Schmelzpunkte zeigten. Wahrscheinlich war der Schmer in irgend welcher Weise verfälscht worden, sodass, trotzdem das Fett rationell gewonnen worden war, ein zu hoher Schmelzpunkt resultierte. Wir stellen als Grenzzahlen 39—46° C. auf. Ebenso war einigemal die Jodzahl anormal. Es dürfen hier die Grenzen als von 48,0—55,0 geltend festgelegt werden. E. Dieterich giebt in seinem Dezennium weit niedrigere Schmelzpunkte (32,5 u. s. w.) an. Diese Werte wurden bei solchem Schweinefett gewonnen, das von mit Eicheln genährten Baguner-Schweinen oder von solchen mit Abfällen der Stärkefabriken gefütterten Tieren stammte. Derartige niedrige Zahlen können also ausnahmsweise auch für reine Fette gelten. Die Verseifungszahlen sind normal, wir haben in der vorhergehenden Arbeit gezeigt, wie brauchbare Resultate die Henriquessche kalte Verseifung hier bei den Fetten giebt.

Über die Fette sind — was hier bei Schweinefett erwähnt werden möge — in letzter Zeit mehrere Arbeiten erschienen, die hier besprochen werden müssen.

Erstens die Arbeit von O. Hehner*) über Bromzahlen von Fetten; schon vor Lewkowitsch und A. Mitchell und längst vor O. Hehner hat Eugen Dieterich**) über Bromzahlen gearbeitet und ist — wie auch Henriques in seiner Besprechung obiger Arbeit***) ausführt — zu dem Schlusse gekommen, dass die Bromzahlen keinerlei Vorteil bieten. Wir möchten das hier anführen, um gewisse Prioritätsrechte, die eigentlich als selbstverständlich vorausgesetzt werden, zu wahren. Weiterhin einige Worte über die Ranzidität der Fette, über welche E. Marx†) eine ausführliche Arbeit geliefert hat. Derselbe kommt zu dem Schluss, dass die Ranzidität eines Fettes — so bei Butterfett — nicht im Zusammenhang mit der Säurezahl stehe. Es könne eine ranzige Butter niedrige Säurezahl und eine geruchlose Butter auch eine hohe Säurezahl haben. A. Scala erklärt bekanntlich ein Fett für ranzig, wenn es überhaupt „flüchtige" Fettsäuren enthält. Den Beweis, dass ein Fett ranzig sein kann,

*) Journ. soc. chem. 1897, S. 87.
**) Helfenberger Annalen 1891, S. 34.
***) Chem. Revue 1897, Heft 8, S. 113.
†) Seifenfabr. 1897, S. 304 u. 384.

ohne hohe Säurezahl und umgekehrt, hat aber Marx — wenigstens für andere, als Butterfett — nicht erbracht, denn dann wäre es nötig gewesen, stets neben Geruch und freier Säure auch die „flüchtige" Säure, also die Reichert-Meisslsche Zahl zu bestimmen. Sind die obigen Annahmen gerechtfertigt, dann müsste logischerweise ein Fett, das ranzig riecht und wenig freie Säure enthält, eine sehr hohe Menge an flüchtigen Fettsäuren aufweisen. In der Eingangs dieser Abteilung abgedruckten Arbeit von E. Dieterich hat derselbe jedoch gezeigt, dass doch die freie Säure mit der Ranzidität — also dem mit der Nase wahrnehmbaren Geruch — zusammenhängt. Es hat sich ergeben, dass die Rohfette, also der unausgelassene Schmer beim Erhitzen sowohl an freier Säure, wie auch an ranzigem Geruch zunimmt. Die Arbeit E. Dieterichs hat aber auch das Gegenteil von der Scalaschen Erfahrung ergeben, indem die flüchtige Säure, also die R. M. Zahl nicht konform mit der Ranzidität stieg. Weiterhin hat neuerdings Mjoen*) gezeigt, dass bei ranzigen Fetten sowohl Säurezahl, Verseifungszahl, wie auch gleichzeitig die Reichert-Meisslsche Zahl konform steigen. Dies steht wieder im Widerspruche mit den E. Dieterichschen Befunden. Dass der ranzige Geruch mit der freien Säure — flüchtig oder nicht — eng zusammenhängen muss, geht schon daraus hervor, dass man beispielsweise mit MgO die Entsäuerung und Desodorisierung bewerkstelligen kann. Da gleichzeitig mit der Bindung der Säuren und Eintritt des Mg in die COOH gruppe auch der ranzige Geruch völlig verschwindet, so muss Ranzidität und freie Säure eng zusammenhängen. Jedenfalls glauben wir nach Darlegung dieser verschiedenen Ansichten und Widersprüche unser Urteil dahin fällen zu können, dass wir über Wesen und Begriff der „Ranzidität" noch sehr im Unklaren sind. Wir halten demnach solche Standpunkte, die nur Geruch und nicht Säure- und R. M. Zahl berücksichtigen, für ebenso einseitig, wie solche, die nur nach der Säurezahl ohne Rücksicht auf Geruch und andere Konstanten das Urteil fällen. Wir stehen auf dem Standpunkt, dass wir vom Fett möglichste Geruchfreiheit, niedrige Säure- und niedrige R. M. Zahl verlangen. Wir versäumen nicht, noch darauf hinzuweisen, dass die ganze Ranzidität jedenfalls eng mit einem Ferment und seiner

*) Pharm. Centralhalle 1898, Nr. 6, S. 96.

zersetzenden Wirkung zusammenhängt. Da hierbei aber sehr viele Zersetzungsprodukte entstehen — jedenfalls saurer Natur — so können auch nur mehrere Bestimmungen und nicht der Geruch allein oder die Säurezahl allein oder die R. M. Zahl allein massgebend sein.

Endlich noch einige Worte über die Wallersche Jodadditionsmethode. Wie die Annalen 1895—97 zeigen, haben wir im Laufe der Jahre Vergleichsanalysen zwischen der Hüblschen und Wallerschen Methode angestellt. Wir kamen auf Grund eines Analysen- und Beweismaterials, das allmählich im Laufe der Jahre auf mehrere Tausend von Analysen angestiegen ist, zu dem Schluss, dass die Wallersche Methode sehr wohl die Hüblsche ersetze, dass sie aber in vielen Fällen Zahlen liefere, die hinter den Hüblschen ein klein wenig zurückbleiben. Wenn es auch nur 2—5 Einheiten meist waren, so durften doch auf Grund des grossen Zahlenmaterials diese sehr häufig auftretenden Differenzen keineswegs ausser Acht gelassen werden. Pelgry und Henriques haben sich auch mit dieser Frage beschäftigt und haben bei den „wenigen" Analysen, die sie anstellten, gute Übereinstimmung erhalten. Auch wir haben ja bei einzelnen Fetten dieselbe gute Erfahrung gemacht, im allgemeinen muss das Urteil aber in der Beschränkung, wie oben gesagt, gefasst werden. Ich bin überzeugt, dass Pelgry und Henriques, wenn sie erst ein unseren Zahlen ebenbürtiges Analysenmaterial gesammelt haben werden, uns nur werden beistimmen können.

Wir führen hier schon seit Jahresfrist nunmehr die Jodzahlbestimmung mit der ja auch viel haltbareren Wallerschen Lösung aus.

Adeps suillus.

(Amerikanisch.)

Wir gestatten uns zuerst, die im Laufe des Jahres erhaltenen Zahlen mitzuteilen:

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl auf heissem Wege	Probe nach Welmans
Gekauft. (Amerikanisch.)	1	37,5	1,456	63,82	—	negativ
	2	37,5 38,0	1,290 1,290	64,16 64,22	—	"
	3	38,0	1,340	64,59 64,70	—	"
	4	36,0 37,0	1,340 1,400	64,50 64,62	—	"
	5	36,5 37,5	1,400	64,78 65,03	—	"
	6	37,5 38,0	1,620	64,00 64,73	—	"
	7	38,0 38,5	1,570	62,89 63,34	—	"
	8	39,5 40,0	1,680	64,12 64,34	—	"
	9	37,0 37,5	2,070	64,39 64,50	—	"
	10	38,0 38,5	1,400 1,460	62,79 64,33	—	"
	11	39,0 39,5	1,740	63,65 64,96	—	"
	12	38,0 38,5	1,460	64,16 64,58	—	"
	13	38,0 38,0	1,460 1,510	63,65 64,27	—	"
	14	31,0! 31,5!	1,375	64,38 65,00	196,00 196,27	schwach grünlich
	15	33,0!	1,371	65,20 65,70	196,41	negativ

Adeps suillus	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl auf heissem Wege	Probe nach Welmans
Gekauft. (Amerikanisch.)	16	34,5 ! 35,0 !	1,430	66,94 ! 67,13 !	197,40	negativ
	17	35,5 ! 36,0	2,557	67,09 ! 67,19 !	196,00	„
	18	39,0 40,0	2,030	65,70 65,77	198,00 198,10	„
	19	36,0 36,5	1,153	63,75 64,93	196,61 196,91	„
	20	41,0	0,522	59,99 60,41	196,66 197,02	schwach grünlich
	21	40,5 41,0	1,777	63,21 63,93	196,35 197,04	„
		36—41	0,522—2,557	60,0—66,0	196,27—198,10	—
		Grenzzahlen.				

Wie aus den mit ! versehenen und beanstandeten Proben hervorgeht, haben wir für amerikanisches Schweinefett als Schmelzpunkt 36—44,5, als Jodzahl 60—66 festgesetzt und als Norm angesprochen. Wir befinden uns speziell, was die Jodzahl betrifft in Widerspruch mit der Vereinigung bayrischer Vertreter der angew. Chemie, welche für amerikanisches Schweinefett die Zahl 64 als höchste Norm der Jodzahl festsetzen. Wie schon Henriques, der wohl als in dieser Frage für massgebend gelten darf, in seiner Besprechung einer Arbeit von H. Schlegel*) ausführt, können die beiden Einheiten von 64—66 schon deshalb für unmassgeblich erklärt werden, weil solche Differenzen unter Umständen schon durch Titrationsfehler bedingt werden können. Wir schliessen uns ganz Henriques an und setzen nach unseren langjährigen Versuchen als unterste Jodzahlgrenze 60, für die oberste Grenze 66 fest.

Von weiteren Arbeiten über amerikanisches Schweinefett

*) Chem. Revue 1898, Heft 2, S. 36.

sind vor allem die von von Raumer*) und weiterhin die von H. Schlegel**) und endlich die von Dennstedt und F. Voigtländer***) zu nennen. Leider kommen alle diese Forscher zu entgegengesetzten Resultaten. Während von Raumer die Ölsäurejodzahl befürwortet und das Muter-Koningksche Verfahren verbessert, glauben Dennstedt und Voigtländer der Ölsäurejodzahl gar keinen Wert beimessen zu sollen. Schlegel hingegen meint, dass die Ölsäurejodzahl in Zweifelsfällen von Wert sei. Unserer Erfahrung gegenüber, dass als Höchstjodzahl 66, nicht 64 anzunehmen sei, stellt sich Schlegel auf den Standpunkt obiger bayrischer Vertreter für angew. Chemie. Wir können betreffs Ölsäurejodzahl Schlegel und von Raumer wohl zustimmen, denn auch wir halten, wie unsere Studien über die Fett- und Ölsäuren zeigen, die Heranziehung der respektiven Säuren zur Untersuchung wohl für praktisch und verwertbar. Solange jedoch derartige Widersprüche in der Litteratur vorhanden sind, muss man sich, soweit es die Ölsäurejodzahl betrifft, vorläufig noch abwartend verhalten und am besten nur in Zweifelsfällen die Ölsäurejodzahl zur Entscheidung heranziehen.

---

*) Zeitschrift f. angew. Chemie 1897, S. 215 und 247.
**) Forschungsberichte 1897, S. 350.
***) Chem. Ztg. 1897, S. 323.

Presstalg

(aus Rindstalg).

Die untersuchten Sorten ergaben uns folgende Zahlen:

Nr.	Schmelzpunkt ° C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
1	54,0	0,896	21,41	203,00
2	54,0	0,840	21,17	203,47
3	55,0	0,670	21,66	199,73
4	55,0	—	21,72	198,80
5	55,0—55,5	0,620	19,74 20,00	202,07 201,60
	54—55,5	0,620—0,896	19,74—21,72	198,80—203,47
	Grenzzahlen.			

Wir unterlassen nicht, bei diesem Produkt zu konstatieren, dass im Vergleich zu den bisherigen Werten der Schmelzpunkt und die Jodzahl eine, wenn auch geringe, Erhöhung erfahren hat.

Sebum bovinum.

(Rindstalg.)

Die im Laufe des Jahres untersuchten Proben von Rindstalg gaben uns folgende Werte:

Nr.	Schmelzpunkt °C	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
1	47,5	1,340	35,94	—
2	46,5—47,0	3,08—3,14	38,83—39,13	—
3	47,0	2,80—2,86	39,50—40,22	—
4	47,5 - 48,0	1,57—1,62	39.08—39,15	—
5	48,0	1,570	40,14—40,21	—
6	46,5 - 47,0	2,016	39,42—39,84	—
7	47,0 - 47,5	2,128	37,38—37,71	—
8	46,5	2,41—2,46	38,99—39,53	—
9	47,0	2,69 - 2,74	38,69—38,90	—
10	47,5	1,460	39,12—39,41	—
11	47,5	1,460	40,07—40,22	—
12	47,0	3,696	36,41	200,67
13	47,5	3,752	36,21	201,60
14	48,0	3,700	38,68	194,94
15	48,0	3,700	38,55	197,96
	46,5—48,0	1,46—3,752	35,94—40,22	194,94 - 201,60
	Grenzzahlen.			

Die erhaltenen Zahlen sind normal und geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass.

Sebum ovile.

(Hammeltalg.)

Die im Laufe des Jahres unersuchten Hammeltalge ergaben folgende Zahlen:

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
1	48,0	1,120	37,51	—
2	48,5	1,120	36,92	—
3	49,0	0,952	35,10	—
4	48,0	0,952	37,33	—
5	48,0	1,232	38,76	—
6	48,5	1,288	37,06	—
7	48,0	1,064	37,14	—
8	49,0	1,232	37,40	—
9	48,5	1,288	36,74	—
10	48,5	1,064	36,59	—
11	49,0	0,952	37,92	—
12	48,5	1,008	36,76	—
13	49,0	1,008	37,48	—
14	48,0	1,120	37,32	—
15	48,5	1,120	36,52	—
16	48,5	0,896	37,33	—
17	48,5	0,896	37,14	—
18	48,0	1,120	36,24	—
19	48,0	0,840	36,99	—
20	48,5	1,064	35,50	—
21	48,5	0,840	35,83	—
22	47,5	1,120	38,86—38,93 39,10	—
23	48,0	1,960	36,08—36,43 36,95—37,08	—
24	49,0	1,792	38,90—39,17	—
25	48,0	1,792	38,35	—
26	48,5	1,848	38,64	—
27	48,0—48,5	2,46—2,52	39,35—39,50	—

Nr.	Schmelzpunkt ⁰ C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss.
28	48,0—48,5	2,52—2,58	37,59—38,40	—
29	48,5	1,340	37,84	—
30	48,0—48,5	1,340	37,38 37,44	—
31	48,5	0,900—1,12	38,10—38,82	—
32	48,0—48,5	1,120—1,180	37,99—38,22	—
33	48,0	1,288	38,78—39,94	—
34	48,0—48,5	1,232	39,96	—
35	48,0	1,064	40,78	—
36	48,5	1,370	38,81—39,37	—
37	48,0 - 48,5	1,340—1,400	38,24—38,86	—
38	48,5	1,290	39,91—40,69	—
39	48,0	1,340 - 1,400	38,05—38,07	—
40	48,0	1,740	39,25—39,65	—
41	48,5—49,0	1,790	38,72—39,28	—
42	48,5—49,0	1,680—1,792	37,95—38,10	—
43	49,0	1,230	36,65—36,89	—
44	49,0	1,400	36,15—37,00	—
45	48,5—49,0	1,120	38,58—38,79	198,94—200,13
46	49,0	1,460	40,52—40,57	197,82—198,75
47	48,5	1,400	40,04—40,34	198,63—198,76
48	48,5	1,120	37,68—37,78	197,75—198,08
49	48,0	0,896	35,52—36,02	203,08—203,25
50	48,0—48,5	1,010	38,54—38,59	197,48—197,62
51	48,0	1,680	37,01—37,34	203,68—204,53
52	48,0	1,680	36,24—36,51	201,25—201,76
53	48,0—48,5	1,064	35,75—36,07	200,13—201,38
54	49,5	1,180	37,51—37,71	196,60—197,99
55	48,0	1,624	36,34—36,61	203,76—204,09
56	49,0	2,070	37,34—37,69	197,47—197,74
57	49,5	1,620	35,84—35,98	200,06—200,13
58	49,0	1,900	37,23—37,31	198,20—198,96
59	48,0	1,280	38,29	200,33
60	48,0	1,340	38,59	200,76
61	49,0	1,850	38,50—38,70	195,95—196,22
62	48,5—49,0	1,790	38,71—38,96	195,85—195,90
63	48,0	2,296	39,61—39,68	203,47—204,40

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl heiss
64	48,5	3,696	36,51—36,62	202,07—202,07
65	48,5	1,680	36,45	—
66	48,0	1,680	36,36	—
67	48,5	1,736	37,01	—
68	49,0	1,736	36,82	—
69	48,5	1,904	36,11	—
70	49,0	1,904	36,77	—
71	48,5	1,900	36,37	—
72	49,0	1,900	37,02	—
73	48,5—49,0	1,340	36,42—36,78	—
74	49,0	1,340	36,71—37,02	—
75	48,5—49,0	1,120	39,73—40,29	198,41—198,81
76	48,5	1,230	39,49—39,72	197,88—197,94
77	48,5—49,0	1,230	37,70—38,35	198,00—198,08
78	49,0	0,988	38,10	197,90—198,30
79	48,0	1,030	37,70	198,60—198,80
80	48,0—48,5	0,939	40,41—41,00	198,10
81	48,0	0,851	39,31—39,65	198,50—198,58
82	47,5—48,0	0,966	40,15—40,16	197,60 197,64
	47,5—49,5	0,810—3,696	35,10—40,78	195,85—204,40
	Grenzzahlen.			

Wir verweisen noch besonders auf die Eingangs dieser Abteilung abgedruckte Arbeit über kalte Verseifung. Auch Hammeltalg ist nach der Henriquesschen Methode kalt verseifbar.

Acidum stearinicum crudum.

(Rohe Stearinsäure.)

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl. heiss
1	52,0	208,98 209,18	3,26 3,99	212,24 213,17
2	52,0	210,00 209,53	3,27 3,74	213,27 213,27
3	52,0	211,69 213,43	4,12 2,52	215,81 215,95
4	52,0	210,00 210,00	3,27 2,80	213,27 212,80
5	52,5	210,00	3,27	213,27
6	52,5	208,13 208,13	1,40 1,87	209,53 210,00
7	52,0—52,5	210,00 210,00	2,80 3,27	212,80 213,27
8	52,0	209,53 210,00	5,13 5,13	214,66 215,13
	52,0 - 52,5	208,13—210,00	1,40—5,13	209,53—214,66
		Grenzzahlen.		

Auch Stearinsäure giebt nach dem Henriquesschen Verfahren der kalten Verseifung mit der sonst gebräuchlichen heissen Methode stimmende Zahlen.

Wollfette.

Adeps lanae N. W. K.

(Wollfett.)

Die verschiedenen Muster gaben folgende Werte:

Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	Säurezahl
1	0,50	0,05	2,97 - 3,02
2	0,51	0,05	1,12
3	0,65	0,05	1,12
4	—	0,00	1,23
5	0,18	0,00	2,56
6	0,40	0,20	1,82—2,24
7	0,50	0,00	5,04—6,72!
8	0,75	0,05	7,84!
	0,18—0,75	0,00—0,20	1,12—3,02
	Grenzzahlen.		

Nr. 7 u. 8 wurden wegen zu hoher Säurezahl beanstandet.

Lanolinum anhydricum B. J. D.

(Wasserfreies Lanolin)

Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	Säurezahl
1	—	—	0,280
2	—	—	0,280
3	—	—	0,168
4	0,30	0,00	0,201
5	0,60	0,00	0,224
6	0,88	0,00	0,168
7	0,67	0,00	0,224
8	—	—	0,168
9	—	—	0,224
10	0,60	0·00	0,220
11	0,55	0,00	0,220
	0,30 - 0,88	—	0,168 - 0,280
	Grenzzahlen.		

Aus den in den vorjährigen Annalen 1896 S. 167 angeführten Gründen beschränken wir uns auf obige Bestimmungen.

Schluss der Abt.: Fette, Fettsäuren und Wollfette.

B. Öle und Olsäuren.

Die Arbeiten über die verschiedenen Öle sind in diesem Jahre so angewachsen, dass es wohl angebracht scheint, bei der Besprechung der einzelnen Öle der wichtigsten Arbeiten zu gedenken. Eine grosse Anzahl von Veröffentlichungen beschäftigen sich natürlich mit allen möglichen, oder richtiger gesagt, unmöglichen Farbenreaktionen. Solche Arbeiten müssen von vornherein mit Reserve aufgenommen werden, denn erstens gelten Farbenreaktionen mit Recht als unwissenschaftlich und dann sind sie von so wenig Zuverlässigkeit, dass man sie höchstens in Zweifelsfällen als Ergänzung herbeiziehen kann. Hat doch das Margarinegesetz mit seiner latenten Charakterisierung der Margarine durch Sesamöl erst kürzlich wieder ad oculos demonstriert, dass die Farbenreaktionen nicht ausnahmslos zuverlässig sind. Über Bromzahlen der Öle, über die Temperaturerhöhung der Öle bei Bromeinführung, über den Nachweis von Mineralölen in fetten Ölen haben und zwar über erstere Hehner, Jenkins, Lewkowitsch, Mitschel*) gearbeitet, über die Erhöhung durch Brom Bromwell und Mayer**), über letztere Blorez***).

Über weitere, hierhergehörige Arbeiten werden wir unter den einzelnen Ölen zurückkommen.

Über die Jodzahl, resp. die Bestimmungsmethode nach Waller ist hier das zu wiederholen, was wir schon unter Adeps suillus ausführten.

*) Chem. Revue 1897, Heft 8 und 13.
**) Pharm. Post 1897, Nr. 27.
***) Pharm. Centralhalle 1897, Nr. 33, S. 233.

Oleum Cacao.

(Kakaobutter.)

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
1	32,5	15,68	35,00—35,56	—
2	32,5	25,20	34,19—36,77	—
3	33,5	15,12	34,14—35,01	—
4	32,5	14,56	33,54 - 33,88	—
5	33,0	25,20	34,60—34,66	—
6	33,5	20,16	35,70—37,87	—
7	32,5	13,44	33,38—34,48	—
8	33,5	13,44	35,55—35,59	—
9	32,0	15,68	35,48—35,71	—
10	33,0	17,92	34,62—34,93	—
11	33,0	15,68	34,91—35,01	—
12	33,5	14,56	34,47—34,62	—
13	33,0	17,92	35,37—35,24	—
14	29,0	10,64	35,06—35,36	—
15	29,0	10,64	35,78	—
16	29,0	10,64	34,80—35,67	—
17	29,0	10,64	35,84	—
18	33,0	23,51	34,59—34,78	—
19	33,0	22,78	34,50—35,35	—
20	29,5	25,20	36,81	—
21	31,5	28,00	34,26	—
22	34,0	9,33	33,87—34,05	—
23	34,0—34,5	14,00	34,41—34,86	—
24	34,5	15,87	35,83—35,87	—
25	34,0—34,5	8,40	34,85—35,01	—
26	34,5—35,0	10,27	34,53—35,04	—
27	33,0—33,5	18,20—18,48	34,81 - 34,90	—
28	33,0—33,5	10,08	33,89—34,14	—
29	32,5—33,0	10,36	33,60—33,91	—
30	34,5—35,0	9,33	35,75—35,76	—
31	33,0—33,5	10,64	33,29—34,04	—
32	33,0—33,5	8,40	34,07—34,82	—

Nr.	Schmelzpunkt ° C.	Säurezahl	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
33	29,5—32,0	39,76—40,32!	35,94—36,16—36,36	185,63—187,28
34	30,0—31,0	40,32—40,88!	36,06—36,18-36,60	193,20—193,20
35	32,0	11,20	33,50—33,81	196,67
36	32,5	11,20	33,81	197,42
37	32,5	19,60	34,84	198,55
38	32,5	20,16	34,99	197,70
39	32,0	12,32	33,64	197,41
40	32,5	12,32	33,55	197,51
41	34,0	12,90	34,71—34,81	195,07 195,07
42	34,0	12,32	34,77—34,83	195,07—195,53
43	33,5	12,53	34,14	195,07
44	34,0	12,53	34,50	195,07
45	33,0	14,00	35,31	196,47
46	33,5	—	35,12	196,00
47	33,0	12,88	35,47	202,67
48	—	13,44	35,45	201,11
49	33,5	10,08	35,28	194,13
50	33,5	—	35,47	194,13
51	33,0	9,52	36,50	200,67
52	33,5	—	36,57	201,60
	29,5—35,0	8,4—25,20	33,20—37,87	185,63—202,67
	Grenzzahlen.			

Die erhaltenen Zahlen bewegen sich — bis auf einige abnorm hohe Säurezahlen — in den bekannten Grenzen. Filsinger hat, wie wir schon im Vorjahre ausführten, die Regel aufgestellt, dass mit steigender Säurezahl auch die Jodzahl erhöht werde. Wir konnten dies nicht für alle Fälle bestätigen und möchten auch heute einen eklatanten Gegenbeweis in Nr 33 dieser Tabelle erbringen. Die sehr hohe Säurezahl hat eine unter der Höchstgrenze zurückbleibende Jodzahl. Bei einer so hohen Säurezahl müsste eine bedeutend höhere Jodzahl laut Filsingerscher Regel erwartet werden. Letzterer glaubt unsere gegenteiligen Erfahrungen, (vergl. Zeitschrift für öffentliche Chemie 1897, Nr. 12 und 13) in unserer Kakaobutter suchen zu dürfen und empfiehlt die Kakao-

butter, die seiner Regel nicht entsprach, nach der Entsäurung zu untersuchen. Demgegenüber bemerkten wir, dass die Kakaobutter durchaus normal war und den von Filsinger selbst aufgestellten Werten entsprach. Weiterhin scheint es uns unklar, wie man eine auf das „Vorhandensein von Säure“ gegründete Regel am „entsäuerten“ Fett nachweisen soll.

Es liegt uns selbstredend völlig fern, mit unseren teilweise gegenteiligen Erfahrungen die grundlegenden Arbeiten von Filsinger über Kakaobutter irgend wie in ihrem Werte schmälern zu wollen, wir glaubten aber zu der Regel auch die Ausnahmen nicht verschweigen zu dürfen.

Endlich sei noch eine Arbeit über Kakaobutter von White und Braithwaite*) erwähnt, die verschiedene Schmelzpunkte von Kakaobutter behandelt.

Diese Autoren fanden:

Sorte:	Guajaquil:	33,6—33,9 ° C.
„	Granada:	33,0—33,3 ° C.
„	Trinidad:	31,5—32,5 ° C.
„	Ceylon:	33,0—33,6 ° C.
„	Carracas:	31,9—34,2 ° C.

Nach dem D. A. III. beurteilt, entsprechen diese Sorten im Schmelzpunkt nur teilweise den Anforderungen. Die scharfe Forderung des D. A. III., nur Kakaoöl von 31—32° Schmelzpunkt zu verwenden, ist auch einer Erweiterung bedürftig.

*) Pharm. Ztg. Nr. 96, S. 818.

Oleum Nucistae.

(Muskatbutter.)

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Jodzahl nach Hübl-Waller	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl, heiss
1	44,0—45,0	35,83	51,81—51,81	123,35—123,49	175,16—175,30
2	42,0	56,12—57,33	120,59	75,52	196,11
3	42,5	53,05—54,06	116,13	77,00	193,13
4	41,5	44,16	116,67	64,86	181,53
5	42,5	43,42	116,67	66,73	183,40
6	43,0-43,5	45,36	125,57	53,46	179,03
7	45,0-45,5	38,52	128,58	68,93	197,51
8	41,5	46,23	121,82	52,52	174,34
9	41,5	46,77	120,82	54,12	174,94
10	41,0	41,65	124,63	54,30	178,93
11	41,0	42,41	125,17	55,08	180,25
	41,0—45,5	35,83—57,33	51,81—125,17	52,52—123,49	175,16—196,11
	Grenzzahlen.				

Die Zahlen bei Oleum Nucistae sind — wie immer — ausserordentlich grossen Schwankungen unterworfen; das äussere Aussehen, möglichste Reinheit und starker Geruch scheinen uns weit bessere Anhaltspunkte zu liefern, als obige Werte.

Schon in Rücksicht auf den sehr verschiedenen Gehalt der einzelnen Handelssorten an ätherischem Öl und an flüchtigen Substanzen müssen obige Werte bedeutenden Schwankungen unterworfen sein.

Oleum Jecoris Aselli.

(Leberthran.)

Nr.	Säurezahl	Jodzahl nach 24 Stunden nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
1	1,792	124,37—129,61	—
2	1,120	117,23—118,84	—
3	0,392	120,16 - 123,58	—
4	0,952	128,20—129,81	—
5	1,960	120,01—120,43	—
6	1,680	121,13—123,60	—
7	0,952	128,26—129,76	—
8	1,120	126,33—127,00	—
9	1,176	127,54—130,68	—
10	1,344	128,97—120,97	—
11	5,824 !	134,81—135,97	—
12	2,128	132,23—132,29	—
13	—	128,91—130,55	—
14	—	133,18—134,53	—
15	1,740	124,29—125,62	186,18
16	1,460	118,44—120,42	185,25
17	1,460	123,21—127,00	187,72
18	6,496 !	130,82—133,65	—
19	—	134,25—134,67	—
20	8,848 !	132,02—132,97	—
21	—	134,02—134,12	—
22	6,048 !	127,26—129,29	—
23	—	129,54—132,60	—
24	6,720 !	128,31—128,33	—
25	—	129,43—130,92	—
26	1,610	116,84—117,69	—
27	1,670	122,67—125,59	—
28	1,680	122,71—122,91	—
29	1,680	123,93	—
30	1,190	125,47	—

Nr.	Säurezahl	Jodzahl nach 24 Stunden nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
31	1,130	123,23—123,94	—
32	1,390	130,37	—
33	1,440	115,77—119,17	—
34	1,070	119,22	—
35	1,080	126,45—128,10	—
36	1,360	120,05—122,56	—
37	1,450	126,27	—
38	1,210	118,82	—
39	1,190	123,15—129,07	—
40	1,520	124,80	—
41	1,630	127,00—128,86	—
	0,395—2,128	115,77—134,12	185,25—187,72
	Grenzzahlen.		

Bis auf einige sehr hohe Säurezahlen dürften diese Werte der bisher gefundenen Norm entsprechen.

Über Leberthran ist von Barbi*) gearbeitet worden und zwar speziell über seine Emulgierbarkeit und über den Nachweis von fremden Fetten und Ölen in demselben. Barbi erhielt mit reinem Leberthran beim Versetzen desselben mit rauchender Salpetersäure Rotfärbung; dieselbe blieb hingegen aus, wenn fremde Öle anwesend waren. Wir können diese von vornherein mit Misstrauen zu betrachtende Farbenreaktion nicht bestätigen. Wir fanden reine Thrane, die keine und verfälschte Thrane, die eine rote Farbe gaben. Barbi spricht von einer recht unwahrscheinlichen Verfälschung mit Colophonium! Dieser ist im Leberthran nur trübe löslich und kann nach unseren Versuchen schon durch die Bestimmung der Säurezahl erkannt werden.

*) Pharm. Centralhalle 1897, Heft 46, S. 778.

Oleum olivarum.

(Olivenöl.)

Die im Laufe des Jahres untersuchten Proben lieferten folgende Werte:

Oleum Olivarum	Nr.	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss
commune . . .	1	81,72	—
	2	84,01	—
	3	83,37	—
	4	82,95	—
	5	80,36	—
	6	79,78	—
	7	80,04—80,29	—
	8	83,03—83,31	—
	9	80,46—81,68	—
	10	81,64—81,72	—
	11	81,68—83,15	—
	12	81,69—81,82	—
	13	82,19—82,33	—
	14	81,80—82,30	—
	15	82,61—82,84	—
	16	82,78—82,86	—
	17	84,87—85,60	—
	18	84,67—85,84	—
	19	82,71	190,05
	20	82,21	189,25
	21	83,20	190,93
	22	84,09	191,35
	23	82,16	191,16
	24	82,86	191,18
	25	82,74	195,60
	26	83,19	197,35
	27	85,66	196,55
	28	85,64	196,17
	29	84,46	197,37

Oleum Olivarum	Nr.	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl, heiss.
commune . . .	30	84,38	197,51
	31	84,04	192,54
	32	84,50	192,19
	33	84,67	194,86
	34	85,09	194,49
	35	85,11	195,25
	36	85,57	195,73
	37	84,14	192,73
	38	84,06	193,27
		79,78—85,64	189,25—197,35
		Grenzzahlen.	
provinciale (Bari)	1	80,77	—
	2	80,95	—
	3	81,64	192,07
	4	81,81	192,24
	5	80,70	195,79
	6	80,72	196,09
		80,70—81,81	192,07—196,09
		Grenzzahlen.	

Die durchaus normalen Resultate geben zu besonderen Bemerkungen keinen Anlass. Die Baudouinsche Prüfung auf Sesamöl, resp. die Modifikation nach Carlinfanti war in allen Fällen negativ, ebenso wie die Elaïdinprobe im allgemeinen befriedigend ausfiel.

Es sind im Laufe des Jahres eine grosse Anzahl von Arbeiten über Olivenöl selbst und über die zu seiner Verfälschung verwendeten fremden Öle erschienen. Es ist hier wohl der geeignete Platz, einige derselben herauszugreifen und eine Besprechung dieser einzelnen Arbeiten folgen zu lassen. Wir bemerken schon im vornherein, dass wir Farbenreaktionen für unwissenschaftlich und unsicher halten und ihnen eine massgebende Stimme nur bedingungsweise einräumen können.

So hat sich A. Goldberg*) mit reinen Olivenölen und mit

*) Chemiker-Ztg. 1897, Nr. 28, 263 und Apotheker-Ztg. 1897, Nr. 37, S. 306.

Gemischen von Olivenöl und Sesamöl beschäftigt. Derselbe hat für reine Öle gefunden, dass dieselben langsamer in einer Kältemischung erstarren und sich langsamer nachher wieder verflüssigen, als beispielsweise Mischungen von Sesam- und Olivenöl. Weiterhin hat derselbe gefunden, dass die krystallinischen Bestandteile, wenn auch nicht in allen, so doch in einzelnen Fällen in der Jodzahl Abweichungen von den flüssigen Anteilen zeigen. Wir können diese Unterschiede zwischen den festen und flüssigen Bestandteilen beispielsweise bei Ricinusöl, welches bekanntlich auch leicht erstarrt, nur bestätigen. Wir waren in der Lage, zwischen der Emulsionsfähigkeit der festen und flüssigen Anteile Unterschiede in dem Sinne zu konstatieren, dass sich Emulsionen aus den festen, crystallinischen Anteilen leichter wieder entmischten, wie solche aus flüssigem Öl. Auch Goldberg konnte einigemale für die flüssigen Anteile niedrigere Jodzahlen konstatieren, als er sie für die crystallinischen gefunden hatte. Mit Rücksicht auf obige Erfahrung der Emulgierbarkeit darf man wohl vermuten, dass die krystallinischen Anteile weit reiner, wasserfreier und somit, wenn man so sagen darf, konzentrierter waren. Hieraus würde sich ebenso die etwas höhere Jodzahl erklären, als der Gehalt der flüssigen Teile an stets vorhandenen geringen Spuren von Wasser die bessere Emulgierbarkeit zu erklären im stande wäre.

Über reine Olivenöle berichtet O. Bach*), dessen Resultate schon als anfechtbar in der Besprechung dieser Arbeit in der Chem. Revue 1897, Heft 13, 182 charakterisiert wurden.

Sehr auffällige Mitteilungen über die Olivenöle Dalmatiens hat gelegentlich der 3. Versammlung Österr. Nahrungsmittel-Chemiker der Vorstand einer Versuchsstation gemacht**). Derselbe giebt Jodzahlen bis über 91 an. Derartige Olivenöle sind hier noch nicht vorgekommen, da 85 die höchste bisher von uns erhaltene Zahl war. Derartige Mitteilungen dürften also mit Reserve aufgenommen werden.

Weiterhin wurde von Annibale***) eine weitere Modifikation der jetzt gebräuchlichen Methoden zum Nachweis von Ricinusöl

*) Zeitschrift für öffentliche Chemie 1897, S. 169.
**) Chem. Revue 1896, Heft 14, S. 195.
***) Bolletino chimico-farmaceutico 1896, S. 739.

empfohlen. Auch diese Methode beruht auf der Löslichkeit des Ricinusöles in Alkohol, bringt also etwas Neues nicht.

Den Nachweis von Erdnussöl im Olivenöl führt Blarez*) auf eine Weise, die dem schon bekannten Verfahren von de Negri und Fabris sehr nahe kommt. Eine neue Farbenreaktion von Baumwollsamenöl, die auch für Gemische mit Olivenöl berechnet zu sein scheint, teilt Halphen**) mit. Wir dürfen diese als Identitätsreaktion sehr brauchbare, aber zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Olivenöl nur bedingungsweise zuverlässige Methode als Ergänzung der schon vorhandenen unzähligen Farbenreaktionen der Öle an dieser Stelle anführen.

Ebenso teilt P. Soltsien***) eine neue Farbenreaktion für Sesamöl mit.

Wir selbst haben schon in den vorjährigen Annalen verschiedene neue Farbenreaktionen von fetten Ölen mit Molybdänschwefelsäure mitgeteilt. Wir stehen heute auf dem Standpunkt, dass auch diese Reaktionen als auf Färbungen gegründet unsicher sind.

Selbstredend wird die grosse Anzahl von solchen Farbenreaktionen trotzdem für Zweifelsfälle, solange keine besseren Methoden existieren, von gewissem Wert sein, da eine der vielen Reaktionen, selbst wenn alle anderen im Stich lassen, wohl eintreten und einen endgiltigen Schluss herbeiführen kann.

*) Bull. assoc. blg. 1897, S. 67.
**) Journ. Pharm. Chim. 1897, 6 sér. p. 390.
***) Zeitschrift f. öffent. Chemie 1897, S. 65.

Oleum Ricini.

(Ricinusöl.)

Nr.	Jodzahl nach Hübl-Waller	Verseifungszahl
1	83,16—83,77	—
2	83,62—83,71	—
3	81,74—82,22	—
4	83,47	184,29
5	83,96	183,82
6	83,89	185,84
7	—	185,44
	81,74—83,96	183,82—185,84
	Grenzzahlen.	

Die Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen.

Oleum Sesami.

(Sesamöl.)

Nr.	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	106,33—106,51

Die Jodzahl entspricht der bisher von E. Dieterich*) gefundenen.

*) 1. Dezennium der Annalen, S. 89.

Acidum oleïnicum crudum album.

(Weisse Roh-Ölsäure.)

Die im Laufe des Jahres erhaltenen Werte sind folgende:

Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl, heiss	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	203,00	11,20	214,20	68,38—68,58
2	205,80	7,00	212,80	68,95
3	192,00	5,69	197,69	73,00—73,55
4	—	—	—	72,69—72,75
5	—	—	—	71,77
6	195,70	11,24	206,94	73,21—73,69
7	—	—	—	73,35—73,46
8	—	—	—	72,88 73,67
9	196,88	5,01	201,89	74,91
10	197,09	5,68	202,77	70,14
11	196,14	7,12	203,26	—
12	196,48	7,27	203,75	70,09
13	197,62	4,79	202,41	69,86
14	197,64	5,72	203,36	—
15	196,00	5,13	201,13	69,27
16	196,00	3,73	199,73	—
17	191,09	9,27	200,36	71,91
18	190,40	7,93	198,33	72,72
19	191,15	2,62	193,77	72,66
20	190,66	2,74	193,40	72,32
21	191,36	4,03	195,39	69,45
22	191,56	4,03	195,59	68,54
23	191,03	4,12	195,15	68,28
24	191,22	4,59	195,81	69,15
25	191,41	4,62	196,03	68,25
26	191,53	4,59	196,12	69,36
27	196,49	6,95	203,44	67,91
28	196,31	7,30	203,61	67,87
29	195,14	5,48	200,62	70,27
30	195,79	4,99	200,78	70,22
	192,00 - 205,80	2,62—11,24	193,77—214,20	67,87—74,91

Grenzzahlen.

Acidum oleïnicum crudum flavum.

(Gelbe Roh-Ölsäure.)

Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl, heiss	Jodzahl nach Hübl-Waller
1	181,00	14,56	165,56	83,61
2	184,80	16,80	201,60	84,35
3	186,58	13,11	199,69	81,94—81,97
4	183,78	13,15	196,93	81,45—81,68
5	—	—	—	81,10 82,28
6	182,10	12,81	194,91	83,67—83,70
7	181,88	12,25	194,13	84,56—84,67
8	—	—	—	84,17
9	183,16	13,59	196,75	85,41—85,93
10	185,45	9,83	195,28	84,44—84,67
11	—	—	—	84,67—85,13
12	184,80	8,87	193,67	84,25
13	187,60	4,67	192,27	84,08
14	179,20	12,60	191,80	—
15	181,29	10,78	192,07	85,07—85,91
16	—	—	—	85,65
17	181,31	11,24	192,55	80,10
18	—	—	—	80,20
19	181,49	11,02	192,51	79,45
20	181,68	12,06	193,74	80,51
21	181,63	10,25	191,88	82,90
22	181,03	12,53	193,56	84,12
23	181,09	8,77	189,86	83,13
24	180,84	8,41	189,25	83,31
25	194,22	5,84	200,06	76,15—76,48 !
26	—	—	—	75,90 !
27	195,32	7,52	202,84	73,42—74,13 !
28	—	—	—	76,64 !
29	182,30	27,67 !	209,97 !	75,69 !
30	182,25	27,15 !	209,40 !	75,85 !

Nr.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl, heiss	Jodzahl nach Hübl-Waller
31	183,31	26,97!	210,28!	75,46!
32	183,18	25,17	208,35!	76,48—76,71!
33	198,15	4,92	203,07!	85,70
34	—	—	—	86,15—86,31
35	199,53	6,50	206,03!	85,23
36	199,27	7,88	207,15!	85,36
37	194,11	10,99	205,10!	68,89!
38	194,39	10,67	205,06!	69,03!
39	195,81	7,91	203,72	68,03!
40	195,85	7,83	203,68!	68,06!
41	194,52	6,93	201,45	67,48!
42	194,72	6,46	201,18	67,66!
43	202,57	4,49	207,06!	69,15!
44	202,61	5,02	207,63!	69,62!
45	201,42	5,43	206,85!	72,94!
46	201,42	4,97	206,39!	72,28!
47	201,34	5,02	206,34!	72,68!
48	201,61	5,40	207,01!	73,37!
49	199,90	4,63	204,53!	74,08!
50	200,23	4,55	204,78!	74,47!
51	201,36	5,44	206,80!	72,19!
52	203,37	4,16	207,53!	72,19!
53	202,15	6,83	208,98!	69,46!
54	202,91	7,09	210,00!	69,76!
	179,20—203,37	4,67—16,80	189,25—202,15	79,45—86,31
			Grenzzahlen.	

Es ist uns noch in keinem Jahr so schwer gefallen, den Anforderungen entsprechende gelbe Roh-Ölsäure zu erhalten, wie in diesem Jahr. So musste eine grosse Anzahl wegen zu hoher Esterzahl und weitere Muster wegen zu niedriger Jodzahl beanstandet werden. Die kalte Verseifungsmethode von Henriques hat bei weisser und gelber Roh-Ölsäure gute Resultate gegeben.

Schluss der Abt.: Öle und Ölsäuren

Gummi arabicum.

(Arabischer Gummi.)

Nr.	% Asche	Säurezahl
1	2,00—2,10	11,20
2	2,30	12,60—12,60
3	4,10	14,70—15,40
4	2,50	11,20—11,90
5	4,35	8,40—9,80
6	3,30	15,40—16,80
7	3,50	16,80—18,20
	2,00—4,35	11,20—18,20
	Grenzzahlen.	

Die Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen. Die Bestimmung der Säurezahl vermag die äussere Prüfung, weiterhin die Prüfungen der D. A. III nicht zu ersetzen, sondern nur zu ergänzen.

Manna.

(Manna.)

Die im Laufe des Jahres erhaltenen Zahlen sind folgende:

Nr.	% Feuchtigkeit	% Asche	% in Weingeist löslich	% in Weingeist unlöslich
1	9,70	1,45	85,93	3,79
2	11,28	1,62	83,52	5,36
3	5,49	2,00	89,13	5,81
4	9,50	1,50	87,09	3,75
5	11,17	2,32	87,72	2,38
6	9,60	2,20	83,10	7,19
7	10,37	1,80	87,06	2,88
8	9,85	3,80	78,15	9,47
9	8,80	1,60	87,15	5,18
10	9,05	1,45	87,15	5,18
11	11,25	1,35	86,65	2,65
12	9,78	1,35	88,21	1,24
13	9,25	1,70	82,98 83,70	6,78 7,00
14	7,80	1,65	86,11 86,68	5,54 —
15	7,40	1,70	83,36 84,60	2,86 4,02
16	9,45	2,55	84,94 87,08	3,56 6,03
	5,49 - 11,28	1,35—3,80	78,15—89,13	1,24—9,47

Grenzzahlen.

Mel crudum.

(Roh-Honig.)

Bevor wir die Resultate mitteilen, möchten wir eine Berichtigung vornehmen.

In den vorjährigen Annalen hat sich in der Arbeit über Kunsthonig S. 200 ff. ein stereotyper Fehler in Bezug auf das Komma eingeschlichen.

So muss S. 201 unten heissen:

statt 1. 0,265 g **0,0265 = 1,325 %**
2. 0,210 **0,021 = 1,050 %**
3. 0,280 **0,028 = 1,40 %**

Weiterhin muss es heissen S. 202, Mitte:

statt 0,480 g = 24%: **0,048 = 2,4 %**

und S. 205:

statt 15 % **1,5 % Barytfällungen.**

Es ist also in den beregten Stellen überall das Komma um eine Stelle nach links zu rücken.

Die im Lauf des Jahres erhaltenen Werte bitten wir in folgender Aufstellung einzusehen.

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C. (Lös. 1 + 2)	Säurezahl	Polarisation Lösung 1 + 2	Prüfung auf Raffinose
1	1,1177	10,08	— 9,2— 9,3°	Negativ
2	1,1221	8,96	— 11,0—11,2°	„
3	1,1209	15,12	— 9,8—10,0°	„
4	1,1170	17,36	— 9,6°	„
5	1,1200	16,24	— 8,2°	„
6	1,1138	21,28 !	— 7,8—8,0°	Starke Trübung !
7	1,1024	18,48	— 18,0° !	Starke Trübung !
8	1,1196	23,52 !	— 9,4°	Negativ
9	1,1122	35,56 !	— 7,0°	„
10	1,1169	21,00 !	— 9,5°	„
11	1,1172	22,96 !	— 9,4°	„
12	1,1180	18,48	— 9,4°	„
13	1,1192	9,80	— 10,4°	„
14	1,1178	11.20	— 11,6°	„
15	1,1178	13,44	— 6,9°	„
.	1,1024—1,1221	8,96 18,48	—7,0 — 11,6°	Negativ
	Grenzzahlen.			

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden verschiedene Sorten wegen zu hoher Säurezahl und abnormer Polarisation beanstandet. Sowohl die qualitative Prüfung auf Raffinose, wie die quantitative auf Stärkezucker — ein Honig darf nicht über 1,5 % durch Metylalkohol und Baryt fällbare Anteile enthalten — nach Beckmann hat sich im Laufe des Jahres sehr gut bewährt und zu Beanstandungen von Honigsorten geführt, die schon in Rücksicht auf den niedrigen Preis von vornherein verdächtig erschienen.

Natrium bicarbonicum D. A. III.

(Doppeltkohlensaures Natron.)

Im Laufe des verflossenen Jahres erhielten wir bei dem hier in grossen Posten zur Untersuchung gelangenden Natriumbicarbonats folgende Zahlen:

Nr.	% Glührückstand	Nr.	% Glührückstand
1	63,00	15	63,12
2	63,07	16	63,15
3	62,90	17	63,28
4	63,14	18	63,28
5	63,02	19	63,35
6	62,70	20	63,23
7	62,93	21	63,35
8	62,90	22	63,35
9	62,93	23	63,05
10	62,83	24	63,00
11	62,90	25	63,28
12	63,00		
13	64,09 !		62,70—63,35
14	62,92		Grenzzahlen.

Nuces Colae.

(Kolanüsse.)

Über die Wertbestimmung der Kolanuss und des Kolaextraktes.

Von Dr. KARL DIETERICH.

(Vortrag, gehalten vom Verfasser auf der 69. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Braunschweig, Abteilung für Pharmacie uud Pharmakognosie.)

A. Kolanüsse.

Die Kolanuss und ebenso die aus ihr hergestellten Präparate sind in der letzten Zeit aus dem Grunde mehr in den Vordergrund getreten, weil neben anderen Gebieten auch die deutschen Kolonialdistrikte in Afrika diese Droge kultivieren und nach Europa ausführen. So ist neuerdings besonders Warburg warm für die Verwendung dieser Droge eingetreten; gebraucht man sie doch jetzt nicht nur als Arzneimittel in vielen Formen, sondern auch als Futtermittel u. s. w. Es hat sich infolgedessen mit der Zeit das Bedürfnis herausgestellt, diese Droge auf ihren Wert zu prüfen und sie auf ihren Gehalt an wirksamen Stoffen zu untersuchen. Analysen von der Zusammensetzung der Kolanuss verdanken wir verschiedenen Forschern, von denen besonders Liebig (1), Attfield (2), Schlagdenhauffen und Heckel (3), Hilger (1), Chodat, Knebel (1) Knox und Prescott (4) u. a. m. genannt zu werden verdienen. Mit der analytischen Untersuchung der Kolanuss, speciell der Bestimmung der Alkaloid- oder richtiger der Xanthinkörper haben sich in neuerer Zeit mehrere Analytiker beschäftigt. Es seien genannt P. Charles, M. F. Jean (5), Knox und Prescott (4), K. Dieterich (6), Fromme (7), Bernegau (8) u. s. w. Zusammenfassende Abhandlungen über die Kola wurden teils in Zeitschriften veröffentlicht, teils finden sich solche in Lehrbüchern und zwar in ersteren von Seiler (9), Schuchhardt (10), Bernegau und Kalb (8), Kober (11), in letzteren von König (12), Hartwig, Flückiger (24) u. a. m. Über falsche Kolanüsse berichtet Th. Christy (13), über die Kolanusskultur die Apotheker-

Zeitung 1897, Nr. 35. Diese wenigen Litteraturangaben, welche dieselbe bei weitem noch nicht erschöpfen, mögen hier genügen, um zu zeigen, dass thatsächlich die Kolanuss in neuerer Zeit weit mehr an Interesse gewonnen hat, als man bei dem Konkurrenzkampf, den sie mit Kaffee und Thee als Genussmittel und anderen coffeïn- und theobrominhaltigen Drogen als bereits eingeführte Heilmittel zu bestehen hatte, erwarten konnte. Leider haben — ebenso, wie beim Thee und Kaffee in vergangenen Zeiten — die zusammenfassenden Abhandlungen und Kritiken nicht dazu beigetragen, um eine Klärung zwischen den verschiedenen Bestimmungs- und Untersuchungsmethoden hervorzubringen. Wohl aber haben sie das Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, dass sich bei den verschiedenen Bestimmungsmethoden bisher Zahlen ergaben, welche von einander noch zu viel abwichen, als dass Normalzahlen in Form von Grenzwerten nach oben und unten mit Sicherheit festgelegt werden konnten. Wenn ich nun auch diese Schwankungen und Differenzen nur zum Teil auf die verschiedenen und nicht einheitlichen Untersuchungsmethoden zurückführe — die Art der Gewinnung (14), die Art des Trocknens, die verschiedene Herkunft spielen hier eine grosse Rolle und beeinflussen die Resultate — so liegt doch das Bedürfnis vor, eine einheitliche Methode zur Wertbestimmung der Kolanuss und des Kolafluidextraktes, überhaupt der Kolapräparate zu schaffen. Diese Methode muss einfach sein und muss über die wichtigsten Bestandteile der Kola Aufschluss geben.

Bekanntlich enthält die Kolanuss neben Fett, Gerbsäure, Wasser, Extraktivstoff, Zucker, Stärke und Phlobaphenen (Kolarot) die Xanthinkörper Coffeïn, sowie auch Theobromin. Ausser diesen beschreiben verschiedene Forscher ein Glykosid, das Kolanin. Dem Coffeïn, Kolanin und Theobromin und zwar in Form ihrer kolagerbsauren Doppelverbindung dürfte in der Hauptsache die Wirkung zuzuschreiben sein.

Freilich ist durch neuere Arbeiten von Knox und Prescott (4) die Annahme, dass das Kolanin ein einheitlicher Körper, ein Glykosid sei, stark erschüttert worden. Diese Forscher weisen nach, dass wohl Coffeïn und Theobromin in kolagerbsaurer Verbindung vorliege, dass aber das sogenannte Glykosid Kolanin nichts sei, als eine Doppelverbindung von Coffeïn und Theobromintannat. Die von anderen Forschern als Verseifungsprodukt des Zuckeresters gefundene Glykose ist nach Knox und Prescott sekundäres Zersetzungsprodukt der Gerbsäure. Nach diesen Resultaten sind derartige Handelsprodukte wie Kolanin Knebel nicht mehr als einheitliche Körper anzusprechen, sondern als Mischungen der wirksamen Prinzipien der Kolanuss, die aber selbst als nicht einheitliche Körper ihre Wirksamkeit haben werden. Ich kann die Arbeiten von Knox und Prescott dahin bestätigen, dass jedenfalls das nach der Methode von M. F. Jean (5) erhaltene Rohkolanin und das nach seiner Methode gereinigte Kolanin ein sehr wechselnd zusammengesetzter Körper ist. Ich fand beispielsweise bei dem gleichen Untersuchungsmaterial oft gar kein Kolanin, dann wieder grössere Mengen; dann verloren die Rohkolanine sehr ungleich am Gewicht beim Reinigen. Zahlreiche

Analysen ergaben bei der Untersuchung von Extrakt folgende Werte für Roh- und reines Kolanin:

Erhalten:

	Rohkolanin	Gereinigtes Kolanin
I.	1,145 %	0,070 ! %
II.	1,601 „	0,092 ! „
III.	1,670 „	0,0995 „
IV.	1,295 „	0,1145 „
V.	1,4055 „	0,1145 „
VI.	1,236 „	0,0650 „
VII.	1,799 „	0,0690 „
VIII.	2,904 „	0,0880 „
IX.	0,789 „	0,0120 „
X.	0,761 „	0,0870 „
XI.	0,615 „	0,0850 „
XII.	1,205 „	0,0850 „
	0,615—2,904 %	0,012—0,1145 %

Das erhaltene Kolanin war meist ein harziger, amorpher nicht rein weiss aussehender Körper, der, wie die Zahlen zeigen, in seiner Menge ausserordentlich schwankte. Ich glaube nach diesen Erfahrungen, dass erstens die Bestimmung des Kolanins keinen einheitlichen Körper ergiebt, und dass zweitens — selbst bei Vorhandensein von einem Glykosid — die Methode von M. F. Jean nicht die geeignete ist. Man darf sich also hier bei der Kolanuss — ebenso wie bei Kaffee und Thee — darauf beschränken, Coffeïn und Theobromin, Fett, Wassergehalt und Asche zu bestimmen. Freilich haben die bisherigen Methoden alle, mit Ausnahme der nicht einwandsfreien von Knox und Prescott, nur das Gesamtcoffeïn und Theobromin bestimmen lassen, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, wieviel von diesem Gesamtalkaloid an freiem und gebundenem Coffeïn in der betreffenden Kolanuss vorhanden ist. Dass die natürliche Doppelverbindung von Coffeïn und Theobromin mit Kolagerbsäure sicherlich leichter resorbierbar ist, als das freie Coffeïn allein, scheint schon deshalb einleuchtend, weil auch die meisten Alkaloide in der Natur — beispielsweise im Opium — in natürlichen Doppelverbindungen vorkommen und jedenfalls anders wirken, als die freien Alkaloide; brauchen wir doch in der Medizin fast ausschliesslich die salz- oder schwefelsauren oder gerbsauren Salze der Alkaloide und in den seltensten Fällen die freien Alkaloide. Selbstredend rechnet man das Theobromin, ohne es zu isolieren, bei der Angabe in das Coffeïn mit ein, da das Theobromin von der Gesamtmenge der Xanthinkörper nur einen äusserst geringen Teil ausmacht. Nach Knox und Prescott kommen nur 1,48 Theobromin auf 100 Gesamtalkaloid. Die bisher gewonnenen und nach verschiedenen weiter unten zu besprechenden Methoden erhaltenen Coffeïnwerte mögen kurz nach den einzelnen Forschern wie folgt zusammengefasst werden:

	Coffeïn und Theobromin %
Schlagdenhauffen	2,09
Attfield	2,09
Geyger	2,06 —2,54
Semler (frische Nüsse)	2,794
Bernegau	1,80 —2,045
M. F. Jean	1,170–2,410
K. Dieterich (frische Nüsse)	1,15 —1,43
„ (getrocknete „)	1,76 —1,87
„ (gebrannte „)	1,04 —1,35
Knox und Prescott	2,745–3,652!!

K. Dieterich (6) hat auch nachgewiesen, dass die getrockneten Kolanüsse einen höheren Gehalt an Coffeïn haben und folglich wirksamer sein müssen als die gerösteten und dass mit dem Trocknen oder Erhitzen das freie Coffeïn zunimmt, indem die Doppelverbindung verseift und Gerbsäuren abgespalten und verändert (oxydiert) werden. Ebenso wie bei den Fetten die Säurezahl und Esterzahl, so wird hier bei der Kola das gebundene (die Estermenge) und das freie Coffeïn, das je nach der Behandlungsweise schwankt, von Bedeutung für die Wirksamkeit der Droge sein. Bei den gerösteten Kolanüssen wird allerdings das Kaffeearoma durch das Rösten bis zu einem gewissen Grade hervorgerufen, gleichzeitig aber verflüchtigt sich, ganz wie beim Kaffee, das Coffeïn, wie man sich leicht beim Rösten unter eine Sublimationsvorrichtung überzeugen kann, zum grossen Teil.

Was nun die Methoden, nach denen bisher gearbeitet wurde, betrifft, so lassen sich dieselben in zwei grosse Gruppen teilen:

I. solche Methoden, welche das Coffeïn isolieren ohne nachherige Reinigung;

II. solche Methoden, welche das Coffeïn isolieren mit nachheriger Reinigung.

Zur ersten Abteilung gehören folgende Methoden:

a) die bisherige Kalkmethode von K. Dieterich (6):
b) die Stickstoff- und Titriermethode von Knox und Prescott (4);
c) die Bleiacetatmethode von Delacour.

Zur zweiten Abteilung gehören die Methoden von

a) E. Schmidt (23);
b) Fromme (7).

Die Methoden von E. Schmidt, K. Dieterich und Fromme bedienen sich des Kalkes, die von Delacour des Bleiacetats, die von Dohme und Engelhard der Magnesia; Knox und Prescott und Kalb bestimmen nach Kjeldahl den Stickstoff und berechnen das Gesamtalkaloid hieraus. Weiterhin bestimmen Knox und Prescott das freie Coffeïn durch Titration; sie lassen erst mit Chloroform, dann mit Alkohol ausziehen und titrieren die erstere Lösung zur Bestimmung

des freien Coffeïns mit Jodlösung; aus dem zweiten alkoholischen Auszug wird das gebundene Coffeïn durch die Stickstoffbestimmung berechnet.

In erster Linie ist die Frage zu erörtern, ob das erhaltene Coffeïn noch einer Reinigung bedarf oder nicht. Die Grundprinzipien bei der Kalkmethode sind die, dass man den Kalk einerseits als Reinigungs- und Entfärbungsmittel, gleichzeitig zur Bindung des Fettes als Kalkseife und als Verseifungsmittel benutzt. Bei der Kalkmethode ist die Reinigung also am ehesten, wenn auch nicht gänzlich, wie ich zeigen werde, zu entbehren. Ebenso bewirkt Bleiacetat eine Trennung der färbenden von den nicht färbenden Bestandteilen. Die Methoden, welche aus dem Rückstand den Stickstoff bestimmen lassen, gleichgiltig wie dieser Verdampfungsrückstand erhalten wurde, müssten die Reinigung der erhaltenen Alkaloide schon deshalb vornehmen, weil neben den Xanthinkörpern auch andere stickstoffhaltige Körper vorhanden sein können, die dann fälschlich auf Rechnung des Coffeïns und Theobromins gesetzt würden. Was die Bequemlichkeit der Methoden für das Laboratorium betrifft, so ist die vorherige Isolation der Alkaloide und nachherige Bestimmung aus der Stickstoffmenge nicht nur anfechtbar, sondern vor allem zu umständlich. Die abnorm hohen Zahlen, welche Knox und Prescott durch die Stickstoffbestimmung erhielten, stehen mit den Zahlen aller anderen Forscher in Widerspruch. Ich bin der Ansicht, dass hier durch die alkoholische Behandlung wahrscheinlich neben dem gebundenen Coffeïn noch andere stickstoffhaltige Körper mit isoliert und mit bestimmt werden. Es ist die Existenz anderer stickstoffhaltiger Körper, aus denen die Xanthinkörper gebildet werden, nicht so unwahrscheinlich, da auch bei manchen anderen alkaloidhaltigen Drogen neben den stickstoffhaltigen Basen noch andere stickstoffhaltige Körper vorgefunden wurden. Um hierfür den Nachweis zu liefern, wurde eine grössere Menge Kolapulver nach Zusatz von CaO bis zur völligen Erschöpfung mit Chloroform ausgezogen. Die letzten Auszüge gaben, verdampft, keine Reaktion mehr auf Coffeïn, sondern enthielten nunmehr geringe Mengen von Kalk. Das so von Xanthinkörpern befreite Kolapulver wurde, nach dem Verfahren von Knox und Prescott, mit Alkohol erschöpft und der alkoholische Auszug verdampft. Es resultierte eine amorphe, bräunliche Masse, welche stark „stickstoffhaltig“ war. Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass erstens neben den Xanthinkörpern noch andere stickstoffhaltige Körper in der Kola vorhanden sind, und dass bei dem Verfahren von Knox und Prescott nicht nur die Xanthinkörper, sondern auch obige Stickstoffkörper mit bestimmt und somit zu hohe Zahlen erhalten werden. Es ist nach diesen Erfahrungen bei der Kolanuss vor allem auf die basischen Eigenschaften der beiden Xanthinkörper Rücksicht zu nehmen und, auf dieser chemischen Eigenschaft fussend, die Isolation und Reinigung von Coffeïn und Theobromin vorzunehmen. Betreffs Bestimmung des Coffeïns durch Titration sei bemerkt, dass sich dasselbe aus dem Grunde nicht titrieren lässt, weil die gebildeten Salze durch

den Überschuss der Säure wieder zersetzt werden. Über grundlegende Versuche der Titration von Coffeïn mit Jod lassen Knox und Prescott leider nichts verlauten, was um so nötiger wäre, als die Litteratur hierüber grosse Widersprüche aufweist; vergl. „Über die Einwirkung von Jod auf Coffeïn" von Kippenberger und Gomberg (17, 18, 19). Die Zahlen, welche Knox und Prescott durch Titration für das freie Coffeïn fanden, sind ebenfalls zu hoch. Bedient man sich ihres Verfahrens unter Ersatz der Titration durch Säurereinigung nach dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren, so erhält man weit niedrigere Zahlen.

Ich komme somit zu den Reinigungsmethoden, welche man bisher anwendete, um aus den erhaltenen Rohalkaloiden die reinen Körper zu isolieren. Es sind von diesen folgende zu nennen:

I. diejenige von E. Schmidt (23): Reinigung durch Wasser,

II. diejenige von Fromme (7): Reinigung durch absoluten Alkohol,

III. diejenige mit Spiritus von 90 %.

Alle diese Methoden geben, wie ich zeigen werde, nur unreine Xanthinkörper.

Es geht aus dieser grossen Anzahl von Methoden zur Isolierung und Reinigung und aus den daran geknüpften Betrachtungen jedenfalls zur Genüge hervor, dass ein einfaches Verfahren, welches gestattet, die Kolanuss, das Kolafluidextrakt, überhaupt Kolapräparate auf ihren Wert zu prüfen, noch fehlt. Die bisherigen Methoden geben entweder nur unreine Körper, unzuverlässige Werte, oder sie weisen Fehler in der praktischen Ausführung auf.

Nachdem sich bei den narkotischen Extrakten die von E. Dieterich (26) ausgearbeitete Ätherkalkmethode als am einfachsten und relativ zuverlässigsten erwiesen hat, lag es mir schon früher nahe, auch bei der Kolanuss und dem Kolaextrakt den Kalk als Aufschliessungsmittel zu verwenden. Freilich sind hier ebenso, wie bei den narkotischen Extrakten Kautelen sowohl für die „Extraktion", als für die „Reinigung" nötig, welche nur auf Grund einer Vorversuchsreihe aufgebaut werden konnten.

Ich gestatte mir im folgenden zuerst über die Vorversuche zu berichten, welche sich auf die Bestimmung der Gesamtalkaloide und ihre nachherige Reinigung beziehen.

Vorversuch I. 0,3044 Coffeïn wurden mit 10 g CaO (ungelöscht) im Soxhlet $^3/_4$ Stunde extrahiert. Erhalten: 0,3146 g. Differenz: 0,0102 zuviel Es wird eine Spur Kalk mitgelöst.

Vorversuch II. Der sub I erhaltene Rückstand in der Patrone wird noch $^1/_2$ Stunde mit Chloroform weiter extrahiert Es wird beim Verdunsten des Chloroforms wieder Rückstand (Spuren) erhalten, der aber die Coffeïnreaktion (als Amalinsäure) nicht giebt, sondern aus Kalk besteht. Extrahiert man nochmals den Patronenrückstand, so erhält man wieder geringe Rückstände von CaO.

Vorversuch III. 0,4004 g Coffeïn mit einer aus 10 g CaO hergestellten Kalkmilch im Wasserbad zur Trockne verdampft und mit

Chloroform ausgezogen. Erhalten: 0,5132. Differenz: 0,1132 zuviel. Es geht viel Kalk mit in Lösung. Um im Rückstand von 0,5132 g Gewicht das wirkliche Coffeïn zu bestimmen, wird das Coffeïn mit Säure gebunden, mit Ammoniak verseift und mit Äther ausgeschüttelt. Erhalten: 0,2750 g Coffeïn, also gegen 0,4004 g des angewendeten Coffeïns um ein Drittel weniger. Die Kalkmilch wirkt demnach bei zu langem Erhitzen zersetzend auf das Coffeïn; dieser Versuch bestätigt die Befunde von Hilger und Jukkenack (21) und Strecker (22). H. und J. glauben, dass sich deshalb Kalk und Kalkmilch für die Coffeïnbestimmung nicht eignen. Dieser Ausspruch ist zu weit gefasst. Es trifft dies wenigstens nach meinen Versuchen hier bei der Kolanuss nur dann zu, wenn man den Kalk zu lange auf die coffeïnhaltige Droge wirken lässt. Bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln erhält man, wie Versuch IV und V zeigen wird, normale Werte.

Vorversuch IV. 0,3546 g Coffeïn mit Salzsäure neutralisiert, etwas Säure im Überschuss zugesetzt, mit 10 g CaO (ungelöscht) verrieben und $^3/_4$ Stunde im Soxhlet extrahiert. Erhalten: 0,3720. Differenz 0,0174 zuviel. Man erhält also wieder etwas zuviel durch Verunreinigungen an Kalk.

Vorversuch V. Die sub IV erhaltenen 0,3720 g kalkhaltiger Rückstand werden mit Säure gelöst, im Scheidetrichter mit Ammoniak verseift und mit je 20 ccm Chloroform drei Mal ausgeschüttelt. Erhalten: 0,3430 g (angewendet 0,3546 g). Differenz: 0,011 g zu wenig. Es ist also bei $^3/_4$stündiger Einwirkung von Kalk nichts zersetzt worden und bis auf minimale, auf Arbeitsverluste zu setzende Spuren, alles Coffeïn wiedererhalten worden.

Vorversuch VI. Extrahiert man eine Mischung von Coffeïn, das man mit einem Ueberschuss Salzsäure neutralisiert hat, und CaO (ungelöscht) mehrere Stunden im Soxhlet, so tritt schon nach Verlauf von einer Stunde eine Blähung und Erhitzung der Masse ein, es werden sowohl Coffeïn, als Chloroform zersetzt und man erhält zu niedrige Werte.

Vorversuch VII. Es wurden zwei gleichgehende Versuche angestellt, aus Kolanüssen die Doppelverbindung mit ungelöschtem Kalk einerseits und mit gelöschtem Kalk andererseits zu verseifen und zwar innerhalb einer Stunde. Während ungelöschter Kalk das Coffeïn bis auf geringe Verluste giebt, genügte gelöschter Kalk bei einer Einwirkung von einer Stunde nicht, um die Doppelverbindung zu spalten und alles Coffeïn frei zu machen.

Die nun folgenden Versuche beziehen sich auf die Reinigung des durch Kalk erhaltenen Alkaloidrückstandes:

Vorversuch VIII. a) 0,3044 g Coffeïn mit 10 g ungelöschtem CaO vermischt und $^3/_4$ Stunde extrahiert. Der Rückstand wird mit Wasser gelöst, filtriert, ausgewaschen und verdampft. Erhalten: 0,2874. Differenz: 0,017 zu wenig; Coffeïn kalkhaltig.

b) 0,5238 g Coffeïn werden in heissem Wasser gelöst, filtriert, ausgewaschen und wieder verdampft. Erhalten: 0,5156 g. Differenz: 0,0082 zu wenig.

Vorversuch IX. 0,4998 g Coffeïn mit 90 prozentigem Weingeist und Tierkohle erwärmt, filtriert, nachgewaschen und eingedampft: Erhalten: 0,4552. Differenz: 0,0446 g zu wenig.

Vorversuch X. Aus Kolanüssen isoliertes Rohcoffeïn wurde nach Fromme mit absolutem Alkohol und Tierkohle gereinigt, filtriert, ausgewaschen und gewogen. Es ergab sich keine Differenz im Aussehen und keine im Gewicht. Absoluter Alkohol ist also zur Reinigung völlig unbrauchbar und zwar schon deshalb, weil Coffeïn in absolutem Alkohol nur schwer löslich ist, während die harzigen Verunreinigungen leicht gelöst und nicht von der Kohle aufgenommen werden.

Vorversuch XI. 0,5068 Coffeïn wurden mit Normalsalzsäure im Überschuss versetzt, mit ungelöschtem Kalk verrieben, mit Chloroform $^3/_4$ Stunde extrahiert und der Rückstand mit Normalsalzsäure gelöst, die Flüssigkeit im Scheidetrichter stark ammoniakalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Erhalten: 0,48545. Differenz: 0,021 zu wenig. Das Coffeïn ist kalkfrei!

Vorversuch XII. Die aus Kolanüssen erhaltenen Rückstände von Rohalkaloiden wurden mit Alkohol absolutus, mit Spiritus 90 %, mit Wasser und mit Säure gereinigt und auf Kalk geprüft.

0,318 g Alkaloidrückstand gab, mit Alkohol 90 % und Tierkohle gereinigt, 0,296 g Rückstand, der kalkhaltig war.

Ein zweiter Rückstand, 0,293 g wiegend, gab nach dem Reinigen mit Alkohol 0,272 g Rückstand, ebenfalls kalkhaltig.

Ein dritter Alkaloidrückstand von 0,289 g Gewicht wurde mit Wasser gereinigt und 0,278 g kalkhaltiger Rückstand erhalten.

Ein vierter, 0,305 g wiegend, gab nach der Reinigung mit Wasser 0,278 g Rückstand; ebenfalls kalkhaltig.

Nur ein fünfter, mit Säure gereinigter Rückstand war völlig weiss und rein und vor allem kalkfrei.

Ein „mit Wasser" gereinigtes Rohcoffeïn von 0,1138 g Gewicht gab 0,0034 = 2,99 % Asche; 0.1242 g „mit Säure" gereinigtes Rohcoffeïn gab 0,000 = 0,00 % Asche.

Aus diesen Vorversuchen lassen sich für die bisher gebräuchlichen Methoden und für die neu aufzustellende Methode folgende Schlüsse ziehen:

1. Zwischen der Verwendung von ungelöschtem Kalk und Kalkmilch besteht insofern ein grosser Unterschied, als bei Einwirkung von nur einer Stunde die Kalkmilch nicht genügt, um die Doppelverbindung in der Kolanuss zu spalten; ungelöschter Kalk hingegen vermag schon in $^3/_4$ Stunde alles Coffeïn frei zu machen.

2. Längere als eine dreiviertelstündige Einwirkung von ungelöschtem Kalk ruft eine Zersetzung des Coffeïns hervor, weshalb bei Verwendung von ungelöschtem Kalk nur $^3/_4$ Stunde extrahiert werden darf.

3. Bei Verwendung von Kalkmilch muss längere Zeit extrahiert werden, um alles Coffeïn frei zu machen, freilich tritt auch hier bei zu langer Einwirkungsdauer Zersetzung des Coffeïns ein.

4. Bei der dreiviertelstündigen Extraktion des Kolapulvers mit

Chloroform unter Verwendung von ungelöschtem Kalk wird etwas Kalk mit gelöst, der das Rohcoffeïn mit verunreinigt.

5. Um ein wirklich reines und vor allem „kalkfreies" Coffeïn zu erhalten, darf man die Reinigung weder durch Wasser, noch durch absoluten Alkohol bewerkstelligen, sondern man muss sich der Reinigung durch Säure bedienen. Hierbei bleiben die Verunreinigungen ungelöst, während der Kalk zu Chlorcalcium umgewandelt wird. Bringt man diese Flüssigkeit nach exakter Filtration und Nachwaschen des Filters in einen Scheidetrichter, setzt Ammoniak im Überschuss zu, so wird alles Coffeïn abgespalten. Durch Ausschütteln mit Chloroform wird nun das Coffeïn und Theobromin gelöst, während das vorher bei der Filtration noch nicht entfernte Chlorcalcium ungelöst zurückbleibt.

Das so erhaltene Coffeïn ist sehr weiss und aschefrei. Der Unterschied zu dem mit Wasser oder Alkohol gereinigten ist in jeder Beziehung sehr gross.

6. Die durch die mechanische Arbeit der Reinigung entstehenden Verluste sind bei der alkoholischen Reinigung am grössten, bei der wässrigen und der sauren Reinigung am geringsten.

7. Es giebt demnach weder die Methode von E. Schmidt, welche das erhaltene Rohcoffeïn durch Wasser reinigt, noch diejenige von Fromme, welche absoluten Alkohol verwenden lässt, noch die von mir früher veröffentlichte Methode ein wirklich reines Coffeïn.

8. Vor dem Vermischen des Kolapulvers mit dem ungelöschten Kalk empfiehlt es sich, es zur besseren Zugängigkeit mit etwas Wasser anzufeuchten.

Schliesslich noch einige Worte über die vor kurzer Zeit von Bernegau (8) über die Kalkmethode veröffentlichte Besprechung: Derselbe glaubt auf Grund einiger Analysen von Kalb (8) erstens, dass die Kalkmethode zu niedrige Werte gäbe, und zweitens, dass der Kalk das Coffeïn zersetze. Letzteres ist, wenn man wie Kalb verfährt und bis 50 Stunden extrahiert, richtig und bereits bekannt (vergleiche Vorversuch III). Es ist dann auch nicht wunderbar, dass Kalb aus 0,1080 g Rohcoffeïn durch die Stickstoffbestimmung nur 0,0464 g Coffeïn erhielt. Extrahiert man, wie oben angegeben, mit ungelöschtem Kalk nur $^3/_4$ Stunde, so erhält man nicht nur alles Coffeïn, sondern sogar etwas mehr durch die Verunreinigung mit Kalk. Letzteres wird nur durch die Säurereinigung beseitigt. Auch beim Trocknen des „kalkhaltigen" Coffeïns kann bei zu hoher Temperatur eventuell eine Zersetzung stattfinden. Ich bringe darum vorsichtshalber die Coffeïnlösung, wie meine Methode zeigen wird, nicht ganz zur Trockne, sondern entferne erst den Kalk; hierauf kann man ruhig bei 100° C. trocknen.

Endlich glaubt Kalb, dass die Doppelverbindung in der Kolanuss sehr schwer verseifbar sei, und das Kalk nicht genügend stark wirke. Kalb erhielt nämlich nach erneuter Extraktion immer wieder nach Verdunsten des Chloroforms neue Rückstände, die er für Coffeïn ansprach. Ich habe oben mit Vorversuch II bereits gezeigt, dass man bei wiederholter Extraktion allerdings immer wieder neue Anteile aus-

ziehen kann. Dieser Rückstand giebt aber die Coffeïnreaktion nicht, sondern besteht zum grössten Teil aus Kalk. Ausserdem ergaben weitere Versuche, dass die Doppelverbindung von Coffeïn und Kolagerbsäure ziemlich leicht verseifbar ist, sodass sogar schon ohne Anwendung von Wärme die Verseifung auf kaltem Wege genügt, um alles Coffeïn abzuspalten.

Unter Einhaltung bestimmter Kautelen und unter Benutzung der richtigen Reinigungsmethode erhält man mit der Kalkmethode normale Werte.

Ich gebe meiner verbesserten Methode zur Bestimmung des Gesamtalkaloides: des Coffeïns und Theobromins in der Kolanuss folgende Fassung:

10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmässig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Dieselbe wird im Soxhletschen Apparat $^3/_4$ Stunde ausgezogen — jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft —, dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit heissem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Coffeïn, das jetzt völlig weiss ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an Gesamtalkaloid.

Neben dieser Bestimmung des Gesamtalkaloides kommt weiterhin die des freien Alkaloides und die daraus zu berechnende Menge gebundenen Coffeïns in Frage.

Ich gebe meiner Methode zur Bestimmung des freien und gebundenen Coffeïns unter gleichzeitiger Bestimmung des Fettes folgende Fassung:

10 g der fein geraspelten „trocknen" Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung, mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahiert im Soxhletapparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notiert dann das Gesamtgewicht von Fett und freiem Coffeïn Die erhaltene Mischung von Fett und freiem Coffeïn kocht man mit heissem Wasser aus, filtriert die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wässrige Lösung verdampft man, nimmt das Rohcoffeïn, wie oben bei der Gesamtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm Normal-

salzsäure auf, filtriert die Lösung, verseift mit Ammoniak und schüttelt nach $^1/_4$stündigem Stehen dreimal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an freiem Coffeïn. Subtrahiert man die gefundene Menge des freien Coffeïns von obiger Gesamtmenge von Coffeïn und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Coffeïns von der des Gesamtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Coffeïn.

Schliesslich bestimmte ich noch die Asche und den Wassergehalt des Kolapulvers nach der üblichen Methode.

In umstehender Tabelle gestatte ich mir, die mit meiner Methode erhaltenen Werte verschiedener „getrockneter", nicht gerösteter Kolanüsse mitzuteilen.

Man ersieht vor allem aus der Tabelle, dass das Rohcoffeïn, wenn man richtige Werte gewinnen will, unter allen Umständen und zwar mit Säure nach meiner oben gegebenen Methode gereinigt werden muss. Im Durchschnitt enthält nach diesen Analysen das Rohcoffeïn noch 30—32 % Verunreinigungen. An Gesamtalkaloiden (gereinigt) zeigen die von mir untersuchten Nüsse 0,904—1,68 %, also durchschnittlich 1,282 %. An gebundenem Coffeïn 0,788—1,252 %, also durchschnittlich 1,020 %, an freiem Coffeïn 0,106—0,778 %, also durchschnittlich 0,417 %, an Fett 0,324—1,298 %, also durchschnittlich 0,811 % und an Asche 2,79—5,46 %, also durchschnittlich 4,120 %. Das Verhältnis von freiem zu dem gebundenen Coffeïn schwankt zwischen 1 : 1,1 und 1 : 8,0, beträgt also durchschnittlich 1 : 4,5. Während hier infolge rationeller Behandlung bei allen Sorten das gebundene Coffeïn mehr als das freie beträgt, können auch Nüsse, wie ich bei dem zu den Fluidextrakten verwendeten Rohmaterial zeigen werde, vorkommen, bei denen das Verhältnis umgekehrt ist.

Was nun die Wertbestimmung und Beurteilung der Kolanüsse auf Grund der erhaltenen Zahlen betrifft, so ist eine Droge mit hoher Gesamtalkaloidzahl (die Angabe des Gesamtalkaloides bezieht sich selbstredend nur mehr auf die nach der Reinigung erhaltenen Werte) und mit hohem Gehalt an gebundenem Alkaloid jeder anderem vorzuziehen. Ich habe schon oben erwähnt, dass es von Vorteil ist, die natürliche Coffeïndoppelverbindung und nicht das freie Coffeïn zur Wirkung zu bringen. Ebenso wie ein Fett mit höherer Säurezahl einem mit niedriger nachsteht, ebenso würde ich eine Kolanuss mit viel gebundenem Coffeïn einer solchen mit viel freiem, aber wenig gebundenem Coffeïn vorziehen. Das hierbei natürlich in erster Linie eine möglichst hohe Prozentzahl an Gesamtalkaloid, auf das sich wenig freies und viel gebundenes Coffeïn verteilen soll, zu berücksichtigen ist, brauche ich nicht noch besonders auszuführen. Es würden demnach Nr. 1 u 3 und 4 u. 9 und 10 der Tabelle die besten Nüsse sein; von diesen wären wieder Nr. 1, Nr. 9 und Nr. 10 den anderen Nummern deshalb vorzuziehen,

Nr.	Gesamtalkaloid ungereinigt %	Gesamtalkaloid gereinigt %	Freies Coffeïn %	Gebundenes Coffeïn %	Fett %	Wasser %	Asche %	Verhältnis von freiem zu gebundenem Coffeïn
1	1,996	1,626	0,374	1,252	0,586	10,62	2,79	1 : 3,3
2	1,338	0,904	0,196	0,788	0,324	11,41	5,46	1 : 4,0
3	2,060	1,680	0,728	0,952	0,518	12,31	3,33	1 : 1,1
4	1,804	1,518	0,386	1,132	0,776	12,09	3,36	1 : 2,9
5	1,174	0,970	0,106	0,864	0,600	11,10	3,22	1 : 8,0
6	1,924	1,168	0,506	1,174	0,732	11,80	3,08	1 : 2,3
7	2,148	1,356	0,274	1,082	1,298	10,86	3,41	1 : 3,9
8	1,704	1,420	0,224	1,196	0,646	10,44	3,23	1 : 5,3
9	2,620	1,623	0,391	1,232	0,529	9,49	2,80	1 : 3,1
10	2,068	1,650	0,652	0,998	0,592	13,52	3,59	1 : 1,6
Grenzzahlen	1,174 — 2,62	0,904 — 1,68 %	0,106 — 0,728 %	0,788 — 1,252 %	0,324 — 1,298 %	9,49 — 13,52 %	2,79 — 5,46 %	1 : 1,1 — 1 : 8,0
Durchschnitt	1,897 %	1,282 %	0,417 %	1,020 %	0,811 %	11,50 %	4,120 %	1 : 4,5

Im Anschluss an diese Resultate zeigt Redner verschiedene Coffeïne vor, die er nach verschiedenen Methoden aus der Kolanuss isoliert hat. Man ersieht aus den Demonstrationspräparaten deutlich, dass das nach des Redners Methode isolierte Coffeïn dasjenige ist, welches am reinsten weiss und am schönsten krystallinisch ist.

weil sie verhältnismässig mehr gebundenes Coffeïn als freies enthalten. Nr. 5 und Nr. 8 zeigen zwar sehr wenig freies Coffeïn und nur den 8. resp. 5. Teil vom gebundenen Coffeïn, müssen aber trotzdem als minderwertig bezeichnet werden, weil sie überhaupt zu wenig Gesamtalkaloid haben. Eine Ware, die unter 1 % Gesamtalkaloid aufweist, ist als geringwertig zu verwerfen. Im allgemeinen scheint das Verhältnis vom freien zum gebundenen Coffeïn zwischen 1 : 1 und 1 : 8 zu schwanken. Dass diese grossen Schwankungen an freiem Coffeïn auch hier zum grossen Teil, ebenso wie bei anderen Drogen, auf die Art der Behandlung bei der Gewinnung zurückgeführt werden müssen, scheint ebenso wahrscheinlich, als nachgewiesenermassen mit dem Trocken- und Röstprozess die freien Gerbsäuren und ihre Oxydationsprodukte zunehmen und mehr freies Coffeïn abgespalten wird. Dass die gerösteten Kolanüsse thatsächlich bei dem Röstprozess an Gesamtcoffeïn verlieren und dass das freie Coffeïn in seinem Verhältnis zum gebundenen zunimmt, werden sowohl die getrockneten und gerösteten Rohmaterialien, die ich zur Darstellung der Fluidextrakte benutzte, als auch die aus ihnen hergestellten Extrakte beweisen.

Endlich möchte ich zur Identifizierung der Kolanuss — besonders dort, wo sie in Pulverform vorliegt und der Nachweis des Coffeïns allein nicht genügt oder die Beurteilung nach Form und Gestalt unmöglich ist — folgendes einfache, chemische Verfahren empfehlen, welches neben der mikroskopischen Prüfung angewendet werden kann:

20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus; am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man presst dann ab, filtriert und bringt das Filtrat in ein weisses Glas, dessen Breite mindestens 10 cm beträgt. In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Curcumatinktur erinnernde Fluorescenz. Diese Reaktion giebt nur ungeröstetes Kolapulver.

B. Kolafluidextrakt.

Für das Kolafluidextrakt und für die Kolatinktur finden sich nur sehr wenige Angaben in der Litteratur; so hat kürzlich Seiler (9) einige Daten französischer Autoren referiert, die allerdings Zahlen zu Tage fördern, dass man fast an einen Druckfehler glauben könnte, wenn sich diese Angaben in dem betreffenden Referate von Seiler nicht wiederholten und wenn sie nicht nur von diesem, sondern auch neuerdings wieder — merkwürdigerweise, ohne dass die betreffenden Referenten sich an diese unglaublichen Zahlen gestossen hätten — weiter abgedruckt worden wären.

Man hat nämlich in der per percolationem hergestellten Tinktur einen Prozentsatz von 3,4 bis 4,5 % Coffeïn gefunden und im Fluidextrakt gar 6,17 %! Nimmt man an, dass die Tinktur 1 : 5 hergestellt und das Fluidextrakt so bereitet ist, wie alle Fluidextrakte, dass nämlich 1 Teil Fluidextrakt 1 Teil Droge entspricht, so kann bei Anwendung von 100 g bestem Kolapulver mit einem Höchstgehalte von 1,5—2 % Coffeïn und Theobromin (Seiler giebt nach M. Jean als Höchstgehalt 2,4 % an) in das Fluidextrakt nur im höchsten Falle das in Kolanüssen enthaltene 1,5—2 % Coffeïn übergehen; die Tinktur hingegen, da hier im allgemeinen 5 Teile Tinktur 1 Teil Kolapulver entsprechen (1 : 5 nach der Pharmac. française, oder 20 : 8, Ausbeute 100 nach der Pharm. Helv.), wird in 100 Teilen nur $^1/_5$ des im Ausgangsmaterial vorhandenen Coffeïns enthalten können. Ich sehe hierbei ganz davon ab, dass Arbeitsverluste entstehen und dass das Coffeïn, resp. die Doppelverbindungen, vielleicht nicht einmal quantitativ in das zum Ausziehen oder Perkolieren verwendete Material übergehen. Neben dieser einfachen Überlegung liefern die von mir erhaltenen, weiter unten mitzuteilenden Werte den analytischen Beweis, dass obige von Seiler u. a. m. referierten Werte ausländischer Autoren falsch und aus der Litteratur auszuscheiden sind.

Zur Herstellung des Kolafluidextraktes ist vor allem die Frage zu erörtern, welches Material zu verwenden ist. Es kommen in England und Amerika vielfach frische, bei uns aber meistens geröstete Nüsse zur Verarbeitung. Man röstet die Droge, um ihr einen kaffeeartigen Geschmack zu verleihen; freilich geht das, wie K. Dieterich nachgewiesen hat, auf Kosten der wirksamen Bestandteile. Es bilden sich hierbei empyreumatische Stoffe, das Coffeïn wird aus seiner Doppelverbindung zum Teil abgespalten und verflüchtigt sich. Ausserdem bringt das Rösten einen Gewichtsverlust von 25 % mit sich. Ich habe schon oben ausgeführt, dass zweifelsohne die natürliche Doppelverbindung von Coffeïn und Theobromin mit der Kolagerbsäure wirksamer ist, als das freie Coffeïn. Schon aus diesem Grunde muss man sich zur Verarbeitung nur getrockneter Ware, welche also noch zum grössten Teil die natürliche Coffeïn-Theobromindoppelverbindung enthält, entschliessen. Aber ganz abgesehen von dieser Thatsache sind schon deshalb die getrockneten Nüsse zu verarbeiten, weil sie wirksamer sind, als die gerösteten. Der Geschmack kommt hier, wo es sich in erster Linie doch um ein Arzneimittel handelt, nur entfernt in Frage.

Um der Kolanuss den erdigen Geschmack zu nehmen, hat man, wie bei der Cascara, Entbitterungs- und den Geschmack verbessernde Methoden angewendet: Magnesia, Kalk u. s. w. Welche Einflüsse diese Behandlungsweise hat, werden die analytischen Resultate zeigen.

Was nun die Bestandteile des Kolafluidextraktes betrifft, so finden wir in demselben als wirksame Körper — durch den Alkohol ausgezogen — die Doppelverbindung des Coffeïns und Theobromins mit Kolagerbsäure, freie Gerbsäuren, freies Coffeïn, Gerbstoffe, Phlobaphene (Kolarot), Extraktivstoffe und das sogenannte Kolanin als Glykosid.

Letzteres ist jedoch, wie schon Eingangs erwähnt, wahrscheinlich kein Glykosid, sondern ein Mischprodukt der wirksamen Xanthinkörper aus der Kolanuss. Demnach richtet sich die Wertbestimmung und Untersuchung des Kolafluidextraktes auf die Feststellung des

a) Gesamtalkaloides,
b) freien Coffeïns,
c) gebundenen Coffeïns,
d) Trockenrückstandes,
e) spezifischen Gewichtes,
f) der Identität.

Ehe ich nun die Analysen selbsthergestellter, auf verschiedene Weise und aus verschiedenem Material bereitete Kolafluidextrakte mitteile, seien zuvor die Vorversuche besprochen, welche zur Aufstellung meiner Methode führten. Auch beim Fluidextrakt sind bei Verwendung von Kalk zur Bestimmung des Gesamtalkaloides und andererseits ohne Kalk zur Bestimmung des freien Alkaloides Kautelen nötig, welche sich durch Vorversuche ergaben.

Vorversuch I. Dampft man 20 g Fluidextrakt mit 10 g ungelöschtem Kalk nach innigem Mischen ein, so tritt bald ein Punkt ein, wo sich die ganze Masse ausserordentlich erhitzt und mit einem Male trocken wird. Man erhält dann infolge der Zersetzung von Coffeïn zu geringe Werte.

Vorversuch II. Wiederholt hat man diesen Versuch unter Ersatz des ungelöschten Kalkes mit Kalkmilch, so erhält man ebenfalls zu geringe Werte, indem die Kalkmilch bei der kurzen Dauer der Einwirkung nicht genügt, um alles Coffeïn frei zu machen.

Vorversuch III. Dampft man 20 g Fluidextrakt zum dicken Extrakt oder soweit ein, dass aller Alkohol entfernt ist, und setzt nach dem Erkalten 10 g oder so viel ungelöschten Kalk zu, dass beim Verreiben eine krümelige Masse entsteht, so erhält man eine Mischung, welche direkt ebenso wie die Verreibung von angefeuchtem Kolapulver und ungelöschtem Kalk zur Bestimmung des Gesamtalkaloides verwendet werden kann.

Für diese Extraktion dieser krümeligen Masse und für die Reinigung des daraus erhaltenen Rohalkaloides gelten dieselben Vorversuche, wie ich sie unter „Kolanüsse", Abt. A., mitgeteilt habe.

Auf Grund dieser Versuche konnte ich für die Bestimmung des Gesamtalkaloides im Kolafluidextrakt folgende Methode aufstellen:

20 g des Kolafluidextraktes dampft man bis zur Sirupkonsistenz oder so lange ein, bis aller Alkohol entfernt ist und verreibt den Rückstand mit 10 g oder so viel ungelöschtem Kalk, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen lässt. Man extrahiert mit Chloroform $^3/_4$ Stunde — jedenfalls nur so lange, als die Chloroformlösung klar abläuft —, spült mit Chloroform nach und bringt die Lösung nicht gänzlich, sondern nur

annähernd zur Trockne. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr schwachem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Fassungsvermögen. Den Inhalt dieses Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Schütteln stehen und schüttelt nun dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man — am besten im Erlenmeyer oder einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit kochendem Wasser, nicht direkt auf den Dampf zu setzen) — und trocknet das Coffeïn bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „Gesamtalkaloid".

Das freie und gebundene Coffeïn bestimme ich nach folgender Methode:

20 g des Kolafluidextraktes dampft man zur Sirupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist und verreibt den Rückstand mit so viel gereinigtem Sandpulver, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen lässt.

Man extrahiert nun 2 Stunden mit Chloroform und verdunstet die Chloroformlösung. Den gefärbten Rückstand nimmt man im Schälchen unter gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und spült die Lösung auf ein Filter, wäscht Schale und Filter nach und bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Man macht nun stark ammoniakalisch und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus Die Chloroformlösung verdunstet man wie oben unter „Bestimmung des Gesamtalkaloides" angegeben und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „freiem Coffeïn". Durch Subtraktion des freien Coffeïns vom Gesamtalkaloid erhält man das „gebundene Coffeïn".

Die Reinigung des Coffeïns ist überhaupt nur mit Säure deshalb möglich, weil manche Fluidextrakte Glycerin enthalten, von welchem das Coffeïn nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

Spezifisches Gewicht des Extraktes und Trockenrückstand bestimmt man nach den bekannten Methoden.

Die Identifizierung des Kolafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand, oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identifiziert man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak,

wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Äther aus. Der verdunstete Äther hinterlässt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagentien zeigt.

Neben einer grossen Anzahl Handelsmarken untersuchte ich nach diesen Methoden vor allem verschiedene selbsthergestellte Fluidextrakte, und zwar aus dem Grunde, um festzustellen, auf welche Weise und aus welchem Material das wirksamste Fluidextrakt zu erzielen sei. Wenn auch die nur getrockneten, nicht gerösteten Kolanüsse nach meinen Untersuchungen die grössere Menge wirksamer Stoffe zeigten, so war der analytische Beweis, trotzdem man es erwarten muss, noch nicht erbracht, dass auch das Fluidextrakt aus nur getrockneten Nüssen mehr wirksame Stoffe aufweise, mit anderen Worten, dass die grössere, vorhandene Menge von gebundenen und freien Xanthinkörpern thatsächlich durch den Alkohol aufgenommen wird. Es kamen zu diesem Zweck folgende 6 selbsthergestellte Extrakte zur Untersuchung:

I. aus nur getrockneten Nüssen; 1 Teil Droge = 1 Teil Extrakt
a) ohne Zusatz hergestellt,
b) mit Magnesia usta } zur Entbitterung;
c) mit Calcaria usta }

II. aus gerösteten Nüssen; 1 Teil Droge = 1 Teil Extrakt
a) ohne Zusatz hergestellt,
b) mit Magnesia usta } zur Entbitterung.
c) mit Calcaria usta }

Die Extrakte sub a wurden folgendermassen hergestellt:

1,000 Kolapulver aus getrockneten Nüssen
resp. 0,750 „ „ gerösteten „
20,000 Spiritus dilutus
1,000 Ausbeute.

Die Extrakte sub b wurden folgendermassen hergestellt:

1,00 Kolapulver aus getrockneten Nüssen
resp. 0,750 „ „ gerösteten „
0,030 Magnesia usta
20,000 Spiritus dilutus
1,000 Ausbeute.

Die Extrakte sub c werden folgendermassen hergestellt:

Ebenso wie sub. b., nur 0,030 Calcaria usta (ungelöscht).

Da beim Rösten die Nüsse 25 % an Gewicht verlieren, so entspricht 1 Kilo getrockneter Ware 750 g gerösteten Materials.

Um bei sämtlichen Extrakten gleiche Verhältnisse zu schaffen, bereitete ich alle Fluidextrakte aus derselben Droge und stellte ebenso nur aus dieser Droge das geröstete Material her. Die so er-

haltenen Untersuchungswerte bitte ich in folgenden Tabellen einzusehen:

I. Rohmaterial.

	Getrocknete Nüsse %	dieselben geröstet %
Gesamtrohcoffeïn	1,932	1,675
Gesamtreincoffeïn	1,732	1,362
Freies Coffeïn	1,110	0,952
Gebund. Coffeïn	0,662	0,410
Wasser	11,530	7,190
Asche	3,000	5,440
Fett	0,756	0,7687

Diese analytischen Ergebnisse zeigen wiederum, dass beim Röstprozess ein Verlust an Gesamtcoffeïn stattfindet und dass hierbei mehr freies Coffeïn aus der Doppelverbindung abgespalten wird. Es enthalten dann die nur getrockneten Nüsse — auf Gesamtalkaloid berechnet — 64 % freies und 36 % gebundenes, die gerösteten Nüsse aber mehr und zwar 70 % freies und nur 30 % gebundenes Coffeïn. Im allgemeinen enthält dieses Rohmaterial schon im voraus mehr und zwar mehr freies als gebundenes Coffeïn im Gegensatz zu den oben untersuchten und in der I. Abteilung mitgeteilten Kolanüssen.

Die aus diesen Rohmaterialien nach obigen Vorschriften hergestellten Fluidextrakte ergaben folgende Werte:

II. Fluidextrakte: (selbsthergestellte).

a) Aus nur „gebrannten" Nüssen,

	ohne Zusatz %	mit Magnesia %	mit Kalk %
Gesamtrohcoffeïn	1,064	2,150	2,075
Gesamtreincoffeïn	0,988	1,775	1,855
Freies Coffeïn	0,082	1,654	1,493
Gebund. Coffeïn	0,9065	0,121	0,326
Spez. Gewicht bei 15° C.	0,982	0,930	0,932
Trockenrückstand	13,00	7,540	5,000

b) Aus gerösteten Nüssen,

	ohne Zusatz %	mit Magnesia %	mit Kalk %
Gesamtrohcoffeïn	1,241	1,659	1,325
Gesamtreincoffeïn	0,978	1,089	1,152
Freies Coffeïn	0,556	0,943	0,972
Gebund. Coffeïn bei 15° C.	0,422	0,146	0,180
Spez. Gewicht	0,954	0,955	0,969
Trockenrückstand	9,620	10,120	9,760

Vergleicht man zuerst das ohne Zusatz aus nur getrockneten Nüssen bereitete Extrakt mit dem ungerösteten Ausgangsmaterial, so ersieht man, dass der Spiritus nicht alle Xanthinkörper aufgenommen hat, und dass besonders das freie Coffeïn, als in Spiritus dilutus schwer löslich — zum grossen Teil ungelöst geblieben und infolgedessen der aus der Berechnung hervorgehende Prozentsatz an gebundenem Coffeïn im Fluidextrakt etwas höher als im Ausgangsmaterial ist. Es scheint daher auch unzutreffend, wenn man schlechtweg sagt: „ein Teil Fluidextrakt enthält die wirksamen Teile von einem Teil Droge, oder ein Teil Fluidextrakt entspricht einem Teil Droge". Es werfen derartige Erfahrungen auf die Wirksamkeit der Fluidextrakte deshalb ein zweifelhaftes Licht, weil der bei jeder Droge und in allen Fällen verwendete Spiritus unmöglich überall genügen kann, um der betreffenden Droge sämtliche wirksamen Bestandteile zu entziehen. Man würde weit besser thun, das Lösungsmittel, resp. das zum Ausziehen verwendete Material, dem jeweiligen Individuell der einzelnen Droge anzupassen. Man würde das dann thun, wenn man beispielsweise mit Spiritus verschiedener Stärke gleichzeitig oder nacheinander die Droge erschöpfte. Die mit Magnesia und Kalk behandelten Fluidextrakte zeigen mit dem Reincoffeïngehalt des Ausgangsmaterials bis auf geringe Unterschiede eine völlige Übereinstimmung, es wird also durch Vermittlung der Alkalien alles Coffeïn abgespalten und sofort nach erfolgter Hydrolyse in das Lösungsmittel übergeführt.

Trotzdem müssen die mit Kalk und Magnesia, überhaupt mit Alkalien hergestellten Extrakte verworfen werden, da sie alles Coffeïn frei und fast gar kein Coffeïn mehr in Doppelverbindung enthalten. Wenn auch auf alkalischem Wege coffeïnreiche, an Extraktivstoffen arme und auch im Geschmack bessere Fluidextrakte erhalten werden, so sind ihnen doch solche, welche das Coffeïn zum grössten Teil gebunden enthalten, vorzuziehen. Freilich ist es, wie oben gezeigt, nicht so leicht möglich, die Coffeïndoppelverbindung als solche in das Fluidextrakt überzuführen, wenn man nur Spiritus dilutus verwendet.

Der verdünnte Spiritus löst die Doppelverbindung ebenso nur zum Teil, wie er auch das Coffeïn schwer aufzunehmen vermag, wenn nicht Alkalien anwesend sind. Schon Glycerin begünstigt die Überführung in das Fluidextrakt. Weiterhin zeigen — gegenüber dem Fluidextrakt ohne Zusatz — die mit Alkalien hergestellten Präparate höheres spezifisches Gewicht, hellere Farbe und niederen Trockenrückstand. Dies tritt besonders deutlich bei den aus ungerösteten Nüssen bereiteten Extrakten hervor.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass das mit Magnesia und in geringem Masse das mit Kalk aus getrockneter Ware bereitete Fluidextrakt eine intensive Fluorescenz, wie Curcumatinktur zeigte. Es scheint also auch hier, wie beim Catechu (25) ein fluorescierender Körper durch die Alkalien abgespalten zu werden. Ich werde versuchen, ebenso wie das von mir gefundene Gambirfluorescin auch dieses Kolafluorescin zu isolieren.

Was nun die Resultate betrifft, welche mir die Fluidextrakte aus

gerösteten Nüssen gaben, so ist folgendes zu bemerken: Auch bei dem aus gerösteten Nüssen hergestellten Fluidextrakt ist nur ein Teil des Coffeïns in das Extrakt übergegangen. Das Extrakt, welches ohne Zusatz hergestellt ist, zeigt im Gegensatz zu dem Extrakt, welches ohne Zusatz aus getrockneten Nüssen hergestellt wurde, einen höheren Gehalt an freiem Coffeïn, wie das hier verwendete geröstete Rohmaterial. Bei Zusatz von Alkalien zeigt sich, dass auch hier durch die Alkalien die noch geringe Menge der vorhandenen Doppelverbindung abgespalten wird und fast gar kein gebundenes Coffeïn mehr in diesem Fluidextrakt vorhanden ist. Die Menge an Gesamtcoffeïn steht — wie nach dem Rohmaterial zu erwarten ist — bei dem Fluidextrakt aus gerösteten Nüssen hinter dem aus ungerösteten zurück. Aus diesem Grunde ist ein Fluidextrakt aus letzterem Material wirksamer und einem aus ersteren Rohmaterial vorzuziehen.

Endlich sei noch bemerkt, dass die Fluidextrakte mit Alkali aus geröstetem Material bereitet keinerlei Fluorescenz zeigten, dass also durch den Röstprozess das Kolafluorescin zerstört wird. Man könnte diese sehr charakteristische Reaktion zur Unterscheidung eines aus getrockneten und gerösteten Nüssen hergestellten Kolafluidextraktes verwenden, wenn nicht die in den Nüssen vorhandene Doppelverbindung in Spiritus dilutus schwer löslich wäre und die Reaktion nur dann erhalten würde, wenn man die Nüsse von vornherein mit MgO oder CaO behandelt und dann auszieht. Demnach ist die vorhandene Kolafluorescindoppelverbindung schwer, der fluorescierende Körper selbst leicht in verdünntem Alkohol löslich.

Zusammenfassend ergiebt sich aus obigen Ausführungen, dass weder ein Extrakt aus gerösteten, mit oder ohne Alkalien, noch ein solches aus getrockneten Nüssen, mit oder ohne Alkalien, den vollen Gehalt an wirksamen Bestandteilen aufweist. Das relativ beste Fluidextrakt erhält man dann, wenn man ungeröstete Ware verwendet und ohne jeglichen Zusatz erschöpft.

Um mir nun über die verschiedenen Handelsprodukte und über ihren Wert ein Urteil zu bilden, untersuchte ich eine grosse Anzahl in- und ausländischer Fluidextrakte. Ich gestatte mir die Resultate in nebenstehender Tabelle mitzuteilen.

Aus diesen Zahlen sichere Schlüsse auf die Darstellungsmethode zu ziehen, ob beispielsweise getrocknete oder geröstete Nüsse verwendet wurden, wäre deshalb gewagt, weil ein hohes spezifisches Gewicht oder ein hoher Trockenrückstand ebenso auf einen Gehalt an Glycerin zurückgeführt werden kann, wie auf einen hohen, auf nur getrocknete Nüsse deutenden Gehalt an Extraktivstoffen. Können doch unter Umständen sehr „coffeïnreiche“ geröstete Nüsse, trotz Röstens, noch ein „coffeïnreicheres“ Fluidextrakt geben, als „coffeïnarme“ getrocknete Nüsse. Im allgemeinen zeigen aber die aus frischen Nüssen hergestellten Fluidextrakte den geringsten Trockenrückstand, die aus gebrannten Nüssen einen etwas höheren, die aus getrockneten Nüssen den höchsten Trockenrückstand.

Marke	Gesamt-Coffeïn Roh- %	Gesamt-Coffeïn Rein- %	Freies Coffeïn %	Gebundenes Coffeïn %	Spezifisches Gewicht %	Trockenrückstand %
1. F. R. B	1,747	0,840	0,810	0,030	0,973	11,32 (glycerinhaltig)
2. M. B. L.	1,354	1,144	0,275	0,869	0,981	13,30
3. L. & Co. L.	1,130	0,911	0,475	0,436	1,044	11,84 (glycerinhaltig)
4. Z. & Co. Fr. . . .	1,105	0,900	0,721	0,176	1,022	13,62 (glycerinhaltig)
5. G. & Co. Dr. . . .	0,765	0,672	0,187	0,485	1,007	10,12
6. B. & S. M.	1,074	0,823	0,616	0,257	1,036	19,34
7. Dr. P. D. . . .	1,223	0,810	0,438	0,372	1,036	19,39 (glycerinhaltig)
8. P. D. D.	0,7095	0,502	0,483	0,019	0,939	3,48 (aus frischen Nüssen)
9. P. D. D.	1,423	1,081	0,445	0,636	0,954	11,00
10. E. M. D.	1,415	1,236	0,217	1,019	0,969	11,47
11. R. Dr.	0,801	0,715	0,110	0,605	1,007	10,74
12. O. K. M.	1,074	0,891	0,660	0,231	0,985	10,45 (glycerinhaltig)
Grenzzahlen	0,765—1,747	0,502—1,236	0,110—0,810	0,03—1,019	0,939—1,036	3,48—19,39

(Vergleiche hierzu die Werte, welche die selbst hergestellten Extrakte ergaben.)

Ein Schluss lässt sich jedoch aus diesen Resultaten ziehen, dass nämlich die Mengen an wirksamen Bestandteilen so sehr schwanken und zum Teil so niedrige sind, dass es geboten scheint, jedes Kolafluidextrakt auf seine wirksamen Bestandteile und nicht nur auf seinen Trockenrückstand zu prüfen.

Solche Extrakte wie Nr. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 11 und 12 sind als minderwertig und als aus schlechtem Material hergestellt zu bezeichnen, die Nr. 2, 9 und 10 entsprechen den Anforderungen, welche man an ein rationell bereitetes Extrakt zu stellen berechtigt ist. Das Ffluidextrakt Nr. 10, welches sehr viel gebundenes und nur wenig freies, dabei über 1 % Gesamtalkaloid enthält, ist von allen Präparaten das beste.

Bei richtiger Herstellung darf ein Kolafluidextrakt, wie die oben mitgeteilten Werte der selbst aus getrockneten Nüssen ohne Zusatz hergestellten Fluidextrakte zeigen, nicht viel unter 1 %, muss aber mindestens 0,95 % Gesamtalkaloid (gereinigt) enthalten. In England wurden, wie der Chemist and Druggist kürzlich berichtete, Fluidextrakte mit Zuckerkouleur aufgefärbt. Ich habe hierauf alle obige Extrakte untersucht und hierbei das im Chemist and Druggist vorgeschlagene Verfahren zum Nachweis der Zuckerkouleur nur bedingungsweise als zuverlässig gefunden. Man soll das Fluidextrakt mit Bleiacetat fällen, dann filtrieren, mit verdünnter Schwefelsäure entbleien und filtrieren. Das Filtrat soll ungefärbt erscheinen. Ein Extrakt, welches nach dieser Behandlung gefärbt erschien, erwies sich trotzdem bei weiterer Untersuchung als zuckerfrei. Man muss, will man zuverlässig prüfen, stets das Filtrat nach der Neutralisation mit Fehling'scher Lösung prüfen. Mit Zuckerkouleur selbst verfälschte Fluidextrakte zeigten eine Färbung und reduzierten alle die Kupferlösung. Die Färbung allein genügt nicht, um auf Verfälschung mit Zuckerkouleur zu schliessen.

Von den jetzt im Handel befindlichen Kolapräparaten, die einer Untersuchung unterzogen werden müssen, seien folgende genannt:

Kolaessenz, Kolatinktur, Kolaextrakt, Kolasomatosetabletten, Kolapeptoncakes, Kolachokolade, Kolalimonadebonbons, Kolahafermehl, Kolalikör, Kolaliköressenz, Kolasuppenwürze, Kolaeigelbcrême, Kolamalzextrakt, Kolamalzkaffee, und die englischen Präparate Kolakolo, Kolaphosphat u. a. m.

Kolatinktur, überhaupt flüssige Kolapräparate behandele ich wie das Fluidextrakt, indem ich ein dickes Extrakt herstelle und wie oben verfahre. Trockenpräparate untersuche ich wie die gepulverten Nüsse.

Da es dem Nahrungsmittelchemiker bei dieser Menge von Kolagenussmitteln öfter vorkommen wird, Kolapräparate auf ihren Wert zu prüfen, so hoffe ich mit diesen Ausführungen einige Anhaltspunkte gegeben zu haben.

Litteratur.

1. Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreich von C. Hartwig, S. 105 und 106.
2. Jahresberichte 1865, 157.
3. Journal de Pharmacie VII 1883, 556.
4. Journal Americ. Chem. Soz. 19, 63—90.
5. Rép. de Pharmacie 3, Ser. VII, 99.
6. Helfenberger Annalen 1896 S. 207 ff.
7. Geschäftsbericht von Caesar & Loretz 1896.
8. Apotheker-Zeitung Nr. 48, 1897.
9. Schweizerische Wochenschrift f. Chemie u. Pharmacie 1797, Nr. 16.
10. Die Kolanuss, Rostock 1891.
11. Kober, Süddeutsche Apotheker-Ztg. Nr. 53, 1897.
12. Zusammensetzung und Prüfung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.
13. New Commerc plants and druggs Nr. 12, London 1897.
14. Ber. der Deutsch. Pharm. Ges. 1896, Heft 10.
15. Helfenberger Annalen 1896, S. 15.
16. Journal de Pharmacie et de Chimie 16 Ann. 1896, Nr. 11.
17. Zeitschrift für analytische Chemie XXXV, S. 406.
18. Zeitschrift für analytische Chemie XXXV, S. 466—468.
19. Lomberg: On the action of Wagn. Reag. upon Caffeïn usw.
20. Dezennium der Helfenberger Annalen S. 278 ff.
21. Apotheker-Zeitung Nr. 50, 422.
22. Annal. Chem. Pharm. 123, 360.
23. E. Schmidt, Organ. Chemie S. 1458.
24. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches.
25. K. Dieterich, Über Gambirfluorescin, Berichte der Pharm. Gesellschaft 1897, Heft 4.
26. Dezennium der Helfenberger Annalen 1887—1895, S. 251 ff.

Opium.

(Opium.)

Das im Laufe des Jahres erhaltene Opium gab uns folgende Werte:

Nr.	% Wasser	% Asche	% Morphin
1	21,10	4,60	13,43—13,55

Paraffine und Vaseline.

Ceresinum.

(Ceresin.)

Wir erhielten folgende Werte:

Nr.	Schmelzpunkt °C.	Nr.	Schmelzpunkt °C.	Nr.	Schmelzpunkt °C.
1	74,0	19	72,0—72,5	37	74,0
2	74,0	20	71,0—71,5	38	74,5
3	75,0	21	71,5	39	73,0
4	74,0	22	72,0	40	73,5
5	74,0	23	72,0	41	73,0
6	74,0	24	73,5	42	73,5
7	73,5	25	71,5	43	73,0
8	75,0	26	71,5—72,0	44	74,0
9	73,5	27	72,0	45	72,5
10	73,5	28	73,5		
11	75,0	29	72,5		71,0—75,0
12	74,0	30	73,5		Grenzzahlen.
13	72,0—72,5	31	73,0		
14	71,5—72,0	32	72,5		**Ceresinum**
15	71,5—72,0	33	74,0		**flavum.**
16	72,0	34	74,0		(Gelbes Ceresin.)
17	72,5	35	74,0		
18	72,5	36	74,5	1	71,5—72,0

Neben der Schmelzpunktbestimmung führen wir stets die Geruchprobe aus, indem wir das Muster auf kochendes Wasser werfen und so prüfen. Möglichst weisse, geruchlose und hochschmelzende Sorten sind für uns die brauchbarsten.

Paraffinum.

(Paraffin.)

	Nr.	Schmelzpunkt °C.
Paraffinum (aus Braunkohle)	1	57,0
	2	56,5
	3	56,0
	4	55,0
	5	55,0
		55,0—57,0 Grenzzahlen.
Paraffinum solidum D. A. III.	1	75,5
	2	70,5
	3	70,5—71,5
	4	73,0—73,5
	5	73,5—74,0
	6	73,5
	7	74,0 74,5
		70,5—75,5 Grenzzahlen.
Ozokerit	1	72,5—74,0
	2	74,5—75,0
	3	72,5 - 73,0
		72,5 75,0 Grenzzahlen.

	Nr.	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Säurezahl
Paraffinum liquidum D. A. III.	1	0,8814	—
	2	0,8788 !	(D. A. III. verlangt mindestens 0,880 !)
	3	0,8816	—
	4	0,8806	—
		0,8806—0,8816 Grenzzahlen.	
„ liquidum album II.	1	—	0,112
	2	—	0,224
	3	0,8620	—
	4	0,8620	—
	5	0,8620	—
	6	0,8620	—
	7	0,8610	—
	8	0 8603	—
	9	0,8605	—
	10	0,8610	—
		0,8603—0,8620 Grenzzahlen.	0,112—0,224
„ „ flavum .	1	0,9068	0,112

Vaselinum viscosum flavum.

(Gelbe Vaseline.)

Nr.	Säurezahl	Nr.	Säurezahl
1	0,168	10	0,110
2	0,224	11	0,110
3	0,224	12	0,170
4	0,280	13	0,220
5	0,224	14	0,170
6	0,168		0,110—0,280
7	0,224		Grenzzahlen.
8	0,168		
9	0,168		

Schluss der Abt.: Paraffine u. Vaseline.

Pulpa Tamarindorum cruda.

(Rohes Tamarindenmus.)

Nr.	% Kerne	% kernfreie Masse	% bei 100° C getrocknetes wässer. Extrakt	% freie Weinsäure	% Zucker
1	7,17	92,83	51,01 53,86	14,14	30,74
2	6,23	93,77	48,67 48,84	10,83	19,39 19,69
	6,23—7,17	92,83—93,77	48,67—53,86	10,83 14,14	19,39—30,74

Grenzzahlen.

Saccharum lactis.

(Milchzucker.)

Nr.	% in absolutem Alkohol löslich	Bemerkungen.
1	3,90!	Entsprach nicht d. Anf. d. D. A. III.
2	4,50!	„ „ „ „ „ „

Secale cornutum.

(Mutterkorn.)

Nr.	% bei 100° C getrockn. wässer. Extr.	% Alkaloid
1	12,91—13,00	0,155
2	17,12—17,84	0,255
3	15,07—15,29	0,264
4	18,40	0,320
5	17,00—17,05	0,320—0,340
	12,91—18,40	0,155—0,340
	Grenzzahlen.	

Nach unseren Erfahrungen sind die Grenzen des Alkaloidgehaltes, wie Nr. 5 zeigt, etwas höher zu ziehen, als sich in Lehrbüchern angegeben findet (0,1—0,2 %). Man kann 0,1—0,3 % Cornutin als Grenzen annehmen.

Semen Sinapis.

(Senfsamen.)

Die Methode, nach welcher wir das Senföl bestimmen, bitten wir in der zweiten Abteilung „Methoden“ einzusehen. Wir erhielten folgende Werte:

Nr.	% ätherisches Senföl
1	0,89—0,91
2	0,88—0,90
3	1,14—1,15
4	0,99—1,00
5	0,87—0,89
6	0,76—0,78
7	0,86—0,88
8	0,94
9	0,83—0,85
10	0,66—0,68
	0,66—1,15 % Grenzzahlen.

Die Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen.

Vegetabilien.

Blätter und Kräuter.

Folia Sennae Alexandrin.

(Alexandriner Sennesblätter.)

Wir bestimmten nur das wässerige Extrakt und erhielten folgende Werte:

Nr.	% bei 100° C. getrocknetes, wässeriges Extrakt
1	32,20—32,60
2	33,05—33,10
3	33,75—33,90
4	32,64—32,69
5	31,71—31,73
6	32,79—32 92
7	32,69—32,78
8	31,90—32,00
9	27,60—27,65
10	34,12—34,36
11	34,15—34,20
12	28,78—29,00
13	31,08—31,14
	27,60—34,36
	Grenzzahlen.

Früchte.

Fructus Juniperi.

(Wachholderbeeren.)

Nr.	% wässeriges, bei 100° C. getrocknetes Extrakt
1	35,85
2	36,45
3	32,78
4	33,45
5	28,90
6	29,15
7	31,80
8	32,60
	28,90—36,45 Grenzzahlen.

Rinden.

Während wir bei Cortex Cascarae Sagradae und bei Cortex Condurango nur alkoholisches Extrakt bestimmten, stellten wir bei Cascarilla nur den Gehalt an wässerigem Extrakt fest.

Cortex	Nr.	% bei 100° C. getrocknetes alkohol. Extrakt.	% bei 100° C. getrocknetes wässeriges Extrakt
Cascarae Sagradae	1	26,35	—
	2	26,38	—
	3	30,57	—
	4	30,80	—
	5	28,00	—
	6	28,01	—
	7	30,23	—
	8	30,35	—
		26,35 - 30,80 Grenzzahlen.	
Cascarillae	1	—	6,59
	2	—	6,61
	3	—	6,49
	4	—	6,50
	5	—	4,48
	6	—	4,64
	7	—	7,16
	8	—	7,20
			4,48—7,20 Grenzzahlen.
Condurango . . .	1	15,15	—
	2	13,70	—
	3	15,20	—
	4	13,30	—
	5	14,60	—
	6	14,66	—
		13,70—15,20 Grenzzahlen.	

Wurzeln und Wurzelstöcke.

Bei allen Wurzeln und Wurzelstöcken bestimmten wir — je nachdem — wässeriges oder alkoholisches Extrakt, bei Radix Ipecacuanhae nur den Emetingehalt nach der Kellerschen Methode:

Die erhaltenen Werte finden sich in nachstehender Tabelle vereinigt.

	Nr.	% bei 100° C. getrocknetes alkoholisches Extrakt	% bei 100° C. getrocknetes wässeriges Extrakt.	% Alkaloid	
Radix Belladonnae	1	—	—	0,66—0,70	
	2	—	—	0,32!	
	3	—	—	0,14!	
	4	—	—	0,15!	
	5	—	—	0,63—0,65	
				0,63 - 0,70	
				Grenzzahlen.	
				gewogen	titriert
Radix Ipecacuanhae	1	—	—	3,59	3,20
	2	—	—	2,65	2,41
	3	—	—	2,52	2,36
				2,52-3,59	2,36-3,20
				Grenzzahlen.	
Radix Gentianae	1	—	44,25—44,35	—	
	2	—	44,03—44,20	—	
	3	—	42,45—42,60	—	
	4	—	39,95—40,00	—	
	5	—	39,43—39,65	—	
	6	—	38,66—39,96	—	
	7	—	43,80—44,15	—	
	8	—	43,68—43,85	—	

	Nr.	% bei 100° C getrocknetes alkoholisches Extrakt	% bei 100° C. getrocknetes wässeriges Extrakt	% Alkaloid
Radix Gentianae .	9	—	43,33—43,41	—
	10	—	40,80—40,95	—
	11	—	40,13—40,20	—
	12	—	40,90—41,10	—
			38,66—44,35	
			Grenzzahlen.	
Radix Liquiritiae russica	1	—	32,80 —32,90	—
	2	—	27,60 !—27,90 !	—
	3	—	21,90 !—22,00 !	—
	4	—	26,75 !—26,85 !	—
	5	—	27,10 !—27,30 !	—
			32,86—32,90	
			Grenzzahlen.	
Radix Ratanhiae .	1	—	14,58—14,78	—
	2	—	17,28—17,33	—
			14,58—17,33	
			Grenzzahlen	
Radix Rhei Sinensis	1	38,70—39,00 !	—	—
	2	40,75—40,87	—	—
	3	40,05—40,90	—	—
	4	37,90—38,35 !	—	—
	5	43,50—43,80	—	—
	6	41,25—41,70	—	—
	7	38,38 !	—	—
		40,05—43,80		
		Grenzzahlen.		
Radix Senegae .	1	25,76	—	—
	2	20,41	—	—
	3	20,58	—	—
	4	25,78	—	—
		20,41—25,78		
		Grenzzahlen.		

	Nr.	% bei 100° C. getrocknetes alkoholisches Extrakt	% bei 100° C. getrocknetes wässeriges Extrakt	% Alkaloid
Rhizoma Hydrastis Canadensis	1	21,70—21,75	—	—
	2	22,30—22,30	—	1,69—1,73
	3	22,85	—	1,68
	4	—	—	1,49
	5	—	—	1,26—1,53
	6	22,15—22,50	—	2,21—2,27
	7	17,62—18,00	—	1,54—1,87
	8	19,82—19,85	—	2,34
		17,62—22,85	—	1,26—2,34
		Grenzzahlen.		

Hierzu ist zu bemerken:

Radix Belladonnae hatte einigemale sehr wenig Alkaloid; der Gehalt soll nicht viel unter 1% betragen.

Radix Ipecacuanhae war sehr gleichmässig und zeigte einen hohen Gehalt an Emetin.

Rad. Liquiritae russica musste verschiedentlich beanstandet werden, da unter 30% Ausbeute an Extrakt nicht zulässig ist; es war überhaupt infolge der nassen Jahreszeit die russische Wurzel rar und schlecht.

Auch Radix Rhei gab verschiedentlich unter der geforderten Menge von 40% Ausbeute an alkoholischem Extrakt.

Schluss der Abt.: Vegetabilien.

Wachse.

A. Bienenwachse.

Cera flava.

(Gelbes Bienenwachs.)

Es kamen in diesem Jahre eine sehr grosse Menge von gelben Wachssorten zur Prüfung. Dieselben führten zur Ausarbeitung folgender Studien über kalte und heisse Verseifung:

Über die Untersuchung von Wachs auf heissem und kaltem Wege.

Von Dr. KARL DIETERICH.

Der Zweck dieser Abhandlung soll ein doppelter sein: Erstens möchte ich an der Hand quantitativer Versuche einen weiteren Beitrag liefern, in welcher Weise die normalen Zahlen eines Wachses durch Verfälschungen beeinflusst werden, zweitens möchte ich an der Hand eines grossen Zahlenmaterials die Resultate mitteilen, welche ich beim Vergleich des heissen und des kalten Verfahrens erhalten habe.

Ich erlaube mir infolgedessen, zuerst zur Orientirung die heisse Methode von Hübl und die kalte Methode von Henriques hier kurz wiederzugeben:

I. Heisse Methode nach Hübl:

Man löst 3 g Wachs in 40 g Alkohol 96% (heiss), fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titriert dann bis zur Rotfärbung mit $\frac{n}{2}$-alkoholischer Kalilauge. Die Menge der verbrauchten ccm KaOH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet ergiebt die Säurezahl. Dieselbe titrierte Lösung versetzt man nun mit 20 ccm $\frac{n}{2}$-alkoholischer Kali-

lauge, kocht $^3/_4$ Stunden im Dampfbad und verdünnt mit 96%igem Alkohol. Man titriert nun mit $\frac{n}{2}$-Schwefelsäure zurück und bestimmt die gebundene Menge KaOH. Durch Multiplikation mit 28 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Esterzahl. Durch Addition von Säure- und Esterzahl erhält man die Verseifungszahl. Das Verhältnis von Säure- zur Esterzahl giebt die Verhältniszahl.

II. Kalte Methode nach Henriques:

Man löst 3 g Wachs unter Erwärmen in 25 ccm Petrolbenzin und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$-Kalilauge und mit Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rotfärbung. Hat man so die Säurezahl bestimmt, so setzt man 25 ccm $\frac{n}{1}$-alkoholische Kalilauge zu, bestimmt nach 24stündigem Stehen in der Kälte durch Zurücktitration die gebundene Menge Kali und erhält somit die Esterzahl.

Verseifungs- und Verhältniszahl wie oben.

Ich habe nun in hiesigem Laboratorium eine grosse Anzahl reiner Wachssorten mit beiden Methoden untersuchen lassen und gestatte mir, diese Resultate zuerst in umstehender Tabelle mitzuteilen.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass in den meisten Fällen die kalte Methode zu niedrige Werte liefert, d. h. dass die Zahlen wohl normal sind, ebenso das Verhältnis, dass aber fast immer kleine Differenzen zwischen beiden Bestimmungen bestehen, die die gewöhnlichen Titrationsfehler überschreiten. Allerdings konnte ich in einigen wenigen Fällen auch fast völlige Übereinstimmung konstatieren und die sehr geringen Differenzen unbeachtet lassen in Rücksicht darauf, dass das Wachs nie ganz homogen ist und in Rücksicht auf die jeder Titration anhaftenden Fehlerquellen. Wenn man bei Wachsuntersuchungen nach beiden Methoden bis auf Dezimalen übereinstimmende Zahlen erhält, so ist das Zufall oder — Optimismus. Denn wer grössere Posten Wachs, die zusammengeschmolzen wurden, in einzelnen Partien untersucht, der wird stets finden, dass diese einzelnen Partien, trotzdem sie von demselben Wachs stammen, immer etwas differieren, und völlig übereinstimmende Zahlen aus obigem Grund logischerweise nicht erwartet werden können. Eine ganz andere Frage ist nun die, ob — trotzdem die kalte Methode etwas niedrigere Werte liefert —

Tabelle Ia. Eigene Analysen reiner Wachse.

Nr.		Heisse Methode I	Heisse Methode II	Kalte Methode I	Kalte Methode II
1.	Säurezahl	21,00	21,00	20,07	19,60
	Esterzahl	76,53	76,07	75,13	75,60
	Verseifungszahl . .	97,53	97,07	95,20	95,20
2.	Säurezahl	20,53	20,53	18,67	18,20
	Esterzahl	75,14	74,67	70,93	71,40
	Verseifungszahl . .	95,67	95,20	89,60	89,60
3.	Säurezahl . . .	18,67	18,67	18,67	18,67
	Esterzahl	74,66	74,66	66,73	67,20
	Verseifungszahl . .	93,33	93,33	85,40	85,87
4.	Säurezahl	19,60	19,60	19,60	20,53
	Esterzahl	75,60	77,00	75,60	75,60
	Verseifungszahl . .	95,20	96,60	95,20	96,13
5.	Säurezahl	20,53	20,53	20,53	20,07
	Esterzahl	76,07	76,07	69,53	70,00
	Verseifungszahl . .	96,60	96,60	90,06	90,07
6.	Säurezahl	19,60	19,60	19,60	20,53
	Esterzahl	77,47	78,40	75,60	74,67
	Verseifungszahl . .	97,07	98,00	95,20	95,20
7.	Säurezahl	20,53	21,00	20,53	20,53
	Esterzahl	75,60	75,60	66,73	67,20
	Verseifungszahl . .	96,13	96,60	87,26	87,73
8.	Säurezahl	21,47	21,00	20,07	20,07
	Esterzahl	73,73	73,73	68,13	68,13
	Verseifungszahl . .	95,20	94,73	88,20	88,20
9.	Säurezahl	18,67	18,67	18,67	18,67
	Esterzahl	75,60	76,06	70,93	72,23
	Verseifungszahl . .	94,27	94,73	89,60	91,00
10.	Säurezahl	20,53	20,53	19,60	19,60
	Esterzahl	75,14	75,67	66,73	65,80
	Verseifungszahl . .	95,67	96,20	86,33	85,40

Nr.		Heisse Methode I	Heisse Methode II	Kalte Methode I	Kalte Methode II
11.	Säurezahl	19,60	19,60	19,60	19,60
	Esterzahl	77,77	78,40	74,20	74,20
	Verseifungszahl . .	97,37	98,00	93,80	93,80
12.	Säurezahl	20,07	20,07	19,60	19,60
	Esterzahl	75,13	76,08	68,60	68,60
	Verseifungszahl . .	95,20	96,15	88,20	88,20
13.	Säurezahl	20,07	20,07	20,07	20,07
	Esterzahl	74,20	73,73	67,67	66,73
	Verseifungszahl . .	94,27	93,80	87,74	86,80
14.	Säurezahl	19,60	19,60	19,60	19,60
	Esterzahl	77,93	78,87	73,73	74,20
	Verseifungszahl . .	97,53	98,47	93,33	93,80
Grenzzahlen	Säurezahl	18,67—21,47 (Heisse Methode)		18,20—20,53 (Kalte Methode)	
	Esterzahl	73,73—78,87 (Heisse Methode)		65,80—75,60 (Kalte Methode)	
	Verseifungszahl . .	93,33—98,47 (Heisse Methode)		85,40—96,13 (Kalte Methode)	
Durchschnitt	**Säurezahl . . . .**	**20,07** (Heisse Methode)		**19,37** (Kalte Methode)	
	Esterzahl	**76,30** (Heisse Methode)		**70,07** (Kalte Methode)	
	Verseifungszahl . .	**95,90** (Heisse Methode)		**90,80** (Kalte Methode)	
	Verhältniszahl . .	**1 : 3,3** (Heisse Methode)		**1 : 3,6** (Kalte Methode)	

die Methode überhaupt für die Praxis, vor allem für den Nachweis von Verfälschungen, brauchbar ist. Es war diese Frage bisher noch nicht beantwortet, da Henriques nur einige reine Wachse, nicht aber eine grosse Menge von Wachssorten, speziell von auch verfälschten Wachsen zur Erprobung seiner Methode herangezogen hatte. Es ist das um so mehr von Wichtigkeit, als ja nach meinen Untersuchungen und nach denen von Weinwurm, Buchner u. s. w. mit der heissen Methode von Hübl unter Umständen — vielleicht infolge von Zersetzung — auch bei reinem Wachs anormale Zahlen erhalten werden können.

Ich gestatte mir, ehe ich auf diese weiteren Untersuchungen näher eingehe, zuvor die Tabelle der verfälschten Wachse und zwar gleichzeitig die nach der heissen Methode einerseits und nach der kalten Methode andererseits erhaltenen Werte mitzuteilen.

Tabelle Ib. Eigene Analysen

Cera flava	Spec. Gewicht bei 15° C.	Säurezahl heiss	Säurezahl kalt
cruda { das zu den folgenden Verfälschungen verwendete Rohprodukt	0,9635	20,17 20,30	20,35 20,35
filtrata	0,9645—0,9646	19,83 20,17	19,87 19,87
cruda + 10 % Paraffin fest . . .	0,9596—0,9600	17,97 18,20	18,02 18,48
„ + 20 „ „ „ . . .	0,9546—0,9749	15,71 15,87	16,17 16,17
„ + 10 „ Stearinsäure . .	0,9637—0,9637	38,35 38,58	38,58 38,81
„ + 20 „ „ . .	0,9672—0,9673	57,52 57,52	57,29 57,75
„ + 10 „ Ceresin	0,9578—0,9580	17,56 18,02	18,02 18,02
„ + 20 „ „ . . .	0,9544—0,9547	16,17 16,40	16,17 16,17
„ + 10 „ Carnaubawachs .	0,9673	18,55 18,55	18,48 18,48
„ + 20 „ „ .	0,9706—0,9708	17,56 17,56	18,02 18,48
„ + 10 „ Japan-Wachs . .	0,9652—0,9655	19,60 19,60	19,87 20,35
„ + 20 „ „ . .	0,9686—0,9689	19,87 19,87	19,87 19,87
„ + 10 „ Schweinefett . . .	0,9604—0,9606	17,97 17,97	18,02 18,02
„ + 20 „ „ . . .	0,9584—0,9586	16,17 16,40	16,17 16,63
„ + 10 „ Rindstalg	0,9637—0,9638	15,71 18,25	17,56 18,48
„ + 20 „ „	0,9621—0,9622	16,17 16,40	16,63 16,63
„ + 10 „ Kolofon	0,9737—0,9738	33,39 34,19	34,19 34,19
„ + 20 „ „ . .	0,9831—0,9832	48,69 48,69	48,97 49,43

verfälschter Wachse.

Esterzahl		Verseifungszahl		Verhältniszahl	
heiss	kalt	heiss	kalt	heiss	kalt
74,67	72,80	94,84	93,15	3,70	3,58
74,90	72,80	95,20	93,15	3,69	3,58
75,13	73,73	94,96	93,60	3,79	3,71
74,20	73,73	94,37	93,60	3,68	3,71
67,20	63,93	85,17	81,95	3,74	3,55
66,03	63,00	84,23	81,48	3,63	3,41
58,33	57,40	74,04	73,57	3,71	3,56
58,33	57,63	74,20	73,80	3,68	3,55
67,67	63,93	106,02	102,51	1,76	1,66
67,90	63,47	106,48	102,28	1,76	1,64
60,20	57,40	117,72	114,69	1,05	1,00
60,43	57,40	117,95	115,15	1,05	0,99
69,53	64,40	87,09	82,42	3,96	3,57
69,30	64,40	87,32	82,42	3,85	3,57
56,93	56,93	73,10	73,10	3,52	3,52
59,27	56,93	75,67	73,10	3,61	3,52
75,13	67,21	93,68	85,69	4,05	3,64
75,13	67,21	93,68	85,69	4,05	3,64
75,13	62,07	92,69	80,09	4,28	3,44
75,13	62,53	92,69	81,01	4,28	3,33
87,73	84,00	107,33	103,87	4,48	4,23
87,97	84,47	107,57	104,82	4,49	4,15
100,33	98,93	120,20	118,80	5,05	4,98
100,57	98,93	120,44	118,80	5,06	4,98
86,33	84,47	104,30	102,49	4,80	4,69
86,33	84,93	104,30	102,95	4,80	4,71
96,83	95,67	113,00	111,84	5,99	5,92
97,77	96,13	114,17	112,76	5,96	5,78
87,73	85,87	103,44	103,43	5,59	4,89
88,20	84,00	106,45	102,48	4,83	4,55
97,53	96,60	113,70	113,23	6,03	5,81
98,93	96,60	115,33	113,23	6,03	5,81
68,13	65,80	101,52	99,99	2,04	1,92
69,07	66,27	103,26	100,46	2,02	1,94
62,53	61,13	111,22	110,10	1,28	1,25
64,40	60,90	113,09	110,33	1,32	1,23

Es zeigt sich, dass im allgemeinen *Paraffin* das spez. Gewicht erhöht, Säure-, Ester- und Verseifungszahl jedoch, wie zu erwarten, herabdrückt.

Stearinsäure erhöht das spez. Gewicht, ebenso erhöht es die Säure- und Verseifungszahl.

Ceresin drückt die Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.

Carnaubawachs drückt die Säurezahl herab, wodurch eine ganz abnorme Verhältniszahl resultiert; spez. Gewicht wird erhöht.

Japanisches Wachs erhöht das spez. Gewicht, erhöht die Ester- und Verseifungszahl.

Schweinefett drückt das spez. Gewicht herab; erhöht Ester- und Verseifungszahl.

Rindstalg drückt spez. Gewicht herab; erhöht Ester- und Verseifungszahl.

Colophonium erhöht spez. Gewicht, erhöht Säure- und Verseifungszahl, drückt Esterzahl herab.

In jedem Falle ist eine anormale Verhältniszahl entstanden; am unsichersten wäre ein Schluss auf das spez. Gewicht hin. Es zeigt sich hier wieder, dass kein Wachs wirklich homogen ist.

Gleichzeitig mit diesen Resultaten der heissen Methode habe ich, wie aus der Tabelle ersichtlich, auch die kalte Methode ausprobieren lassen und habe mein bei den reinen Wachsen (Tab. I) gefälltes Urteil auch hier bestätigt gefunden.

I. Fast ohne Ausnahme liegen die Zahlen der kalten Verseifung etwas tiefer, als die der heissen und

II. Mit Ausnahme des Ceresins, wo die kalte Verseifung viel zu niedrige Zahlen und keine abnorme Verhältniszahl ergab, lassen sich, ebenso wie mit der heissen Methode auch mit der kalten die üblichen Verfälschungen des Wachses nachweisen.

Ich habe schon oben ausgeführt, dass das Wachs kein homogener Körper ist, und dass die anorganischen und organischen

Verunreinigungen durch Filtration nicht völlig entfernt und somit auch selten genau übereinstimmende Zahlen bei zwei Wachsproben derselben Sorte erhalten werden können.

Um hierfür einen weiteren Beweis zu erbringen und um auch die Resultate kennen zu lernen, welche andere Analytiker mit der kalten Methode erhalten, so habe ich namhafte Analytiker gebeten, 3 von mir zugesandte Wachsproben, von denen ich je eine Sorte einer Wachssorte und zwar einer filtrierten entnahm, mit der heissen und kalten Methode zu analysieren und mir die Resultate mitzuteilen. Ich verschickte 3 Muster: Nr. I und III waren einer Sorte filtriertem Wachs entnommen und identisch, Nr. II war eine völlig andere Sorte. Wenn nun das Wachs, dem die Muster I und III entnommen waren, eine wirklich homogene Mischung darstellte — wofür die Möglichkeit durch Filtration geschaffen war — so mussten die Proben I u. III genau oder fast übereinstimmende Zahlen geben. Weiterhin musste sich zeigen, ob die kalte Verseifung auch — ebenso wie bei mir — in den Händen anderer Analytiker niedrigere Werte ergab und ob sich dieselbe überhaupt in anderen, als in den Händen des Autors anwendbar erweise.

Ich gestatte mir, betreffende Herren, die die grosse Güte hatten, mich in der Entscheidung dieser Frage zu unterstützen, zuvor namhaft zu machen und den Herren meinen verbindlichsten Dank auszusprechen:

Es sind dies folgende Herren:

1. Herr Apotheker u. Gremialvorstand Al. Kremel-Wien
2. „ Geheimrat Prof. Dr. Schwanert-Greifswald
3. „ Nahrungsmittelchemiker P. Soltsien-Erfurt
4. „ Prof. Dr. Ad. Claus-Freiburg
5. „ Prof. Dr. Thoms-Berlin
6. „ Sanitätsrat Dr. C. C. Keller-Zürich'
7. Kgl. Versuchsanstalt Charlottenburg-Berlin (durch frdl. Vermittlung von Herrn Dr. Holde)
8. Herr Dr. Rob. Henriques-Berlin.

Schliesslich sind auch von mir selbst dieselben Proben analysiert worden.

Ich bitte die Resultate in umstehender Tabelle einzusehen.

Tabelle II. Fremde Analysen reiner Wachse.

		R. Henriques			A. Kremel			H. Schwanert			P. Soltsien			A. Claus		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Heisse Methode nach Hübl	Säurezahl . .	19,8	19,5	19,9	19,83	20,20	19,65	19,60	17,73	19,13	19,60	19,60	19,10	20,00	20,60	20,10
	Esterzahl . .	72,10 74,4	73,9 74,5	72,3 75,0	73,75	75,26	74,49	70,93	73,73	64,40	70,90	71,40	71,90	57,80	70,10	66,70
	Verseifungszahl	91,90 94,2	93,4 95,4	92,2 94,9	93,58	95,46	94,14	90,53	91,46	83,53	90,05	91,00	91,00	97,80	90,70	86,80
Kalte Methode nach Henriques	Säurezahl . .	19,80	19,50	19,80	19,82 19,90	20,00	19,58 19,65	18,70	17,71	18,66	19,60	19,60	19,60	19,40	18,20	20,00
	Esterzahl . .	72,80 73,3	74,00	74,60 74,80	54,46 57,44	59,02 64,92	61,95 66,77	64,40	60,66	59,74	72,00	72,00	72,00	68,90	57,70	67,00
	Verseifungszahl	92,60 93,10	93,50	94,50 94,70	72,55 77,34	79,10 84,92	81,60 86,35	83,10	78,37	78,40	91,60	91,60	91,60	88,30	75,90	87,00

		H. Thoms			C. C. Keller			Kgl. Versuchsanstalt			K. Dieterich		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Heisse Methode nach Hübl	Säurezahl . .	16,80	17,26	17,70	20,07	19,60 20,07	20,07	18,90 19,80	19,30 19,70	19,00 19,30	19,83	20,17	19,83
	Esterzahl . .	76,50	81,20	75,60	72,80 73,70	71,40	70,90	72,90	72,10 72,40	71,10 74,40	74,20 75,13	74,67 74,92	74,20 75,13
	Verseifungszahl	93,30	98,46	93,30	92,70	91,00	90,97	91,80 92,70	91,70 91,80	90,10 90,70	94,37 94,96	94,84 95,20	94,37 94,96
Kalte Methode nach Henriques.	Säurezahl . .	19,60	20,80	20,80	20,07	20,07	20,05	19,00 19,30	20,20 20,80	18,90 19,76	19,87	20,35	19,87
	Esterzahl . .	65,30	66,20	57,80	60,70	61,10	58,80	70,90 71,60	70,10 71,70	73,40 73,70	73,30	72,80	73,30
	Verseifungszahl	84,90	87,00	78,60	81,40	81,17	78,75	89,90 90,90	90,30 92,50	92,30 93,40	93,60	93,15	93,60

Es geht aus dieser Tabelle hervor:

I. Dass die Proben I und III, trotzdem sie identisch waren, nicht gleiche Zahlen ergaben, somit das Wachs trotz Filtration kein homogener Körper ist und nur ausnahmsweise völlig übereinstimmende Zahlen geben kann.

II. Dass die Methode von Henriques sich in den Händen anderer Autoren nicht ausnahmslos bewährt, sondern zum Teil noch bedeutend niedrigere Zahlen gegeben hat, als ich sie konstatieren konnte.

III. Dass die Zahlen, die ich selbst erhielt, mit denen von Henriques selbst, von P. Soltsien und der technischen Versuchsanstalt nur annähernd stimmen.

Man hat neuerdings versucht — so Buchner — die Differenzen beider Methoden auf das Benzin zurückzuführen. Während ich niedrig siedendes Benzin verwendete, nahm Herr Dr. H. hoch siedendes. Buchner hat merkwürdigerweise mit jedem der beiden Benzine Unterschiede erhalten. Ich habe mir von Herrn Dr. H. etwas von seinem hoch siedenden Benzin ausgebeten und damit verseift, jedoch ohne irgend welche Unterschiede in den Resultaten zu erhalten. Herr P. Soltsien in Erfurt teilt mir freundlichst privat mit, dass auch er keinerlei Unterschiede bei Verwendung von hoch und niedrig siedendem Benzin konstatieren konnte. Es ist das auch nicht zu erwarten, da mit beiden Benzinen — was die Hauptbedingung ist — völlige Lösung eintritt.

Ich fasse mein Urteil — auf Grund dieses wohl genügenden Zahlen- und Analysenmaterials eignen und dem anderer Analytiker — über die kalte Verseifung folgendermassen zusammen:

Die kalte Methode giebt ebenso wie die heisse — bei reinen Wachsen Resultate, die zwar den Werten der heissen nahe kommen, ihnen aber nur in den seltneren Fällen vollständig entsprechen, die aber trotzdem einen massgebenden Schluss zu ziehen gestatten. In Zweifelsfällen, wo die heisse Methode unsichere Resultate giebt, ist die kalte wohl im stande, eine Entscheidung herbeizuführen.

Zum Nachweis von Verfälschungen hat sich die kalte Methode fast ohne Ausnahme (Ceresin ausgenommen) bewährt; es muss auch hier wieder konstatiert

werden, dass die Zahlen nicht mit denen der heissen Methode in jedem Falle übereinstimmen.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass völlig übereinstimmende Zahlen schon deshalb nicht zu erwarten sind, weil das Wachs keinen durchweg homogenen Körper darstellt.

Ich lasse infolgedessen in unserem hiesigen Laboratorium vorläufig, um noch grösseres Material zu sammeln, stets beide Methoden nebeneinander ausführen.

Diesem Urteil steht die Ansicht des Autors und einiger anderer Analytiker insofern entgegen, als dieselben durchaus übereinstimmende Zahlen erhalten haben wollen. Ich möchte bei dieser Gelegenheit besonders betonen, dass, um diese Frage zu entscheiden, nicht nur „einige" Analysen, die vielleicht gute Übereinstimmung zeigten, nötig sind, sondern eine ganze Reihe von Analysen. Nachdem ich mich seit mehr als Jahresfrist mit der Entscheidung dieser Frage unter Hinzuziehung zahlreicher reiner und verfälschter Wachse beschäftigt habe, so darf ich auch erwarten, dass meinem grossen Zahlenmaterial, das aus der Erfahrung eines Jahres und aus den Resultaten namhafter Fachmänner hervorgegangen ist, nicht nur „einige" Analysen als gleichwertig entgegengestellt werden. Schliesslich möchte ich auch nochmals darauf hinweisen, dass völlig übereinstimmende Zahlen aus den oben erörterten Gründen der nicht völligen Homogenität des Wachses ebensowenig erwartet werden dürfen, wie solche bis auf die Dezimalen zufällig stimmenden Analysen etwa als Norm und für die Beurteilung als massgebend erachtet werden dürfen. Die verhältnismässig geringen — wenigstens von mir gering erhaltenen — Unterschiede fallen, trotzdem sie vorhanden, um so weniger ins Gewicht als die kalte Methode trotzdem gestattet, auf die Reinheit eines Wachses massgebende Schlüsse zu ziehen.

Nachtrag.

Nachträglich teilt mir Herr Prof. Dr. Thoms in Berlin freundlichst mit, dass er die Verseifung mit einer Lauge ausgeführt habe, die nur 90% Alkohol enthielt und dass er niedrig siedendes Petrolbenzin — etwas anderes kann schlechterdings, ohne dass es in der Verseifungsvorschrift ausdrücklich bemerkt ist, nicht in Frage kommen — verwendet habe. Herr Prof. Thoms hat nun seine Analysen wiederholt und eine Lauge mit 96% Alkohol und hochsiedendes Benzin verwendet. Er erhielt folgende Werte:

	S. Z.	E. Z.	V. Z.
I. Mit Lauge von 96% Alkohol und mit hochsiedendem Benzin	21,4	71,8	93,2
II. Mit Lauge von 90% Alkohol mit Benzin D. A. III. . . .	20,8	57,8	78,6
Heisse Methode (vergl. Tabelle):	17,7	75,6	93,3

Hieraus würde zu schliessen sein, dass das Benzin die Ursache wäre, dass die Zahlen dann zu niedrig ausfielen, wenn D. A. III-Benzin — also niedrig siedend — verwendet würde. Das ist aber — wie Soltsien und ich (vergleiche oben) nachgewiesen haben, nicht der Fall. Es kann also nur an der Lauge resp. deren Alkoholgehalt liegen. Aber selbst wenn man — wie auch ich es ausnahmslos durchführte — nur diese an Alkohol starke Lauge verwendet, erhält man trotzdem keine vollständige Übereinstimmung, wie meine Zahlen und auch die Säure- und Esterzahl von Thoms Nr. I oben zeigen. Das Urteil bleibt also nach wie vor dasselbe, dass nämlich die kalte Verseifung nur in den wenigsten Fällen dieselben Werte giebt; es liegen vielmehr die Werte — auch bei Verwendung von an Alkohol starker Lauge und von hoch siedendem Benzin — fast regelmässig unter denen, die mit der Hüblschen Methode erhalten werden.

Nach Abschluss obiger Wachsarbeit wurden weiterhin eine sehr grosse Anzahl von Wachssorten auf beide Methoden untersucht und gestatten wir uns, diese zahlreichen Analysen in folgender Tabelle zu vereinigen.

Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl, heiss	Esterzahl, heiss	Verseifungszahl, heiss	Säurezahl, kalt	Esterzahl, kalt	Verseifungszahl, kalt	Schmelzpunkt °C.
1	0,965	20,07	76,53	96,60	—	—	—	—
2	—	19,60	75,60	95,20	—	—	—	—
3	0,964	19,13	72,80	91,93	—	—	—	—
4	—	19,13	72,33	91,46	—	—	—	—
5	0,964	20,07	72,80	92,87	—	—	—	—
6	0,964	20,07	75,13	95,20	—	—	—	—
7	0,964	20,07	74,20	94,27	—	—	—	—
8	0,964	20,07	72,33	92,40	—	—	—	—
9	0,9629	21,00	76,53	97,53	20,07	75,13	95,20	—
10	—	21,00	76,07	97,07	—	—	—	—
11	0,9625	21,47	75,13	96,60	19,60	75,60	95,20	—
12	—	21,47	78,40 !	99,87 !	—	—	—	—
13	0,9654	20,53	77,00 !	97,53 !	20,07	68,13	87,73	—
14	—	20,53	77,47 !	98,00 !	—	—	—	—
15	0,965	21,47	73,73	95,20	20,07	68,13	87,73	—
16	—	21,00	73,73	94,73	—	—	—	—
17	0,9531 !	13,53 !	58,33 !	71,86 !	—	—	—	—
18	0,9534 !	13,53 !	57,87 !	71,40 !	—	—	—	—
19	—	14,00 !	57,87 !	71,87 !	—	—	—	70,0
20	0,9497 !	15,40 !	53,20 !	68,60 !	—	—	—	—
21	0,9498 !	15,40 !	54,60 !	70,00 !	—	—	—	—
22	—	15,40 !	52,73 !	68,13 !	—	—	—	70,5
23	0,960	20,53	75,14	95,67	18,67	70,93	89,60	—
24	0,962	20,53	74,67	95,20	—	—	—	—
25	0,962	18,67	73,73	92,40	18,20	71,40	90,07	—
26	0,963	18,67	73,73	92,40	—	—	—	—
27	—	18,67	73,26	91,93	—	—	—	—
28	0,9621	20,53	75,14	95,67	—	—	—	—
29	—	20,53	75,67	96,20	—	—	—	—
30	0,9646	19,60	75,60	95,20	—	—	—	—
31	0,9656	19,60	77,00 !	96,60 !	—	—	—	—
32	0,9651	19,60	77,77 !	97,37 !	—	—	—	—
33	0,9654	19,60	78,40 !	98,00 !	—	—	—	—
34	0,9633	20,53	76,07	96,60	—	—	—	—
35	—	20,53	76,07	96,60	—	—	—	—
36	0,9629	20,07	75,03	95,20	—	—	—	—

Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl, heiss	Esterzahl, heiss	Verseifungszahl, heiss	Säurezahl, kalt	Esterzahl, kalt	Verseifungszahl, kalt	Prüfung nach Weinwurm
37	—	20,07	76,08	96,15	—	—	—	—
38	0,9656	19,60	77,47!	97,07!	—	—	—	—
39	0,9652	19,60	78,40!	98,00!	—	—	—	—
40	0,9625	20,53	75,60	96,13	—	—	—	—
41	—	21,00	75,60	96,60	—	—	—	—
42	0,965	18,67	75,60	94,27	—	—	—	—
43	0,964	18,67	76,06	94,73	—	—	—	—
44	0,9626	18,67	77,93!	96,60!	18,67	70,93	89,60	—
45	0,9628	18,67	77,93!	96,60!	18,67	72,33	91,00	—
46	0,9618	18,67	79,35!	98,02!	18,67	66,73	85,40	—
47	0,9617	18,67	79,80!	98,47!	18,67	67,20	85,87	—
48	0,963	18,67	74,66	93,33	18,67	66,27	84,94	—
49	0,962	18,67	74,66	93,33	18,67	65,33	84,00	—
50	0,9646	20,07	76,53	96,60	13,53	53,20	66,73	—
51	—	20,07	77,00!	97,07!	14,00	54,13	68,13	—
52	0,9499!	13,53!	58,80!	72,33!	—	—	—	—
53	0,9491!	13,53!	58,34!	71,87!	—	—	—	—
54	0,9502!	14,93!	60,20!	75,13!	14,93	52,27	67,20	—
55	0,9482!	14,93!	61,13!	76,06!	14,93	52,27	67,20	—
56	—	14,47!	52,73!	67,20!	14,93	46,67	61,60	—
57	—	14,93!	53,20!	68,13!	14,93	46,67	61,60	—
58	0,9627	19,60	80,27!	99,87!	20,53	66,27	86,80	Klar bleibend
59	0,9639	19,60	81,20!	100,80!	20,53	67,20	87,73	„ „
60	0,9655	21,47	83,53!	105,00!	20,53	74,20	94 73	„ „
61	0,9678!	21,47	83,07!	104,54!	20,53	74,20	94,73	„ „
62	0,9269!	10,73!	34,54!	45,27!	10,27	31,73	42,00	Starke Fällung
63	0,9264!	10,73!	34,54!	45,27!	10,73	31,27	42,00	„ „
64	0 9613	20,07	74,20	94,27	20,07	67,67	87,74	„ Trübung
65	0,9609	20,07	73,73	93,80	20,07	66,73	86,80	„ „
66	0,9646	19,60	77,93!	97,53!	19,60	73,73	93,33	Klar bleibend
67	0,9662!	19,60	78,87!	98,47!	19,60	74,20	93,80	„ „
68	0,9696!	18,67	74,66	93,33	19,13	69,07	88,20	„ „
69	0,9687!	18,67	74,20	92,87	19,13	69,07	88,20	„ „
70	0,9248!	8,40!	34,07!	42,77!	9,33	31,73	41,06	Starke Trübung
71	—	8,87!	33,13!	42,00!	9,33	31,73	41,06	„ „
72	0,9608	20,07	75,13	95,20	20,53	68,13	88,66	Klar bleibend

Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl, heiss	Esterzahl, heiss	Verseifungszahl, heiss	Säurezahl, kalt	Esterzahl, kalt	Verseifungszahl, kalt	Prüfung nach Weinwurm
73	0,9615	20,07	74,67	94,74	20,07	68,13	88,20	Klar bleibend
74	0,9634	19,60	74,67	94,27	19,60	68,13	87,73	„ „
75	0,9629	19,60	74,20	93,80	19,60	67,67	87,27	„ „
76	0,9618	19,13	75,60	94,73	19,13	68,60	87,73	Schwache Trübung
77	0,9625	18,67	75,13	93,80	19,13	68,60	87,73	„ „
78	0,9611	20,53	75,13	95,66	20,07	69,07	89,14	Klar bleibend
79	0,9606	20,07	74,67	94,74	20,07	69,07	89,14	„ „
80	0,9616	21,00	77,47 !	98,47 !	20,53	69,07	89,60	„ „
81	0,9609	20,53	76,53	97,06	20,53	69,07	89,60	„ „
82	0,9664 !	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	72,80	92,87	„ „
83	0,9644	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	73,27	93,34	„ „
84	0,9652	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	72,80	92,87	„ „
85	0,9648	20,07	78,40 !	98,47 !	20,07	72,80	92,87	„ „
86	0,9641	20,07	77,00 !	97,07 !	20,07	74,20	94,27	„ „
87	0,9646	20,07	77,93 !	98,00 !	20,07	74,67	94,74	„ „
88	0,9646	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	72,80	92,87	„ „
89	0,9653	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	73,27	93,34	„ „
90	0,9671 !	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	74,67	94,74	„ „
91	0,9674 !	20,07	77,46 !	97,53 !	20,07	75,60	95,67	„ „
92	0,9604	29,07	75,60	95,67	20,07	68,13	88,20	„ „
93	0,9608	20,07	74,67	94,74	20,07	67,67	87,74	„ „
94	0,9662 !	19,60	77,93 !	97,53 !	19,60	70,47	90,07	—
95	0,9656	19,60	78,40 !	98,00 !	20,07	70,00	90,07	—
96	0,9638	19,60	—	—	—	—	—	—
97	0,9632	19,60	77,93 !	97,53 !	19,60	70,00	89,60	Klar bleibend
98	0,9617	18,67	70,00 !	88,67 !	19,13	66,27	85,40	Schwache Trübung
99	0,9617	18,67	69,53 !	88,20 !	18,67	67,20	85,87	„ „
100	0,9630	19,60	74,20	93,80	—	—	—	—
101	—	19,13	74,67	93,80	—	—	—	—
102	0,9644	20,07	73,73	93,80	20,07	68,13	88,20	—
103	—	20,53	73,27	93,80	20,07	68,13	88,20	—
104	0,9616	21,00	75,13	96,13	20,53	69,07	89,60	—
105	—	20,53	74,67	95,20	20,53	69,07	89,60	—
106	0,9666 !	20,53	75,60	96,13	20,07	66,73	86,80	—
107	—	20,07	76,07	96,14	20,07	66,73	86,80	—
108	0,9658	20,53	73,73	94,26	20,53	62,53	83,06	—

Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl, heiss	Esterzahl, heiss	Verseifungszahl, heiss	Säurezahl, kalt	Esterzahl, kalt	Verseifungszahl, kalt
109	—	20,53	72,80	93,33	20,07	63,47	83,54
110	0,9628	20,53	72,80	93,33	20,07	59,73	79,80
111	—	20,53	73,73	94,26	20,53	60,20	80,73
112	0,9681 !	21,00	73,73	94,73	20,07	66,73	86,80
113	—	20,53	72,80	93,33	20,53	65,80	86,33
114	0,9647	20,53	73,27	93,80	20,07	70,00	90,07
115	—	20,07	73,73	93,80	20,07	70,00	90,07
116	0,9668 !	21,00	72,80	93,80	20,53	66,27	86,80
117	—	20,53	73,27	93,80	20,53	65,33	85,86
118	0,9659	21,00	72,80	93,80	20,53	66,27	86,80
119	—	21,00	72,80	93,80	20,53	66,27	86,80
120	0,9633	20,53	72,80	93,33	20,53	64,40	84,93
121	—	20,53	73,73	94,26	20,53	63,93	84,46
122	0,9657	20,53	72,80	93,33	20,53	63,93	84,46
123	—	20,07	73,33	92,40	20,07	63,47	83,54
124	0,9649	19,13	76,53	95,66	18,67	68,60	87,27
125	—	19,13	77,00 !	96,13 !	18,67	69,07	87,74
126	0,9667 !	18,67	76,53	95,20	18,67	70,00	88,67
127	—	18,67	76,53	95,20	18,67	69,53	88,20
128	0,9655	19,60	78,40 !	98,00 !	19,13	70,00	89,13
129	—	19,60	77,47 !	97,07 !	19,60	69,53	89,13
130	0,9645	21,00	74,67	95,67	—	—	—
131	—	20,53	75,60	96,13	—	—	—
	0,9600 0,966	18,67 21,47	72,33 76,53	91,46 97,53	18.20 20,53	59,73 75,60	79,80 95,67
	Grenzzahlen.						

Es geht auch hier wiederum in Bestätigung unserer in der vorhergehenden Abhandlung niedergelegten Erfahrungen hervor, dass die kalte Methode einerseits fast durchweg zu niedrige Werte liefert, dass sie aber andererseits ebenso die mit ! bezeichneten Wachse als unrein zu erkennen gegeben hat, wie die heisse Methode von Hübl.

Wir werden nach wie vor beide Methoden nebeneinander ausführen und an einem noch grösseren Zahlenmaterial definitiv zu entscheiden suchen, ob die kalte Methode trotz der vorhandenen Differenzen berufen ist, das heisse Verfahren voll und ganz zu ersetzen. Nach den bisherigen Erfahrungen liegen die Aussichten hierfür günstig.*)

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Weinwurmsche Prüfung überall in Übereinstimmung mit der anormalen Säure-, Ester- oder Verseifungszahl vorzügliche Dienste geleistet hat.

*) Chem. Revue 1897, Nr. 14, S. 195.

Cera japonica.

(Japanwachs.)

Nr.	Schmelzpunkt °C	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	53,0—53,5	19,60	197,87	217,47
2	—	19,60	198,80	218,40
3	53,0	19,60	201,13	220,75
4	53,0	19,13	206,33	225,46
5	53,0	20,07	200,67	220,74
6	53,5	19,13	201,60	220,73
7	53,5	20,58	196,55	217,17
8	—	20,62	190,73	211,35
9	53,25	18,64	203,03	221,67
10	—	18,75	205,34	224,09
11	53,5	20,95	202,37	223,32
12	—	19,52	203,80	223,32
13	53,0	22,35	202,66	225,01
14	54,0	22,13	196,68	218,81
	53,0 54,0	18,64—22,35	190,73—206,33	217,17—225,01
	Grenzzahlen.			

Die Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen.

Schluss der Abt.: Wachse.

Schluss der Abt.: Drogen- und Rohstoffe.

B.

Präparate.

Aceta.

(Essig.)

Acetum	Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	% Essigsäure
aromaticum D. A. III.	1	0,988	6,72
Scillae D. A. III. . .	1	1,0220	5,21
	2	1,0270	4,98
	3	1,0235	5,04
	4	1,0247	5,07
		1,0220—1,0270	4,98—5,21
		Grenzzahlen	

Schluss der Abt.: Aceta.

Aqua Amygdalarum amararum.

(Bittermandelwasser.)

Bekanntlich werden von unserer Firma zwei Präparate, das „doppelte“ und das „einfache“ Bittermandelwasser hergestellt. Bei der Wertbestimmung speziell des ersteren sind öfters Differenzen aufgetreten in dem Sinne, dass das Wasser bei der Titration als zu schwach befunden wurde. Nun ist es eine alte Thatsache, die eigentlich zu erwähnen überflüssig ist, dass die Blausäure-Doppelverbindung nur dann vor sich geht, wenn eine der Stärke des Bittermandelwassers entprechende Menge Kalilauge vorhanden ist. Vergisst man bei der Titration des „doppelten“ Präparates die vom D. A. III vorgeschriebene Menge (5 gtt.) Kalilauge auf das Doppelte zu erhöhen, so bekommt man zu niedrige Zahlen. Dass derartige, zu irrigen Resultaten führende Versehen vorkommen, beweist uns ein Artikel über diesen Gegenstand in Nr. 6 der Apotheker-Zeitung 1898.

Charta sinapisata.

(Senfpapier.)

Grobes Mehl.

Nr.	g Senfmehl auf 100 □cm	% Senföl auf Mehl berechnet
1	3,946	1,43
2	3,990	1,39
3	4,201	1,35
4	4,220	1,33
5	3,942	1,37
6	4,551	1,33
7	2,917	0,98
8	2,884	0,96
9	3,265	1,06
10	3,180	0,99
11	2,616	1,31
12	3,200	1,28
13	3,758	1,16
14	3,128	1,12
15	4,118	1,14
16	3,950	1,10
17	3,990	1,14
18	2,667	0,93
19	2,715	0,95
20	3,410	1,33
21	3,330	1,04
22	2,060	1,34
23	2,016	1,30
	2,016—4,551	0,93—1,43

Grenzzahlen.

Feines Mehl.

Nr.	feines g Senfmehl auf 100 □cm	Mehl % Senföl auf Mehl berechnet	Nr.	feines g Senfmehl auf 100 □cm	Mehl % Senföl auf Mehl berechnet
1	2,308	1,24	31	2,130	1,16
2	2,494	1,24	32	2,503	1,03
3	2,480	1,25	33	2,576	1,07
4	2,510	1,12	34	2,312	0,94
5	2,245	1,25	35	2,363	0,96
6	2,349	1,30	36	2,402	0,93
7	2,449	1,27	37	2,104	0,91
8	2,466	1,26	38	2,964	1,02
9	2,320	1,18	39	2,796	1,20
10	2,322	1,27	40	2,786	1,18
11	2,308	1,33	41	2,322	1,34
12	2,229	1,33	42	2,327	1,36
13	2,821	1,05	43	2,061	1,22
14	2,888	1,10	44	2,479	1,16
15	2,606	1,18	45	2,690	1,12
16	2,734	1,16	46	2,687	1,14
17	2,848	1,24	47	2,449	1,37
18	2,800	1,27	48	2,158	1,33
19	2,755	1,33	49	2,456	1,17
20	2,991	1,25	50	2,136	1,25
21	2,899	1,19	51	2,463	0,80
22	2,828	1,21	52	2,312	0,83
23	2,780	1,21	53	2,088	1,44
24	2,641	1,21	54	2,242	1,32
25	2,475	1,24	55	2,332	1,33
26	2,332	1,23	56	2,473	1,28
27	2,362	1,25			
28	2,919	0,97		2,061—2,991	0,80—1,44
29	2,808	0,99		Grenzzahlen.	
30	2,663	1,16			

Die erhaltenen Zahlen bewegen sich in normalen Grenzen.

Emplastra.

(Pflaster.)

Wir bestimmten bei sämtlichen Pflastern den Wassergehalt:

% Verlust bei 100° C.

Nr.	Empl. adhaesiv. D. A. III.	Empl. adhaesiv. mite	Empl. Cerussae D. A. III	Empl. Lithargyri D. A. III.	Empl. Litharg. comp. D. A. III.	Empl. saponat. D. A. III.	Empl. saponat. rubrum	Empl. stomachale	Empl. Hydrargyri
1	3,23	3,38	2,85	2,79	4,74	7,16	4,98	4,80	4,25
2	3,24	2,96	1,92	1,63	2,43	5,18	4,46	—	—
3	—	3,40	1,47	3,29	3,47	6,66	—	—	—
4	—	2,87	—	3,27	3,39	5,26	—	—	—
5	—	3,00	—	2,75	3,36	6,06	—	—	—
6	—	3,89	—	3,14	3,32	5,79	—	—	—
7	—	2,31	—	2,66	2,62	6,60	—	—	—
8	—	3,06	—	2,01	2,43	5,25	—	—	—
9	—	2,38	—	2,65	2,50	—	—	—	—
10	—	—	—	2,50	—	—	—	—	—
11	—	—	—	1,89	—	—	—	—	—
12	—	—	—	3,43	—	—	—	—	—
13	—	—	—	1,91	—	—	—	—	—
14	—	—	—	2,83	—	—	—	—	—
15	—	—	—	1,81	—	—	—	—	—
16	—	—	—	3,00	—	—	—	—	—
	3,23–3,24	2,31—3,89	1,47—2,85	1,63—3,43	2,43—4,74	5,18—7,16	4,46—4,98	4,80	4,25

Grenzzahlen.

Extracta fluida.

(Fluidextrakte.)

Die in unserer Fabrik hergestellten Fluidextrakte ergaben folgende Zahlen:

Extractum	Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	% Asche	% Alkaloid
Cascarae Sagradae fluidum . . .	1	1,0707	24,53	0,86	—
„ „ „ . . .	2	1,0545	22,99	0,80	—
„ „ „ . . .	3	1,1364	34,10	1,26	—
„ „ „ examarat.	1	1,0730	23,36	1,41	—
„ „ „ „	2	1,0875	26,72	1,60	—
„ „ „ „	3	1,0837	25,14	1,84	—
Condurango fluidum D. A. III .	1	1,0150	14,52	1,60	—
„ „ „ .	2	1,0170	14,18	1,72	—
„ „ „ .	3	1,0200	13,59	1,81	—
„ „ „ .	4	1,0164	12,51	1,61	—
„ „ „ .	5	1,0432	15,59	2,04	—
Frangulae fluidum D. A. III . .		1,0626	21,50	0,76	—
Hydrastis fluidum D. A. III . .	1	0,9850	14,80	0,64	—
„ „ „ . .	2	0,9665	15,81	0,87	1,15—1,21% Berberin 1,12—1,24% Hydrastin
„ „ „ . .	3	0,9934	18,63	0,96	2,18% Berberin 1,84% Hydrastin
Sarsaparillae fluidum		1,0145	11,50	2,04	—
Secalis cornuti fluidum D. A. III	1	1,0784	18,22	2,38	—
„ „ „ „	2	1,0683	15,88	2,26	—

Die Resultate, die wir bei Extr. Colae fluidum erhalten haben, bitten wir sub Nuces Colae in der Arbeit über Kolanüsse (S. 133 ff.) einzusehen. Von den verschiedenen Arbeiten über Fluidextrakte verdienen wieder diejenigen von Linde hervorgehoben zu werden.*)

Wir kommen hierauf bei den Methoden zurück.

*) Pharm. Centralhalle 1896, S. 882.

Über Frangulafluidextrakt hat Aweng**) gearbeitet und weist darauf hin, dass zur Herstellung mindestens 50%iger Alkohol verwendet werden muss, um alles Pseudofrangulin auszuziehen. Wir finden hierin eine weitere Anregung, auf die von K. Dieterich bei dem Kolafluidextrakt gemachten Erfahrungen zurückzugreifen. Auch bei diesem ist starker Alkohol, um die Doppelverbindung zu lösen, besser als der schwache. Allerdings stellen sich hierbei in praxi Missstände heraus, die auch bei Frangula zu erwarten sein dürften Verwendet man nämlich zum Vorlauf absoluten Alkohol und nimmt dann zum Erschöpfen schwächeren, so erhält man beim Vermischen vom Nachlaufrückstand mit dem Vorlauf Ausscheidungen, und weiterhin löst sich der Rückstand nur unvollkommen im Vorlauf Verwendet man zu Vor- und Nachlauf starken Alkohol, so erhält man ein sehr helles Extrakt, das wenig Extraktivstoffe enthält und sehr teuer herzustellen ist. Die Forderung von Linde, für Extractum Hydrastis 2,5% Hydrastin zu verlangen, scheint uns etwas zu hoch gegriffen; am besten fordert man in Summa für Hydrastin und Berberin 2,5%.

**) Pharm. Centralhalle 1896, S. 680.

Extracta spissa et sicca.

(Dicke u. trockne Extrakte.)

Wir bitten die erhaltenen Werte in folgenden Tabellen einzusehen:

Extractum	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloide
Absinthii D. A. III.	—	23,45	15,50	30,05	—
Aurantii corticis Ph. G. I. . . .	1	25,95	3,20	48,52	—
	2	23,10	3,60	55,10	—
Belladonnae D. A. III.	1	17,55	22,00	68,22	1,20—1,21
	2	17,65	19,45	65,63	0,98 - 1,01
	3	18,18	19,88	60,32	0,93 - 0,94
	4	23,68	19,33	55,34	1,18—1,19
„ siccum D. A. III. . .	1	9.15	12,05	42,95	0,51—0,54
	2	9,93	11,88	36,32	0,53—0,55
„ Ph. Aust. VII. . . .	—	21,45	15,40	43,69	1,965
„ radicis	1	27,20	16,35	60,14	0,46
	2	19,55	9,40	49,55	0,87—0,90
Cannabis Indicae Ph. G. II. . . .	—	7,54	12,63	70,29	—
Cascarae Sagr. spir. spiss. . . .	—	18,14	2,47	54,21	—
„ „ „ sicc.	—	8,50	3,45	50,00	—
Chinae aquosum D. A. III. . . .	1	26,11	5,50	16,89	—
	2	21,85	5,00	17,25	—
Chinae aethereum Ph. G. I. . . .	—	21,05	0,44	—	—
Colocynthidis D. A. III.	—	1,30	20,60	62,80	—

Extractum	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloide
Colombo siccum Ph. Aust. VII.		7,13	7,62	50,80	—
„ „ Ph. G. I.		5,75	15,22	53,08	—
Conii siccum		7,70	14,57	47,49	—
Cubebarum aethereum D. A. III.	1	33,40	0,27	—	—
	2	70,18	0,00	—	—
Digitalis siccum		6,30	7,65	52,99	—
Dulcamare Ph. G. I.		25,43	9,70	35,57	-
„ siccum Ph. Aust. VII.		7,57	7,57	33,88	—
Ferri pomatum D. A. III.	1	24,55	20,15	20,54	9,17 % Fe
	2	27,18	14,66	15,29	7,43 „ „
	3	25,74	13,95	14,10	6,83 „ „
Filicis D. A. III.	1	6,56	0,33	—	—
	2	6,12	0,32	—	—
Gentianae D. A. III.	1	17,25	5,40	70,28	—
	2	18,00	6,20	69,56	—
	3	15,95	5,35	32,24	—
Hyoscyami D. A. III.	1	21,85	19,35	48,14	0,78–0,79
	2	26,35	20,05	52,48	0,68—0,69
	3	20,63	25,80	47,47	0,22—0,24 !
	4	22,35	25,15	49,04	0,23—0,23 !
	5	20,36	25,78	59,26	1,55—1,56
	6	18,61	27,20	46,93	0,40
„ siccum D. A. III.		6,60	12,95	43,29	0,66—0,68
„ Ph. Aust. VII.		20,27	22,84	39,12	1,29—1,31
„ siccum Ph. Aust. VII.	1	2,73	14,06	58,76	0,62—0,64
	2	6,85	12,80	49,19	0,38
	3	7,85	14,20	45,55	0,23—0,26
Malti	1	18,20	1,65	36,59	62,61—62,96 % Maltose
	2	21,95	1,55	33,39	61,54—62,96 „ „
	3	23,35	1,20	43,12	62,96—63,68 „ „

Extractum	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloide
Malti	4	23,70	1,55	33,39	64,21—64,74 % Maltose
	5	19,20	1,60	43,13	63,32 – 63,68 „ „
	6	21,75	1,35	44,72	64,39—64,39 „ „
	7	22,49	—	—	—
	8	21,00	1,44	—	68,45 „ „
	9	20,25	1,50	46,00	68,30—70,08 „ „
	10	19,00	1,55	38,95	65,46—65,81 „ „
	11	24,95	1,36	48,52	69,72 „ „
	12	25,05	1,40	43,12	61,54 - 61,90 „ „
	13	21,80	1,25	47,05	66,88 – 67,24 „ „
	14	24,13	1,33	45,57	64,39 „ „
	15	25,14	1,38	36,96	63,32 „ „
	16	23,00	1,15	45,00	69,73 „ „
	17	23,25	1,10	47,05	70,08 „ „
	18	22,80	1,33	45,57	64,74 „ „
	19	22,90	1,45	47,59	65,46 „ „
Myrrhae D. A. III.	–	6,39	7,90	17,64	—
Opii D. A. III.	1	6,79	6,59	—	23,95—24,19
	2	4,25	7,10	—	23,20—23,50
	3	6,42	6,72	3,83	23,80—24,05
Ratanhiae Ph. G. I.	1	4,60	8,05	47,14	—
	2	4,58	9,20	39,36	—
	3	4,68	8,70	39,65	—
Rhei D. A. III.	1	9,15	4,60	46,88	—
	2	10,40	4,40	23,41	—
„ alkalinum		4,45	23,23	86,25	—
Scillae siccum Ph. Aust. VII.		4,85	1,75	33,92	—
Secalis cornuti D. A. III.	1	21,70	10,97	40,77	—
	2	21,88	10,78	45,62	—
	3	20,65	9,95	35,87	—
	4	23,30	10,05	28,32	—

Extractum	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% K_2CO_3 in 100 Asche	% Alkaloide
Secalis cornuti siccum	1	7,90	7,90	10,92	—
	2	8,95	7,50	18,40	—
„ „ „ Ph. Aust. VII.		8,69	6,93	19,69	—
Strychni spirituosum D. A. III. .		1,25	2,40	43,13	25,30—25,66
Tamarindorum ad Decoctum . .	1	31,03	1,85	39,81	18,78% fr. Weinsäure
	2	31,57	2,28	47,71	19,99 „ „ „
	3	27,25	2,20	31,36	18,56 „ „ „
„ partim saturatum .	1	27,49	14,46	89,67	7,59 „ „ „
	2	27,62	9,72	—	7,71 „ „ „
	3	16,05	11,45	64,06	10,69 „ „ „
	4	18,95	10,90	87,52	8,06 „ „ „
	5	21,65	10,98	88,73	8,44 „ „ „
Taraxaci D. A. III.		21,70	10,90	43,52	—
Valerianae Ph. G. I.		18,83	6,23	61,40	—
Zwei von anderer Seite bemusterte Extracta Ferri pomata ergaben folgende Werte:	1	21,31	8,66	—	2,42% Fe!!
	2	27,25	7,30	—	3,29% Fe!!

Es waren im Laufe des Jahres nur Extractum Hyoscyami wegen zu geringen Alkaloidgehaltes zu beanstanden, ebenso zeigten Eisenextrakte, von auswärts bezogen, zu geringen Eisengehalt.

Mit der Chemie des Ext. ferri pomat. hat sich eine Arbeit von Bialobrzeski*) beschäftigt. Derselbe fand in verschiedenen Extrakten Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Glyzerin; 2,5—15,4% Eisen und 19—28% Wasser.

Er befürwortet einen Gehalt von 10% Eisen, was uns in Rücksicht auf die Haltbarkeit sehr hoch erscheint. Wir konnten hier in verschiedenen Extrakten auch Bernsteinsäure nachweisen; merkwürdigerweise verlautet davon in obiger Arbeit nichts.

*) Apoth.-Ztg. Nr. 97, S. 861.

Interessante Mitteilungen über den verschiedenen Gehalt der oberen und unteren Schichten von Belladonnaextrakt an Alkaloiden machen P. Röser*) und ein anonymer Autor**). Dieselben fanden, dass die unteren, also die zuletzt bei der Dispensation darankommenden Schichten mehr Alkaloid aufwiesen als die oberen; besonders machte sich das bei dünnem Extrakt bemerkbar. Die Nutzanwendung ist: das Extrakt möglichst dick herzustellen und vor der Dispensation gut umzurühren. Dasselbe gilt von den in der Apotheke vorrätig gehaltenen Lösungen des Belladonnaextraktes.

Auch über Filixextrakt sind eine grosse Anzahl von Untersuchungsmethoden erschienen. Bisher haben wir keine der vorhandenen angewendet, weil die Unterschiede der einzelnen Methoden zu gross waren, als dass sie einen massgebenden Schluss gestattet hätten. Wir möchten aber bei dieser Gelegenheit auf die Resultate verweisen, welche Gehe u. Co. in ihrem Aprilbericht veröffentlichen. Dieselben fanden (Seite 61), dass mit wenigen Ausnahmen die Methoden von Daccomo***) und von Bocchi†) annähernde Resultate liefern, während die Frommesche Methode, welche unserer Ansicht nach ebenso, wie seinerzeit die Kolamethode nur eine etwas veränderte Nachahmung schon bekannter Methoden ist, zu niedrige Werte giebt. Weiterhin führen Gehe u. Co. in ihrem wertvollen Beitrag aus, dass die Menge der Filixsäure nur von Standort und Wachstumsbedingungen abhängig ist. Die Filixsäuremenge lasse keinen Schluss auf das Alter, noch auf die zur Bereitung des Extraktes verwendete Wurzel zu.

Wir gehen hier noch einen Schritt weiter:

Nachdem durch die ausführlichen und grundlegenden Arbeiten von Ehrenberg und Kobert nachgewiesen worden ist, dass neben der Filixsäure auch dem ätherischen Öl eine nicht zu unterschätzende Wirkung zukommt, sind alle Methoden, die nur die

*) Apoth.-Ztg. Nr. 42, S. 353.
**) Apoth.-Ztg. Nr. 44, S. 374.
***) Bolutino chim. farm. 1896, Nr. 5, S. 129.
†) Ebendaselbst 1896, Nr. 35, S. 449.

Filixsäure bestimmen lassen, einseitig und unvollkommen. Nur das gegenseitige Verhältnis von der Filixsäure zum ätherischen Öl und die damit verbundenen Bestimmungen **beider** Substanzen kann zu massgebenden Schlüssen führen. Wir hoffen auf diese Frage zurückzukommen.

Schluss der Abt.: Extracta.

Ferrum, Ferro-Manganum et Manganum.

(Eisen, Eisenmangan u. Mangan)

	Nr.	% Glüh-rückstand	% Fe	% Mn	Spez. Gew. b. 15° C.	Trocken-rückstand b. 100° C.
Ferrum albuminatum cum Natrio citrico	1	33,13	16,86	—	—	—
	2	34,79	16,75	—	—	—
	3	32,85	16,42	—	—	—
	4	33,05	16,49	—	—	—
Ferrum albuminat. solubile	1	27,09	18,97	—	—	—
	2	26,89	18,80	—	—	—
	3	27,30	19,20	—	—	—
Ferrum dextrinat. oxydat. .	1	16,85	10,78	—	—	—
Ferrum lactosaccharatum .	1	5,90	3,08	—	—	—
Ferrum peptonatum oxydat.	1	39,45	26,34	—	—	—
	2	41,30	26,57	—	—	—
	3	34,80	23,77 !	—	—	—
Ferrum saccharat. oxydat. .	1	16,85	9,17 !	—	—	—
	2	13,10	9,17 !	—	—	—
	3	13,35	9,35	—	—	—
Ferro-Manganum peptonat.	1	29,10	15,48	2,38	—	—
	2	28,45	16,24	2,44	—	-
	3	27,75	16,69	2,70	—	—

	Nr.	% Glüh-rückstand	% Fe	% Mn	Spez. Gew. b. 15° C.	% Trocken-rückstand
Ferro-Manganum saccharat.	1	18,45	9,21	1,73	—	—
	2	18,00	9,59	2,09	—	—
Ferro-Manganum saccharat. liquidum	1	10,55	5,67	0,79	1,3773	61,80
	2	10,55	5,25	1,01	1,3748	65,77
	3	10,83	5,12	0,94	1,3811	65,29
	4	—	5,60	0,97	1,3756	—
	5	10,89	5,43	0,85	1,3805	—
	6	10,54	5,78	0,81	1,3670	65,85
	7	10,90	5,25	0,85	1,3798	62,78
	8	10,78	—	—	1,3798	62,40
Manganum saccharatum . .	1	15,20	—	10,45	—	—
	2	15,00	—	10,23	—	—

Schluss der Abt.: Ferrum, Ferro-Manganum, et Manganum.

Hydrargyrum extinctum.

(Verriebenes Quecksilber.)

Nr.	Maximalzahl μ	Nr.	Maximalzahl μ
1	6,75	15	17,55
2	9,45	16	14,85
3	9,45	17	14,85
4	13,50	18	17,55
5	32,40	19	14,85
6	18,90	20	9,45
7	10,80	21	12,15
8	17,55	22	12,15
9	10,80	23	6,75
10	9,45	24	12,15
11	8,10	25	8,10
12	32,40	26	10,80
13	17,55		
14	20,25		6,75 – 32,40 Grenzzahlen.

Auf eine neue Methode der Quecksilberbestimmung kommen wir unter Unguenta zurück.

Infusum Sennae compositum triplex.

(Dreifacher Wiener Trank.)

Nr.	% Verlust bei 100° C.
1	7,85

Lanolimentum Hydrargyri cinereum.

(Quecksilberlanoliment.)

Nr.	Maximalzahl μ
1	9,45
2	12,15
3	9,45
	9,45 – 12,15 Grenzzahlen.

Linteum sinapisatum.

(Senfleinwand.)

Nr.	g Senfmehl auf 100 □ cm	% Senföl auf Mehl berechnet
1	2,711	1,13
2	2,681	1,17
3	2,100	1,21
4	2,426	1,16
5	2,284	1,17
6	2,675	1,11
	2,100—2,711	1,11—1,21
	Grenzzahlen.	

Liquor Aluminii acetici. D. A. III.

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Al_2O_3
1	1,0440	2,80
2	1,0447	2,60
3	1,0455	2,59
4	1,0453	2,87
5	1,0450	2,93
6	1,0453	2,97
7	1,0447	2,90
8	1,0446	2,52
9	1,0450	2,82
10	1,0458	2,99
11	1,0460	2,77
12	1,0458	2,73
	1,0440 – 1,0460	2,59 – 2,99
	Grenzzahlen,	

Unsere in den vorigen Annalen S. 251 mitgeteilten Erfahrungen haben unterdessen von Evers*) Bestätigung erfahren. Jedoch glaubt dieser Autor die mit Schwefelwasserstoff eintretenden Färbungen vor allem auf Blei zurückführen zu sollen. Wir können hierin**) Evers keinesfalls beistimmen, da bekanntlich Eisen schon von vornherein im Aluminiumsulfat ist und — ein Fe-freies Aluminiumsulfat ist uns im Handel nicht möglich gewesen zu erhalten — als an eine schwache Säure gebunden, schon zum Teil in der Schwefelwasserstoffgruppe, nicht erst in der Schwefelammongruppe fällt. Verschiedene derartige Niederschläge wurden näher untersucht und in der Hauptsache als aus Eisen bestehend analysiert. Im übrigen hat sich hoffentlich die Pharmakopoëkommission die von uns und anderen gemachten Erfahrungen zu Nutze gemacht und die H_2Sprobe uud die Weingeistprobe dementsprechend abgeändert.

*) Pharm. Ztg. 1896, Nr. 50.
**) Pharm. Ztg. 1896, Nr. 51.

Liquor Ferri albuminati. D. A. III.

(Eisenalbuminatliquor.)

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	Bemerkungen
1	0,9890	1,90	Entspricht dem D. A. III.
2	0,9885	1,85	„
3	0,9888	1,94	„
4	0,9900	1,81	„
5	0,9886	1,94	„
6	0,9899	1,94	„
7	0,9877	1,91	„
8	0,9877	1,90	„
9	—	2,01	„
	0,9877 – 0,9900	1,81—2,01	

Grenzzahlen.

Liquor Ferri albuminati, klar, dulcis.

(Eisenalbuminatliquor.)

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
1	1,0430	15,31
2	1,0450	15,85
3	1,0435	15,54
4	1,0440	15,55
5	1,0418	15,35
6	1,0487	17,44
7	1,0401	14,92
8	1 0410	15,02
	1,0401—1,0487	14,92—17,44

Grenzzahlen.

Liquor Ferri albuminati trübe dulcis.

(Eisenalbuminatliquor.)

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
1	1,0340	13,64
2	1,0437	15,61
3	1,0472	16,50
4	1,0408	15,08
	1,0340—1,0472	13,64—16,50
	Grenzzahlen.	

Liquor Ferri peptonati unversüsst.

(Eisenpeptonatliquor.)

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
1	1,0050	3,59
2	1,0055	3,45
	1,005—1,0055	3,45—3,59
	Grenzzahlen.	

Liquor Ferri peptonati dulcis.

(Eisenpeptonatliquor.)

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
1	1,0410	13,37	7	1,0403	14,78
2	1,0403	13,57	8	1,0409	14,38
3	1,0404	13,20	9	1,0415	15,22
4	1,0490	15,26		1,0402—1,0490	13,20—15,44
5	1,0417	15,44		Grenzzahlen.	
6	1,0402	14,63			

Liquor Ferro-Mangani peptonati unversüsst.

(Eisenmanganpeptonatliquor.)

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	Bemerkungen
1	1,0150	5,43	—
2	1,0156	5,47	—
3	1,0135	4,66	—
4	—	3,89!	—
5	1,0145	5,51	0,58 % Fe 0,1 % Mn
	1,0135—1,0156	4,66—5,51	--
	Grenzzahlen.		

Nr. 4 wurde wegen zu geringem Trockenrückstand beanstandet.

Tinctura Ferri composita.

(Zusammengesetzte Eisentinktur.)

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	Bemerkungen
1	1,0460	16,71	—
2	1,0456	17,09	0,224 % Fe
3	—	17,16	0,252 „ „
4	1,0496	17,75	—
5	1,0502	17,94	0,16 „ „ !
6	1,0480	17,45	0,245 „ „
7	1,0484	17,46	0,27 „ „
8	1,0485	17,57	0,22 „ „
9	1,0508	18,03	0,38 „ „ !
10	1,0497	17,70	0,26 „ „
11	1,0488	17,41	0,245 „ „
	1,046—1,0508	16,71—18,03	0,224—0,270
	Grenzzahlen.		

Nr. 5 wurde wegen zu wenig, Nr. 9 wegen zu viel Eisen beanstandet.

Liquor Ferro-Mangani peptonati dulcis.

(Eisenmanganpeptonatliquor, versüsst.)

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand	Bemerkungen
1	1,048	14,79	—
2	1,049	14,21	—
3	1,047	14,05	—
4	1,047	13,78	—
5	1,046	13,60	—
6	1,047	13,91	—
7	1,043	13,46	—
8	1,045	13,82	—
9	1,045	13,51	—
10	1,045	13,69	—
11	1,045	14,37	—
12	1,047	13,77	—
13	1,046	13,31	—
14	1,047	13,75	—
15	1,048	13,69	—
16	1,049	13,86	—
17	1,046	14,05	—
18	1,0457	13,61	—
19	1,0458	13,06	—
20	1,0468	15,06	—
21	1,0476	14,60	—
22	—	16,48	—
23	1,0455	13,91	—
24	1,0462	13,24	—
25	1,0464	14,11	—
26	1,0473	13,70	—
27	1,0456	14,32	—
28	1,0459	13,25	—
29	1,0468	13,50	—
30	1,0467	13,20	—
31	1,0461	15,67	—

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand	Bemerkungen
32	1,0469	14,38	—
33	1,0451	13,90	—
34	1,0463	14,39	—
35	1,0458	13,66	—
36	1,0469	13,99	—
37	1,0471	14,29	—
38	1,0477	15,02	—
39	1,0465	13,22	—
40	0,0465	13,74	—
41	1,0446	13,17	—
42	1,0449	13,69	—
43	1,0450	13,29	—
44	1,0460	13,76	—
45	1,0462	13,52	—
46	1,0466	13,62	—
47	1,0468	13,02	—
48	1,0465	13,12	—
49	1,048	13,80	—
50	1,0458	14,02	—
51	1,0471	13,35	—
52	1,0492	13,54	—
53	1,0462	13,19	—
54	1,0469	13,06	—
55	1,0459	13,07	—
56	1,0452	13,21	—
57	1,0458	13,58	—
58	1,0461	13,84	—
59	1,0468	14,76	—
60	1,0461	15,40	—
61	1,0464	15,64	—
62	1,0450	14,92	—
63	1,0480	14,97	—
64	1,0452	13,98	—
65	1,0458	14,52	—
66	1,0454	14,05	—
67	1,0464	14,13	—

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand	Bemerkungen
68	1,0449	15,09	—
69	1,0460	14,99	—
70	1,0450	15,88	—
71	1,0457	15,29	—
72	1,0460	15,20	—
73	1,0457	15,29	—
74	1,0465	14,30	—
75	1,0471	14,94	—
76	1,0463	15,61	—
77	1,0462	15,77	—
78	1,0463	14,50	—
79	1,0467	15,87	—
80	1,0458	14,52	—
81	1,0464	16,05	—
82	1,0463	15,10	—
83	1,0463	14,22	—
84	1,0458	14,30	—
85	1,0466	15,86	—
86	1,0465	15,00	—
87	1,0459	14,64	—
88	1,0468	14,91	—
89	1,0471	14,80	—
90	1,0473	15,10	—
91	1,0472	15,20	—
92	1,0467	15,99	—
93	1,0463	15,52	—
94	1,0474	15,51	—
95	1,0464	15,13	—
96	1,0469	15,33	—
97	1,0464	15,39	—
98	1,0479	15,58	—
99	1,0474	15,73	—
100	1,0468	15,24	—
101	1,0470	13,71	—
102	1,0474	16,13	—
103	1,0444	15,06	—

Nr.	Spez. Gewicht bei 15° C.	% Trockenrückstand	Bemerkungen
104	1,0460	13,59	—
105	1,0465	13,53	—
106	1,0450	15,66	—
107	1,0454	14,75	—
108	1,0451	14,95	—
109	1,0460	14,68	—
110	1,0458	15,05	—
111	1,0460	15,39	—
112	1,0459	14,73	—
113	1,0464	15,34	—
114	1,0454	14,35	—
115	1,0487	15,93	—
116	1,0478	14,52	—
117	1,0457	14,16	—
118	1,0452	15,23	—
119	1,0458	14,57	—
120	1,0456	15,29	—
121	1,0455	14,26	—
122	1,0465	15,27	—
123	1,0460	14,02	—
124	1,0453	15,50	—
125	1,0453	15,37	—
126	1,0456	14,16	—
127	1,0465	14,47	0,60 % Fe 0,07 % Mn
128	1,0460	15,94	0,57 „ „ 0,12 „ „
	1,044—1,047	13,02—16,13	0,57—0,6 0,12
	Grenzzahlen.		

Durch eine kleine Änderung in der Fabrikationsmethode ist der Trockenrückstand etwas niedriger geworden.

Liquor Ferro-Mangani saccharati.

(Eisenmangansaccharatliquor.)

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	1,0 = x ccm $^1/_2$ H_2SO_4
1	1,060	19,40	0,60
2	1,062	20,02	0,55
3	1,062	19,61	0,90
4	1,062	19,80	0,85
5	1,061	19,63	0,90
6	1,061	19,91	0,50
7	1,063	20,00	0,75
8	1,062	19,82	0,80
9	1,061	19,57	0,80
10	1,062	19,99	0,90
11	1,062	20,12	0,45
12	1,0623	20,10	0,50
13	1,0595	19,48	0,25
14	1,0601	19,79	0,45
15	1,0605	19,85	0,45
16	1,0610	19,81	0,55
17	1,0605	19,65	0,35
18	1,0605	—	0,40
19	1,0610	19,61	0,40
20	1,0616	19,72	0,30
21	1,0621	20,25	0,25
22	1,0625	20,21	0,35
23	1,0607	19,54	0,35
24	1,0610	19,47	—
25	1,0620	19,45	0,30
26	1,0616	19,61	0,30
27	1,0620	19,94	0,25
28	1,0621	20,02	0,35
29	4,0606	19,96	0,30
30	1,0607	19,97	0,30

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	1,0 = x ccm $\frac{1}{2}$ H_2SO_4
31	1,0614	19,50	0,20
32	1,0614	19,80	0,40
33	1,0625	19,82	0,20
34	1,0625	19,50	0,25
35	1,0625	20,00	0,20
36	1,0609	19,98	0,30
37	1,062	20,11	0,30
38	1,0624	19,71	0,35
39	1,0605	20,27	0,35
40	1,054	18,42	0,15
41	1,0534	18,32	0,25
42	1,0624	19,90	0,20
43	1,0605	19,54	0,40
44	1,0622	19,80	0,15
45	1,0621	19,91	0,25
46	1,0604	19,84	0,15
47	1,0609	19,46	0,25
48	1,0632	19,82	0,15
49	1,0613	19,67	0,25
50	1,0628	19,85	0,10
51	1,0620	19,89	0,15
52	1,0615	19,71	0,40
53	1,0640	20,24	0,35
54	1,0636	20,04	0,35
55	1,0615	19,54	0,15
56	1,0639	20,06	0,15
57	1,0483 !	17,25 !	0,30
58	1,0484 !	17,20 !	0,15
59	1,0622	20,58	0,35
60	1,0619	20,15	0,20
61	1,0618	20,02	0,30
62	1,0623	20,16	0,35
63	1,0622	20,23	0,15
64	1,0616	20,00	0,30
65	1,0627	19,68	0,15
66	1,0610	19,80	0,35

Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	1,0 = x ccm $^1/_2 H_2SO_4$
67	1,0626	19,98	0,35
68	1,0604	19,34	0,15
69	1,0628	20,53	0,10
70	1,0633	20,07	0,30
71	1,0628	20,05	0,20
72	1,0623	20,04	0,30
73	1,0623	19,99	0,25
74	—	19,87	—
75	1,0631	20,07	—
76	1,0583	19,07	0,25
77	1,0619	19,75	0,30
78	1,0586	19,04	0,25
79	1,0564	18,82	0,30
	1,0530—1,0640	18,00—21,50	0,15—0,50
		Grenzzahlen.	

Da wir vom nächsten Jahr ab, um bei der grossen Zahl der Kontrollanalysen der Eisen- und Eisenmanganliquores den Platz für die voluminösen Tabellen zu sparen, nunmehr eine Übersicht in der Art geben werden, dass wir die Zahl der Bestimmungen nennen und die normalen Grenzwerte zusammen angeben, so mögen schon diesmal die in obigen Tabellen enthaltenen Werte kurz in umstehender Zusammenstellung vereinigt werden.

Grenzzahlen

der

Liquores Ferri et Ferro-Mangani.

(Eisen- u. Eisenmanganliquores.)

	Zahl der ausgeführten Bestimmungen	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.	1,0 = x cm ½ H_2SO_4	% Fe	% Fe
Liquor Ferri albuminati D. A. III.	9	0,9877—0,990	1,81—2,01			
Liquor Ferri albuminati klar dulcis	8	1,0401—1,0487	14,92—17,44			
Liquor Ferri albuminati trübe dulcis	4	1,034—1,0472	13,64—16,50			
Liquor Ferri peptonati unversüsst	2	1,005—1,0055	3,45—3,59			
Liquor Ferri peptonati dulcis	9	1,0402—1,049	13,20—15,44			
Liquor Ferro-Mangani peptonati unversüsst.	5	1,0135—1,0156	4,66—5,51		0,58	0,1
Liquor Ferro-Mangani peptonati dulcis . .	128	1,044—1,047	13,02—16,13		0,57—0,6	0,12
Liquor Ferro-Mangani saccharati	79	1,053—1,064	18,0—21,5	0,15—0,90	0,73—0,74	0,1
Tinctura Ferri composita	11	1,046—1,0508	16,71—18,03		0,224—0,270	

Mel depuratum Germanicum.

(Gereinigter, deutscher Honig.)

Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	Säurezahl	Polarisation (Lösung 1+2)
1	1,3668	8,40	—12,0 — —12,1°
2	1,3521	9,40	—10,0 — —10,1°
3	1,3559	7,56	—9,8°
4	1,3580	13,54	—13,1°
	1,3521—1,3668	7,56—13,54	—9,8—13,1°
		Grenzzahlen.	

Wir weisen nochmals darauf hin, dass die Prüfung des D. A. III mit Alkohol entschieden zu scharf ist. Wir haben Rohhonige unter den Händen gehabt, die sich als dextrinfrei erwiesen, jedoch später nach der Depurierung mit Alkohol trotzdem Trübung ergaben. Es können also auch ganz reine Honige durch diese Prüfung in den Verdacht einer Verfälschung kommen, trotzdem keine solche vorliegt. Vgl. auch vorjährige Annalen sub Mel, Seite 204—205.

Oxymel Scillae.

(Meerzwiebelsaft.)

Oxymel Scillae	Nr.	% Essigsäure	Bemerkungen
decemplex	1	8,49	Die Verdünnung 1+9 Mel. dep. D. A. III entspricht den Anforderungen des D. A. III.
	2	8,61	
	3	8,64	
	4	9,03	
	5	9,06	
	6	9,63	
		8,49—9,63 Grenzzahlen.	
simplex	1	1,01	Entspricht dem D. A. III.
	2	0,78	„ „ „
	3	0,81	„ „ „
	4	1,05	„ „ „
		0,78—1,05 Grenzzahlen.	

Es wäre auch bei Oxymel Scillae recht wünschenswert, wenn das D. A. III sich entschlösse, die Prüfung auf freie Essigsäure „quantitativ“ vorzuschreiben. Da 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,03 Essigsäure entspricht, so verbrauchen durchschnittlich 10 g Oxymel 2,5—3,3 ccm = 075—1% Essigsäure. Die Fassung müsste dann lauten: 10 g Oxymel mit 100 g Wasser verdünnt, sollen beim Titrieren mit $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge 2,5—3,3 ccm verbrauchen, entsprechend einem Essigsäuregehalt von 0,75—1%.

Pix liquida. D. A. III.

(Flüssiges Pech.)

Nr.	% Verlust bei 100° C.
1	33,96
2	29,17
3	29,80
4	49,01
5	20,19
6	30,08
	20,19—49,05 Grenzzahlen.

Es wäre bei den grossen Schwankungen des Wassergehaltes und bei den grossen Unterschieden, welche stark wasserhaltige und wasserarme Pices bei der Verarbeitung zeigen, wohl angebracht im D. A. III einen mittleren Wassergehalt von mindestens 30% und einen höchstens von 40% Wasser vorzuschreiben.

Pulpa Tamarindorum depurata.

(Gereinigtes Tamarindenmus.)

Wir bitten die erhaltenen Werte aus folgenden Tabellen einzusehen:

Pulpa Tamarindorum	Nr.	% Wasser	% Asche	% Weinsäure	% Zucker	% Cellulose
depurata D. A. III.	1	39,29	1,82	11,69	48,14	2,90
	2	40,21 !	1,85	11,44	46,11	3,00
	3	37,46	1,86	—	—	—
	4	39,50	1,85	9,00	45,66—45,66	2,90
	5	39,40	2,10	9,00	45,89—46,44	3,05
	6	37,25	1,70	10,69	47,32	2,75
	7	37,90	2,20	10,31	47,59	2,85
	8	33,00	1,85	11,63	52,94	2,78
	9	36,30	1,70	10,88	49,35	2,65
	10	36,55	2,10	10,50	45,89	3,40
	11	34,40	2,50	9,75	50,06—50,58	3,25
	12	29,75	2,80	10,50	49,14—49,55	3,70
	13	25,85 !	3,00	10,13	49,10—49,35	3,70
		30,0—39,50	1,70—3,0	9,00—11,69	45,66—52,94	2,65—3,70
depurata concentrata.	1	22,80 !	2,15	12,94	60,40	4,00
	2	23,85 !	2,05	12,75	53,63—53,86	4,45
	3	14,80	2,65	12,56	53,86—54,89	3,75—3,80
	4	14,75	2,50	12,94	53,37—53,86	3,85
	5	17,40	3,43	12,56	56,83—58,44	3,50
	6	17,25	3,25	12,75	53,37—54,09	4,75
		14,75—20,00	2,05—3,43	12,56—12,94	53,37—60,40	3,50—4,75
		Grenzzahlen.				

Pulveres.

(Pulver.)

Die erhaltenen Maximalzahlen und die Werte der übrigen Bestimmungen bitten wir in folgender Tabelle einzusehen:

Pulvis	Nr.	% Verlust bei 100° C.	% Asche	% K_2CO_3: 100 Asche	Maximalzahl μ
Cantharidum Sinensis . . .	1	9,48	4,99	—	145,80
	2	11,36	5,70	—	199,80
florum Chrysanthemi . . .	1	12,12	7,38	33,80	190,35
	2	9,53	6,61	38,05	139,05
	3	11,12	7,45	17,01	153,90
	4	10,60	6,80	33,51	141,75
foliorum Sennae Alexandrinae	1	11,60	10,25	28,61	234,90
	2	10,15	9,89	25,83	144,45
	3	8,85	11,55	24,60	156,60
„ „ Tinevelly . .	—	8,81	14,30	13,15	110,70
herbae Belladonnae . . .	1	13,61	15,05	30,73	145,80
	2	12,95	14,60	46,08	116,10
	3	8,36	22,22	27,34	112,05
„ Conii	—	10,34	13,55	46,38	133,65
„ Digitalis	1	10,82	9,44	40,99	147,15
	2	10,06	6,67	32,18	132,30
„ Meliloti	1	10,17	24,59	5,54	113,40
	2	11,08	23,55	5,86	97,20
radicis Liquiritae	—	9,53	7,15	20,95	125,55
„ Rhei	1	10,48	8,28	25,66	275,40
	2	9,75	15,90	18,58	248,40
	3	10,67	11,85	—	171,45
	4	10,70	8,08	29,08	109,35
seminis Foeniculi	—	13,65	9,37	25,47	147,15

Aus den bisherigen Messungen ergeben sich für die feinen Pulver folgende an die Körnung zu stellenden Anforderungen, ausgedrückt in Maximalgrössen und zwar in Mikromillimetern = μ.

Ausserdem seien noch die Grenzwerte für den Wassergehalt hinzugefügt.

Grenzwerte

Pulvis subt.	Maximalgrösse in μ	Wassergehalt %
Cantharid. off. . . .	243,00	5,00—15,00
flor. Chrysanthemi . .	255,00	5,55—13,95
fol. Sennae Alex. . .	234,00	9,20—16,50
„ „ Tinevelli	164,00	4,20—14,50
herb. Belladonnae . .	145,80	6,50—12,25
„ Conii	133,65	6,20—14,95
„ Digitalis . . .	147,15	3,80—13,57
„ Hyoscyami . . .	148,50	5,83—10,45
„ Meliloti	155,25	6,25—13,55
radic. Althaeae . . .	162,00	5,15—12,65
„ Liquiritiae hisp. .	229,50	3,90—13,50
„ „ russ. .		
„ Rhei I	275,40	4,45—12,00
„ Rhei II		
sem. Foeniculi . . .	184,95	9,95—13,55

Diese Maximalgrenzen dürfen die Pflanzenpulver nicht wesentlich überschreiten.

Schluss der Abt.: Pulveres.

Sapones.

(Seifen.)

Sapo	Nr.	% Gesamtkali n. Geissler
hispanicus	—	2,632
kalinus D. A. III. . . .	1	0,056
	2	0,560
	3	0,056
	4	0,110
	5	0,140
	6	0,220
	7	0,220
	8	0,224
	9	0,140
	10	0,112
	11	0,252
	12	0,224
	13	0,140
		0,056—0,560 Grenzzahlen.
kalinus ad spiritum saponatum D. A. III. . . .	1	1,092
	2	0,448
	3	0,920
	4	1,288
	5	1,568
	6	1,288
	7	1,090
	8	1,064
	9	1,060
	10	1,070

Sapo	Nr.	% Gesamtalkali n. Geissler
kalinus ad spiritum saponat. D. A. III . . .	11	1,180
	12	1,090
	13	1,120
	14	1,010
	15	0,620
	16	1,260
	17	1,510
	18	1,540
	19	0,980
	20	1,316
		0,448—1,316 Grenzzahlen.
medicatus D. A. III . .	1	0,480
	2	0,784
	3	0,812
	4	0,728
	5	0,756
	6	0,670
	7	0,700
	8	0,280
	9	0,310
	10	0,620
	11	0,640
	12	0,670
		0,280—0,812 Grenzzahlen.
oleïnicus ad spiritum saponatum	1	0,896
	2	0,980
	3	1,540
	4	0,756
	5	2,120
	6	1,570
	7	0,812
	8	2,160

Sapo	Nr.	% Gesamtalkali n. Geissler
oleïnicus ad spiritum saponatum	9	1,792
	10	0,700
	11	0,670
	12	0,700
	13	0,728
	14	0,339
	15	1,792
		0,339—2,160 Grenzzahlen.
stearinicus	1	1,288
	2	0,112
	3	0,700
	4	0,730
	5	0,672
	6	1,092
	7	1,120
	8	1,060
	9	1,090
	10	0,672
		0,112—1,288 Grenzzahlen.

Schluss der Abt.: Sapones.

Sirupus Ferri jodati decemplex.

(Jodeisensirup.)

Nr.	% Fe_2O_3	% Fe	% FeJ_2
1	13,24	9,27	51,32
2	12,81	8,97	49,65
	12,81—13,24	8,97—9,27	49,65—51,32
		Grenzzahlen.	

Succus.

(Eingedickte Pflanzensäfte.)

Succus	Nr.	% Feuchtigkeit	% Asche	% K_2CO_3 : 100 Asche	%
					Zucker
Juniperi inspissatus D. A. III	1	25,88	3,80	56,06	64,39
	2	23,03	4,63	46,62	60,76 – 61,24
	3	22,55	3,80	54,47	63,86 – 64,80
		22,55—25,88	3,80—4,63	46,62—56,06	60,76 – 64,80
		Grenzzahlen.			
					Glycyrrhizin
Liquiritiae depuratus spissus D. A. III	1	25,00	7,37	37,87	9,30!
	2	33,11	7,20	29,63	9,62!
	3	30,75	7,60	38,33	13,18
	4	27,45	7,20	36,32	18,82
	5	24,55	8,58	32,19	—
	6	28,90	6,52	—	18,05
	7	28,20	6,75	—	20,71
	8	29,13	9,92	—	16,40 – 16,85
	9	27,05	11,10	—	—
	10	—	7,94	—	—
	11	26,25	9,50	34,50	14,50 – 14,64
	12	25,75	8,95	29,88	17,62—17,88
	13	28,65	11,20	26,23	20,02—20,35
		24,55—33,11	6,52—11,20	26,23—37,87	13,18—20,71
		Grenzzahlen.			

Der Gehalt des normalen Succus an Glycyrrhizin darf nicht unter 10 % heruntergehen.

Schluss der Abteilung: Succus.

Tincturae.

(Tincturen.)

Die im Laufe des Jahres untersuchten Tincturen ergaben folgende Werte.

Tinctura	Nr.	Spez. Gew. b. 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
Absinthii D. A. III	—	0,9085	3,11
Aloës composita D. A. III	—	0,9079	3,59 3,62
amara D. A. III	—	0,9160	5,00
Arnicae D. A. III	1	0,9021	2,12
	2	0,9020	2,02 2,21
	3	0,9015	2,18
„ duplex	1	0,9032	2,28
	2	0,9080	3,95
aromatica D. A. III	1	0,9000	1,15
	2	0,9000	1,16
	3	0,9002	1,13
	4	0,9018	1,23
Aurantii D. A. III	—	0,9210	6,95

Tincturae.

(Tincturen.)

% Alkaloide	Säurezahl nach K. Dieterich	Verseifungszahl nach K. Dieterich	Verhältniszahl nach K. Dieterich.
—	8,40—8,68 8,96—8,96	28,00—29,40 29,40—30,80	3,33—3,39 3,30—3,40
—	7,56 8,40	63,00 65,80	7,80 8,30
—	6,72 7,00	56,00 57,40	8,33 8,20
—	8,96 8,96	26,60 26,60	2,97 2,97
—	7,84 8,12	29,16 29,30	3,72 3,61
—	8,12 8,40	30,80 32,40	3,79 3,83
—	9,80 10,08	36,40 36,40	3,71 3,61
—	12,20 12,23	51,63 51,72	4,23 4,23
—	—	30,80	—
—	—	32,20	—
—	3,64 3,96	19,81 20,69	5,40 5,20
—	6,44 6,72	23,80 23,80	3,70 3,54
—	10,08—10,36 10,08—10,08	84,00—85,40 82,60—82,60	8,33—8,24 8,19—8,19

Tinctura	Nr.	Spez. Gew. bei 15° C	% Trockenrückstand bei 100° C.
Benzoës officinalis D. A. III	—	0,8780	13,63
„ venalis	1	0,8770	14,25
	2	0,8657	10,10
	3	0,8714	13,34
	4	0,8743	10,95
Cascarillae Ph. G. I	—	0,9018	2,03
Chinae composita D. A. III	1	0,9260	6,46
	2	0,9246	6,38
Digitalis D. A. III	1	0,9258	3,23
	2	0,9280	2,63
Euphorbii Ph. G. I	—	0,8484	4,22
Ferri acetici Rademacher	—	1,0006	6,43
Ferri composita	1	1,0488	17,41
	2	1,0497	17,70
	3	1,0484	17,46
	4	1,0485	17,57

% Alkaloide	Säurezahl nach K. Dieterich	Verseifungszahl nach K. Dieterich	Verhältniszahl nach K. Dieterich
—	32,48 33,04	134,40 135,80	4,10 4,10
—	81,76 78,40	128,60 127,40	1,57 1,63
—	21,00 21,28	70,00 70,00	3,33 3,29
—	19,88 20,16	81,20 82,60	4,08 4,09
—	21,00 21,28	89,60 89,60	4,27 4,21
—	5,88 6,16	23 80 25,20	4,05 4,09
—	10,64 10,92	67,20 70,00	6,32 6,41
—	10,92 11,20	71,40 72,80	6,54 6,50
—	10,08 10,36	43,40 43,40	4,30 4,20
—	7,56—7,56 7,28—7,28	28,00—29,40 29,40—30,80	3,70—3,90 4,04—4,23
—	6,16 6,16	22,40 23,80	3,64 3,86
1,79% Fe	80,08 80,64	236,60 238,00	2,95 2,95
0,244 „ „	3,68 3,95	9,21 9,33	2,50 2,40
0,26 „ „	4,48 4,76	19,60 21,00	4,38 4,41
0,27 „ „	5,32 5 60	15,40 15,40	2,90 2,75
0,22 „ „	4,20 4,20	15,40 16,80	3,67 4,00

Tinctura	Nr.	Spez. Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
Ferri composita	5	1,0508	18,03
	6	1,0480	17,45
	7	1,0460	16,71
	8	1,0456	17,09
	9	1,0496	17,75
	10	1,0502	17,94
„ pomata	1	1,0245	7,49
	2	1,0248	7,35
Gallarum D. A. III	—	0,9511	12,09
Gentianae D. A. III	—	0,9240	7,31
Ipecacuanhae Ph. G. II	—	0,9009	1,53
Lobeliae D. A. III	—	0,9013	1,64
Myrrhae D. A. III	—	0,8461	4,84
Opii crocata D. A. III	1	0,9820	6,12
	2	0,9810	5,82
	3	0,9790	5,82
„ simplex D. A. III	1	0,9752	5,58
	2	0,9760	5,22
	3	0,9767	5,38
	4	0,9772	5,40
	5	0,9778	5,49
Pini composita Ph. G. I	—	0,9078	3,60
Ratanhiae D. A. III	—	0,9190	5,87
Rhei aquosa D. A. III	1	1,0100	4,44
	2	1,0126	4,73
	3	1,0117	4,87
„ vinosa D. A. III	—	1,0545	18,63
Spilanthis composita Ph. G. I	—	0,9044	3,67

% Alkaloide	Säurezahl nach K. Dieterich	Verseifungszahl nach K. Dieterich	Verhältniszahl nach K. Dieterich
0,24 % Fe	5,04 5,60	—	—
0,25 „ „	5,60— 5,60 5,60— 5,88	26,60— 26,60 23,80— 25,20	4,75— 4,75 4,25— 4,29
—	5,16— 5,36	15,10— 16,46	2,93—3,07
0,22 % Fe	—	—	—
—	3,64— 3,64	15,40— 16,80	4,58— 4,62
0,16 % Fe	3,64— 3,64	11,20— 12,60	3,08— 3,46
0,728 „ „	18,20—18,48	105,00—106,40	5,74— 5,77
0,78 „ „	17,64—17,64	102,20—102,20	5,80— 5,80
—	36,40—37,80	224,00—232,40	6,15— 6,15
—	7,28— 7,56	63,00— 64,40	8,60 - 8,50
—	4,48— 4,48	22,40— 22,40	5,00— 5,00
—	5,60— 5,88	29,40— 30,80	5,25— 5,24
—	5,88— 6,16	40,60— 43,40	6,90— 7,05
1,0125	—	68,60— 74,20	—
0,9975	—	88,20— 89,60	—
0,9875	14,00—14,28	58,80— 60,20	4,20— 4,21
1,22—1,23	—	—	—
1,185	15,12	50,40	3,33
1,18—1,19	14,45—14,59	58,37— 58,80	4,04— 4,03
1,17	15,12—15,68	61,60— 65,80	4,07— 4,20
1,25	12,32—12,60	50,40— 51,80	4,09— 4,11
—	8,68— 8,96	37,80— 39,20	4,35— 4,37
—	5,32— 5,88	72,80— 74,20	13,69—12,60
—	4,60	28,96	6,50
—	4,72	30,66	6,30
—	5,88— 6,16	30,80— 32,20	5,24— 5,23
—	8,96— 9,24	116,20—117,60	12,97—12,73
—	9,80—10,08	43,40— 46,20	4,43— 4,58

Tinctura	Nr.	Spez Gew. bei 15° C.	% Trockenrückstand bei 100° C.
Strophanti D. A. III	1	0,9000	1,34
	2	0,8992	1,45
	3	0,8995	1,69
Strychni D. A. III	1	8,8995	1,03
	2	0,8981	1,05
	3	0,8975	1,02
	4	0,8977	1,12
Valerianae D. A. III	—	0,9124	4,10
„ aetherea D. A. III	1	0,8205	1,89
„ „	2	0,8194	1,78
Vanillae Ph. G. I	—	0,9244	4,43
Zingiberis D. A. III	—	0,8973	1,03

Über die Tinkturen im allgemeinen ist viel geschrieben worden und zwar in dem Sinne, dass man der Percolationsmethode den Vorzug gab. Auch wir haben uns für diese Methode ausgesprochen, bemerken aber gleichzeitig, dass auch auf eine andere, als bisher gebräuchliche Methode immer wieder verschiedene Produkte erhalten werden, so lange von den Fabriken nicht Primadrogen, sondern nur Abfälle verwendet werden. Dass leider letzteres der Fall ist und nur der Fall sein kann, beweisen, wie schon Linde bei den Fluidextrakten ausführte, die niedrigen Preise. Am besten giebt über den Wert einer Tinktur der Trockenrückstand Aufschluss; allerdings kann auch dieser durch nicht zugehörige Stoffe auf die richtige Norm gebracht werden. Wir hatten uns infolgedessen entschlossen, neben Trockenrückstand noch die Säure- und Verseifungszahl nach K. Dieterich*) zu bestimmen; durch diese Methode kann man sich über die Art der Bestandteile ein Bild machen. Es wurde seiner Zeit die Methode von der Kritik als für theoretisch wertvoll, praktisch aber als zu umständlich erklärt. Wir möchten demgegenüber betonen, dass das Studium von Gemischen — solche sind Tinkturen

*) Vorige Annalen, S. 268 ff.

% Alkaloide	Säurezahl nach K. Dieterich	Verseifungszahl nach K. Dieterich	Verhältniszahl nach K. Dieterich
—	2,21—2,24	13,17—13,80	5,96—6,16
—	3,64—3,64	18,20—19,60	5,00—5,38
—	3,92	12,60	3,21
0,23	4,05	23,80	5,87
0,22	4,15	25,20	6,07
0,24	4,20—4,48	25,20—25,80	5,67—5,63
0,20—0,21	5,88—6,16	23,80—25,20	4,05—4,09
—	5,32—5,32	51,80—51,80	9,70—9,70
—	5,88—5,88	23,80—25,20	4,05—4,28
—	5,04—5,32	22,40—23,80	4,44—4,47
—	8,40—8 68	50,40—51,80	6,00—5,97
—	5,32—5,60	19,60—21,00	3,68—3,75

— nicht wissenschaftlich ist; die wissenschaftliche Theorie ist hierbei auch nicht beabsichtigt gewesen. Wohl aber können wir heute den Beweis liefern, dass die Methode thatsächlich „praktische Resultate“ ergiebt; die bisher erhaltenen Grenzzahlen, die aus hier selbst aus besten Drogen hergestellten Tinkturen im Laufe des Jahres erhalten wurden, zeigen bis auf einige wenige Ausnahmen, speziell in der Säurezahl gute Übereinstimmung und lassen sehr wohl Anforderungen aufstellen, die zu erfüllen allerdings nur Tinkturen wie die hiesigen, aus Primamaterial und aus den richtigen Drogen hergestellt, zu erfüllen im Stande sind. Wir haben auch die Verhältniszahlen berechnet und gestatten uns in umstehender Tabelle die bisher erhaltenen Grenzwerte, denen gute Tinkturen entsprechen können und sollen, mitzuteilen. Gleichzeitig fügen wir die Grenzwerte der Trockenrückstände bei.

Zur Orientierung sei nochmals bemerkt, dass bei den Tinkturen die „Säurezahl“ die Menge Milligramme KaOH bedeutet, die ein Gramm Tinktur bindet.

Die „Verseifungszahl“ hingegen giebt die Menge Milligramme KaOH an, die drei Gramm Tinktur binden.

Das Verhältnis von ersterer zu letzterer ist die „Verhältniszahl“.

Grenzwerte.

Nr.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich.	Verseifungszahlen nach K. Dieterich	Trockenrückstand %
1	Absinthii D. A. III	8,40— 8,96	28,00— 68,10	2,22— 3,21
2	Aconiti D. A. III	3,36 – 3,62	43,31— 46,39	1,45— 3,12
3	Aloës D. A. III	15,40—25,67	117,60 – 162,00	8,60—15,87
4	„ composita	5,32— 8,40	43,40 – 65,80	2,30— 3,80
5	amara D. A. III	6,72— 7,00	56,00—58,80	3,96— 5,81
6	Arnicae D. A. III	8,96— 9,52	26,00—37,80	1,05— 2,24
7	Arnicae duplex	9,80—12,23	36,40—61,60	2,25— 4,31
8	aromatica D. A. III	3,64— 6,72	19,60—32,20	1,56— 2,15
9	Asae foetidae Ph. G. II . .	7,00— 9,52	46,20—50,00	6,54—10,32
10	Aurantii D. A. III	9,24—10,36	82,60—104,30	6,52— 8,26
11	Benzoës officin. D. A. III . .	31,63—33,04	129,20—135,80	13,48—16,93
12	Benzoës venalis	19,88—25,48	70,00—128,60	13,48—16,93
13	Cannabis indicae Ph. G. II .	5,18— 5,46	21,00— 28,00	3,45— 4,82
14	Cantharidum D. A. III . . .	4,48— 6,16	18,40— 23,80	1,15— 2,85
15	Capsici D. A. III	5,32— 5,88	18,20— 22,40	1,02— 1,87
16	Cascarillae Ph. G. I	4,48— 6,16	16,80— 32,80	1,37— 2,24
17	Catechu D. A. III	22,12—22,68	79,80— 82,00	7,31—11,52
18	Chinae D. A. III	9,24—11,76	72,80 – 81,20	4,59 – 6,90
19	Chinae composita D. A. III .	9,52—10,92	57,40— 72,80	4,46— 6,91
20	Chinoïdini	30,24—31,08	89,60— 95,20	8,88—12,01
21	Cinnamomi Ceylanici	5,74— 6,14	35,00— 36,40	—
22	Cinnamomi D. A. III	4,20— 4,76	18,20— 23,80	1,62— 2,47
23	Colchici D. A. III	3,92— 4,48	15,40— 26,60	1,07— 2,06
24	Colocynthidis D. A. III . .	3,36— 4,00	18,20— 20,00	1,60— 2,65
25	Digitalis D. A. III	7,28—10,33	28,00— 44,80	1,93— 3,24
26	Digitalis aethera Ph. G. I . .	4,76— 7,56	26,60— 33,30	1,38— 2,16
27	Euphorbii Ph. G. I	4,06— 6,16	22,40— 30,80	4,30— 4,90
28	Ferri acetici Rademacheri . .	71,68—86,80	190,80 – 238,00	—
29	Ferri chlorati aetherea D. A. III	7,00— 7,56	95,20—100,80	—
30	Ferri composita	3,36— 5,88	8,40— 26,60	15,50—18,50
31	Ferri pomata D. A. III . . .	17,64—18,48	95,20—108,80	5,33— 7,90
32	fumalis	19,04—19,60	70,00— 72,00	—
33	fumalis duplex	32,62—33,00	126,00—128,00	—
34	Gallarum D. A. III	36,40—38,36	224,00—266,00	11,76—16,12
35	Galangae	6,58— 7,28	30,80— 36,40	2,03— 2,58

Nr.	Tinctura	Säurezahlen nach K. Dieterich.	Verseifungszahlen nach K. Dieterich.	% Trockenrückstand bei 100° C.
36	Gentianae D. A. III	5,50— 7,56	56,00 – 64,40	5,26— 8,36
37	Guajaci Ph. G. I	22,40–23,80	58,80— 63,00	12,81—16,91
38	„ ammoniaca	29,68—30,80	61,60— 63,00	15,33—15,41
39	Hellebori viridis Ph. G. I . .	5,32— 6,16	23,80— 28,00	1,75— 2,12
40	Ipecacuanhae Ph. G. II . . .	4,48— 5,18	21,00— 25,20	1,41— 1,98
41	Lobeliae D. A. III	5 60— 5,88	26,60— 30,80	1,21— 1,91
42	Macidis Ph. G. I	4,76— 5,04	23,80— 26,60	1,46— 3,15
43	Myrrhae D. A. III	5,88— 7,28	40,60— 71,40	4,11— 7,19
44	Opii benzoïca D. A. III . . .	14,00—15,00	30,80— 47,60	6,35— 6,59
45	Opii crocata D. A. III . . .	14,00–17,08	58,80— 89,60	4,78— 6,92
46	Opii simplex D. A. III . . .	6,72—17,08	49,00 – 65,80	4,00— 5,81
47	Pimpinellae D. A. III	4,20— 6,16	38,50— 43,30	2,79— 4,41
48	Pini composita Ph. G. I . .	8,68— 8,96	37,80— 47,60	3,24— 4,99
49	Ratanhiae D. A. III	2,80— 5,88	72,80— 81,20	5,92— 7,14
50	resinae Jalappae Ph. G. I . .	4,48— 5,88	50,40— 53,20	7,49 – 8,67
51	Rhei aquosa D. A. III . . .	4 20— 6,16	19,60 – 32,20	4,49— 5,50
52	Rhei vinosa D. A. III . . .	8,96— 9,24	110,60—254,80	14,00—21,50
53	Scillae D. A. III	6,58— 8,40	19,60— 21,00	8,15 –14,21
54	Scillae kalina Ph. G. I . . .	3,92— 4,48	5,60— 7,00	1,51 – 2,14
55	Secalis cornuti Ph. G. I . .	4,20— 4,48	11,20— 15,40	0,86— 2,20
56	Spilanthis comp. Ph. G. I . .	9,80–12,32	43,40 – 51,80	3,89— 5,13
57	Strophanti D. A. III	2,21— 3,92	12,600 – 19,60	1,15— 2,05
58	Strychni D. A. III	3,64— 6,16	14,00— 25,80	0,85— 1,58
59	Valerianae D. A. III	2,52— 5,88	33,60— 51,80	3,82— 5,83
60	Valerianae aetherea D. A. III .	4,48— 5,88	18,20— 25,20	1,06— 2,34
61	Vanillae Ph. G. I	8,40 – 8,68	50,40— 58,80	3,85 – 4,63
62	Veratri D. A. III	3,92— 4,20	25,20— 32,20	1,35— 2,10
63	Zingiberis D. A. III	2,80 – 5,60	12,60— 21,00	0,73— 1,27

Im Anschluss an diese Studien haben wir auch die „Capillar-Methode“ von Kunz-Krause zur Untersuchung von Tinkturen herangezogen und haben mit diesem Autor übereinstimmende Bilder erhalten. Diese Methode ist für die Identifizierung brauchbar, darüber, ob wirklich gute Drogen verwendet werden, kann sie keinen Aufschluss geben. Um sie der Allgemeinheit zugängig zu machen, müssten vor allem Bilder der farbigen Bänder hergestellt werden, um eine wirklich einheitliche Beurteilung zu ermöglichen.

Schluss der Abt.: Tincturae.

Unguenta (incl. Pastae).

(Salben und Pasten.)

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Acidi borici D. A. III	1	105,30
	2	163,35
	3	86,40
	4	147,15
		86,40—163,35 Grenzzahlen.
„ „ concentratum	1	186,30
	2	117,45
	3	216,80
	4	136,35
	5	106,65
	6	114,75
	7	118,80
	8	214,65
		106,65—214,65 Grenzzahlen.
„ salicylici concentratum	1	106,65
	2	206,55
		106,65—206,55 Grenzzahlen.

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Bismuti subnitrici concentratum	1	87,75
	2	66,16
		66,16—87,75 Grenzzahlen.
Cerussae D. A. III	—	28,35
„ concentratum	1	22,95
	2	21,60
	3	20,25
	4	31,05
	5	8,10
	6	24,30
		8,10—31,05 Grenzzahlen.
Chrysarobini concentratum	1	52,65
	2	29,70
	3	43,20
	4	79,65
		29,70—79,65 Grenzzahlen.
Jodoformii concentratum	1	52,65
	2	83,70
	3	102,60
		52,65—102,60 Grenzzahlen.
Hydrargyri album D. A. III	1	28,35
	2	21,60
	3	22,95
	4	31,05
	5	29,70
		21,60—31,05 Grenzzahlen.

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Hydrargyri album concentratum	1	10,80
	2	43,20
	3	64,80
	4	45,90
	5	37,80
	6	43,20
	7	49,95
		10,80—64,80 Grenzzahlen.
„ cinereum D. A. III	1	5,40
	2	8,10
	3	6,75
	4	6,75
	5	5,40
	6	9,45
	7	9,45
	8	13,50
	9	5,40
	10	13,50
	11	10,80
	12	9,45
	13	9,45
		5,40—13,50 Grenzzahlen.
„ „ durum	1	6,75
	2	12,15
	3	9,45
	4	8,10
	5	5,40
	6	8,10
	7	12,15
	8	6,75
	9	8,10

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Hydrargyri cinereum durum	10	12,15
	11	9,45
	12	6,75
	13	9,45
		5,40—12,15 Grenzzahlen.
„ rubrum D A. III	1	25,65
	2	36,45
		25,65—36,45 Grenzzahlen.
„ „ concentratum	1	60,75
	2	35,10
	3	79,65
	4	52,65
		35,10—79,65 Grenzzahlen.
Resorcini concentratum	1	76,95
	2	64,80
	3	52,65
	4	99,90
	5	160,65
	6	74,25
	7	35,10
	8	64,80
	9	52,65
		35,10—160,65 Grenzzahlen.
sulfuratum	1	95,85
	2	85,05
		85,05 - 95,85 Grenzzahlen.

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
sulfuratum compositum concentratum . .	1	35,10
	2	87,75
		35,10—87,75 Grenzzahlen.
Wilkinsonii	—	103,95
Zinci D. A. III	1	4,05
	2	2.70
	3	2,70
	4	4,05
	5	2,70
	6	4,05
	7	2,70
	8	4,05
	9	4,05
	10	2,70
	11	4,05
	12	2,70
		2,70—4,05 Grenzzahlen.
„ concentratum	1	5,40
	2	4,05
	3	2,70
	4	4,05
	5	4,05
	6	2,70
	7	2,70
	8	6,75
	9	2,75
	10	4,05
	11	4,05
	12	4,05
	13	4,05
	14	4,05

Unguentum	Nr.	Maximalzahl μ
Zinci concentratum	15	4,05
	16	2,70
	17	4,05
	18	2,70
	19	4,05
	20	4,05
	21	4,05
	22	4,05
	23	4,05
	24	4,05
	25	4,05
		2,70—6,75 Grenzzahlen.
„ „ mit gelber Vaseline	1	6,75
	2	5,40
		5,40—6,75 Grenzzahlen.

In der Pharm. Centralhalle 1897, 31, 500 wird eine neue Methode der Quecksilberbestimmung in der grauen Salbe empfohlen. Denigès (Bull. de Pharm. 1897, 193) wäscht die graue Salbe auf gewogenem Filter mit Äther und zwar im Soxhlet aus. Sowohl unser Hydr. extinctum wie unser Ungt. Hydrargyri cinereum gingen jedoch infolge ihrer äusserst feinen Verreibung bei diesem Verfahren durch das Filter.

Helfenberger Methode:	nach Denigès:
Hydrargyrum extinctum	
84,75—84,80 % Hg	44,0—54,0 % Hg!!
Unguentum Hydrargyri cinereum	
33,10—33,50 % Hg	22,16—22,39 % Hg!!

Gingen beide ganz trübe durchs Filter.

Auf die anderen, in Aether unlösliche Stoffe enthaltenden Salben haben wir diese neue Methode noch nicht angewendet, fürchten aber bei unseren Fabrikaten dieselben Erfahrungen zu machen. Unserer Meinung nach kann diese „Methode“ nur da brauchbare Resultate liefern, wo Salben vorliegen, bei denen man die Quecksilberkugeln oder die andern zugesetzten Medikamente wie Hydr. praec. rubr., Hydr. praec. album, Plumb. jod. u. a. m. schon mit blossem Auge sieht.

Da sich bei der exakten Verreibung von Quecksilber mit Fett sehr leicht fettsaure Hg-Salze bilden, so erscheint uns — was bei obiger Methode nicht der Fall ist — ein Salzsäure-Zusatz zur Zersetzung derselben bei der Bestimmung des Quecksilbers unter allen Umständen notwendig.

Pastae.

(Pasten.)

Die untersuchten „Pastae“ lieferten folgende Werte:

Pasta	Nr.	Maximalzahl μ
salicylica mit weisser Vaseline . .	1	5,40
	2	2,70
	3	2,70
	4	4,05
	5	5,40
	6	4,05
	7	20,25
		2,75—20,25 Grenzzahlen.
salicylica mit gelber Vaseline . .	1	5,40
	2	5,40
	3	4,05
	4	2,70
	5	8,10
	6	2,70
	7	5,40
	8	29,70
	9	5,40
	10	43,20
	11	5,40
		2,70—43,20 Grenzzahlen.
Zinci	1	2,70
	2	4,05
	3	2,70
	4	2,70
	5	4,05
	6	4,05
	7	5,40
	8	2,70
	9	5,40
	10	4,05
	11	2,70
	12	2,70
		2,70—5,40 Grenzzahlen.

Im Verfolg der mikroskopischen Messungen ergeben sich für die verschiedenen Salben folgende bisher gefundenen Maxima der Körnung, ausgedrückt in μ = Mikromillimetern.

Grenzwerte

		Maximalgrösse in μ
Unguentum:	Acidi borici D. A. III	263,25
	„ „ concentratum	251,10
	„ salicylici	206,55
	Bismuti subnitr. concentratum	87,75
	Cerussae D. A. III	43,20
	„ concentratum	37,80
	Chrysarobini concentratum	132,30
	Hydrargyri album D. A. III	41,00
	„ „ concentratum	64,80
	„ cinereum D. A. III	25,65
	„ „ durum	20,25
	„ rubrum	40,50
	„ „ concentratum	80,00
	„ Jodoformii concentratum	216,00
	Minii rubrum concentratum	60,00
	Resorcini concentratum	160,65
	sulfuratum	95,85
	„ concentratum	76,95
	„ compositum concentratum	128,25
	Tartari stibiati	67,20
	Wilkinsonii	103,95
	Zinci D. A. III	33,75
	„ concentratum	6,75
Pasta:	salicylica m. gelb. Vasel.	20,25
	„ m. weisser Vasel.	43,20
	Zinci	36,45
	„ mit Loretino	101,25

Diese Grenzen sollen gut verriebene Salben im allgemeinen nicht wesentlich überschreiten.

Schluss der Abt.: Unguenta incl. Pastae.

Schluss der Abt.: Präparate.

Abteilung II.

Untersuchungsmethoden

pharmazeutischer

Drogen, Rohstoffe und Präparate

mit den zu stellenden

Anforderungen und Grenzwerten.

Nach den Helfenberger Annalen 1886 bis mit 1897

zusammengestellt von

Dr. K. Dieterich.

Abteilung II.

Untersuchungsmethoden

pharmazeutischer

Drogen, Rohstoffe und Präparate

mit den zu stellenden

Anforderungen und Grenzwerten.

Nach den Helfenberger Annalen 1886 bis mit 1897

zusammengestellt von

Dr. K. Dieterich.

A.

Normalflüssigkeiten.

$^1/_1$ Normal Schwefelsäure.

Enthält 49,0 H_2SO_4 im Liter. Daraus wird durch entsprechende Verdünnung die $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 und

$\frac{n}{10}$ „ hergestellt.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 = 0,028 Ka OH
= 0,020 Na OH
= 0,0085 NH_3
= 0,0345 K_2CO_3
= 0,0265 Na_2CO_3

$^1/_1$ Normal Kalilauge (wässerige).

Enthält 56,0 Ka OH im Liter. Daraus wird durch entsprechende Verdünnung die $\frac{n}{2}$ Ka OH und

$\frac{n}{10}$ „ hergestellt.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ Ka OH = 0,0375 g Weinsäure
= 0,030 g Essigsäure.

$^1/_2$ Normal Kalilauge (alkoholische, mit 96 %igem Alkohol bereitet).

Enthält 28,0 Ka OH im Liter.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ Ka OH = 0,128 Palmitinsäure
= 0,141 Ölsäure
= 0,142 Stearinsäure.

$^1/_2$ Normal Ammoniak (wässeriges).

Enthält 8,5 NH_3 im Liter.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$ NH_3 = 0,01825 HCl.

$^1/_{10}$ Normal Jodlösung.

12,7 g Jod werden mit Hilfe von 20,0 g KJ in Wasser zum Liter gelöst.

$^1/_{10}$ Normal Natriumthiosulfatlösung.

Enthält 24,8 g ($Na_2S_2O_3 + 10\,H_2O$) zum Liter gelöst.
Es entspricht 1 ccm 0,0127 g Jod.

$^1/_{10}$ Normal Silbernitratlösung.

Enthält 17,0 g $AgNO_3$ im Liter gelöst.
Es entspricht 1 ccm 0,0054 g HCN.

Hüblsche Jodlösung.

25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid werden zu je 500 ccm in 96%igem Alkohol gelöst. Nach dem Mischen muss die fertige Jodlösung vor dem Gebrauch 24 Stunden stehen bleiben, da das Titer derselben zuerst sehr rasch abnimmt.

Hübl-Wallersche Jodlösung.

25 g Jod werden in Alkohol zu 500 ccm gelöst.

30 g Quecksilberchlorid und 25 g Salzsäure (1,19 spez. Gew.) werden in Alkohol ebenfalls zu 500 ccm gelöst.

Bei dieser gemischten Jodlösung ist die Abnahme des Titers eine bedeutend geringere.

$^1/_{10}$ Normal Kochsalzlösung.

Enthält 5,85 g NaCl im Liter gelöst.
Dient zur Einstellung von $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

$^1/_{10}$ Normal Kaliumbijodatlösung.

Zur Einstellung von $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Enthält 3,2405 g $KHIO_3$ (Merck) in Wasser zu 1000 ccm gelöst.

Kupfersulfatlösung.

34,6 g $CuSO_4 + 5\,H_2O$ in Wasser zu 500 ccm gelöst.

Seignettesalzlösung.

173 g Seignettesalz und 125 g Ätzkali in Wasser zu 500 ccm gelöst.

Die beiden letztgenannten Normallösungen dienen im Verhältnis 1 : 1 gemischt zur gewichtsanalytischen Trauben-, Invertzucker und Maltosebestimmung.

B.

Indikatoren.

Phenolphtaleïn.

Ist eine 1 %ige alkoholische Phenophtaleïnlösung.
Dient zur Titration von Laugen und Säuren.

Methylorange.

Ist eine 1 %ige alkoholische Farbstofflösung.
Dient zur Titration von kohlensauren Alkalien.

Haematoxylin.

Ist eine 1 %ige alkoholische Farbstofflösung.
Wird hauptsächlich zu Alkaloïdtitrationen verwendet.

Tropaeolin.

Eine 1 %ige alkoholische Tropaeolinlösung.

Wird hier zur Titration von Karbonaten und Ammoniak verwendet.

A.

Drogen und Rohstoffe.

Albumen Ovi siccum — Hühnereiweiss.

(Nach K. Dieterich.)

Identität. Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen oder ein gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver mit Wasser eine trübe, fast neutrale Lösung gebend, in Weingeist und Alkohol nicht löslich.

Aus 5 ccm der wässerigen Lösung (1 = 1000), welche mit 10 Tropfen Salpetersäure versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichlich Flocken von geronnenem Eiweiss ab.

a) Prüfung auf Gummi, Dextrin, Eigelb u. s. w.

Übergiesst man 1 g des lufttrockenen Albumins in einer Literflasche mit eingeschliffenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen ohne vorherige Filtration so viel Jodjodkaliumlösung als genau 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zu binden vermögen, hinzu, so sollen nach dreitägigem Stehen dieser Mischung beim Titrieren unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indikator nicht mehr als 11 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, entsprechend einer Jodaufnahme von mindestens 11,43 rund 12 % Jod.

b) Prüfung auf Wassergehalt.

Trocknet man 2 g des lufttrockenen Albumins im Trockenschrank bei 100° C., so soll der Verlust nur zwischen 15 und 17 % betragen.

c) Prüfung auf unlösliche Bestandteile (Fibrin u. s. w.).

Löst man 1 g des lufttrockenen Albumins in 50 ccm Wasser, bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der

Saugpumpe so lange aus, bis nichts mehr vom Wasser aufgenommen wird, so soll der in Wasser unlösliche Rückstand nur 4 % im höchsten Falle 5 % betragen.

Das Eiweiss soll leicht in Wasser löslich sein und leicht und klar filtrieren.

d) Prüfung auf Fibrin.

Erwärmt man 0,1 g Eiweiss, welches zerrieben wurde, mit 10 ccm verdünnter (30 %) Essigsäure und erhält im Reagensglas 5 Minuten im Sieden, so muss eine völlige Lösung des Eiweisses erfolgen, die auch auf Zusatz von 20 ccm Wasser oder Spiritus keinen Absatz giebt. Eventuell vorhandenes Fibrin bleibt fast gänzlich ungelöst und setzt sich als Niederschlag am Boden ab, der besonders nach dem Wasserzusatz charakteristisch erscheint.

e) Aschebestimmung.

Man wägt 2 g in einer ausgeglühten, tarierten flachen Platinschale ab und verascht, indem man vom Rande aus allmählich mit einer gewöhnlichen Spirituslampe bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Tritt keine vollständige Veraschung ein, so weicht man den Rückstand mit etwas Wasser auf, dampft auf dem Wasserbade ein und glüht nochmals. Sollte die Asche auch jetzt noch Kohle enthalten, so wiederholt man das Verfahren noch ein oder einige Male oder man zieht die Asche mit Wasser aus und filtriert die Salzlösung ab. Der unlösliche Rückstand verascht jetzt leicht und vollständig. Sobald er verascht ist, bringt man die Salzlösung in das Schälchen zurück, dampft auf dem Wasserbade ein und erhitzt bis zur dunklen Rotglut. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

Grenzwerte:	*Jodabsorptionszahl:*	*100—150*
	Wassergehalt:	*15—17 %*
	unlösl. Rückstand:	*4—5 %*
	Asche:	*3—6 %*
	Prüf. auf Fibrin:	*negativ.*

Anforderungen: Soll klar löslich sein, gut filtrieren, klar lösliches Fe albuminat geben, soll fibrinfrei sein (s. Prüf. d) und obigen Grenzwerten entsprechen.

Aloë.

a) Wassergehalt.

2 g trocknet man bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht

b) Extraktgehalt.

Man löst 20 g in 100 g siedendem Wasser, lässt 24 Stunden absetzen und giesst klar ab. 10 ccm dieser Lösung = 2 g Substanz, dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

Der Extraktgehalt ist auf die lufttrockene Droge zu berechnen.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

d) Asche.

Man verascht obige zur Bestimmung des Wassergehaltes verwendeten 2 g.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*6,55—12,00%*
	Extraktgehalt:	*45,0—69,0%*
	Asche:	*0,6—1,95%*

Anforderungen: Soll dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen.

Balsame, Harze, Gummiharze.

Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die Untersuchungen über dieses Kapitel, wenn auch viel bearbeitet, doch noch lange nicht als abgeschlossen betrachtet werden können. Es seien deshalb von den Harzen nur diejenigen erwähnt, welche offizinell oder bereits hier genügend untersucht worden sind, um eine wirklich auf praktischen Versuchen fussende Methode festlegen zu können. Im allgemeinen sei hinzugefügt, dass die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl neben Wasser- und Aschegehalt und alkohollöslichem Anteil die besten Anhaltspunkte zur Beurteilung liefern. Freilich — und dieser Umstand erschwert dieses Kapitel ausserordentlich, — lassen sich diese Produkte nicht mit „einer" Methode untersuchen, sondern es müssen auch oben erwähnte Bestimmungen je nach dem Charakter des Balsams, Harzes oder Gummiharzes demselben angepasst werden, was nur durch eingehendere Studien der einzelnen Produkte ermöglicht wird. Wir verweisen hierüber besonders auf das in der ersten Abteilung enthaltene Resumé und die Leitsätze, welche sich aus unseren eingehenden Studien ergeben haben.

A. Balsame.

Balsamum Copaïvae — Copaivabalsam (nach K. Dieterich.)

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Balsam übergiesst man in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkohol. Kalilauge und 50 ccm Benzin (spez. Gew. b. 15° C. = 0,700). Man stellt 24 Stunden wohlverschlossen in Zimmertemperatur beiseite und titriert nach Verdünnung mit starkem Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

Maracaïbo D. A. III:

Grenzwerte:	*Sp. Gew.:*	*0,9800—0,9900.*
	S. Z.:	*75,0—85,0.*
	E. Z.:	*3,0—6,0.*
	V. Z.:	*80,0—90,0.*

Para:

Sp. Gew.:	*0,95—0,97.*
S. Z.:	*40,0—60,0.*
E. Z.:	*2,0—8,0.*
V. Z.:	*30,0—60,0.*

Ostindicum (Gurjun):

Spez. Gew.:	*0,955—0,965.*
S. Z.:	*5,0—10,0.*
E. Z.:	*1,0—10,0.*
V. Z.:	*10,0—20,0.*

Anforderungen: Die Balsame sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Balsamum peruvianum — Perubalsam (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man wägt 1 g Perubalsam in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, setzt 50 ccm Petrolbenzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C.) und 50 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge zu und lässt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 ccm Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunklen Kalisalze gelöst haben und titriert unter fortwährendem Umschwenken mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH geben mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Ätherunlöslicher Anteil.

Zur quantitativen Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils erwärmt man 1 g Balsam mit Äther in einem kleinen Bechergläschen und zieht auf einem gewogenen Filter solange aus, als der Äther noch gefärbt erscheint und 1 Tropfen auf einem Uhrglas verdunstet, einen Rückstand hinterlässt. Den Filterrückstand trocknet man dann bei 100° C., wägt und berechnet auf Prozente.

e) Bestimmung der aromatischen und flüchtigen Bestandteile (Cinnameïn u. s. w.).

Die praktische Ausführung der Cinnameïnbestimmung schliesst sich direkt an diejenige des ätherunlöslichen Anteils an. Die ätherische Lösung, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Anteils resultiert, wird in einem Scheidetrichter einmal mit 20 ccm einer zweiprozentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt. Eine zweimalige Ausschüttelung verbietet sich von selbst, da dann Emulgierung eintritt und die Trennung in zwei Schichten nicht mehr erfolgt. Zur Lösung des Harzesters genügt es auch vollständig einmal auszuschütteln. Die ätherische gelbe Lösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Äther mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsiccator. Man wägt nun das erste Mal und nach nochmaligem 12 stündigem Stehen zum zweiten Mal und giebt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägungen nach 12 und 24 Stunden ergaben, als Norm an.

f) Harzesterbestimmung.

Zur Bestimmung des Harzesters fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte braune, alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion aus. Das bei 80° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknete Harz wird auf Prozente berechnet angegeben. Ausserdem ist das Verhältnis von Harzester zum Cinnameïn zu berechnen.

g) Spezifisches Gewicht.

Grenzwerte:	*Spez. Gew.:*	*1,135—1,145.*
	S. Z.:	*60,0—80,0.*
	E. Z.:	*180,0—200,0.*
	V. Z.:	*240,0—270,0.*
	Harzester:	*20—28%.*
	Aromat. Bestandt.: (Cinnameïn etc.)	*65—77%.*
	Ätherunlösl. Anteil:	*1,5—4,5%.*

Anforderungen: Soll möglichst hohen Gehalt an aromat. Bestandteilen (Cinnameïn etc.) und möglichst niedrigen Harzestergehalt zeigen. Im übrigen soll er obigen Grenzwerten entsprechen.

Balsamum tolutanum — Tolubalsam.

a) Säurezahl.

Man löst 1 g Balsam in 200 ccm absolutem Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 5,6 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man löst 1 g Balsam in q. s. Alkohol von 96% und fügt 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und erhitzt unter Beifügung einer Platinspirale — zur Vermeidung des Stossens — eine Stunde lang am Rückflusskühler. Man verdünnt dann mit 100 ccm Alkohol von 96% und titriert nach völligem Erkalten mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Kalilauge mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *S. Z.:* *114,80—158,60.*
E. Z.: *31,20—46,50.*
V. Z.: *155,30—187,40.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

B. Harze.

Benzoë (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Benzoë, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge und 50 ccm starken Alkohol zu. Man lässt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn bis zur Gelbfärbung d. h. solange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indikator nicht mehr rotgefärbt wird und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss rein gelb gefärbt sein.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm KaOH mit 28 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Benzoë, wie oben als Durchschnittsmuster entnommen, bringt man in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt und übergiesst mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew. bei 15°C.). Man lässt verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert nach dem Verdünnen mit Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Alkohollöslicher Anteil.

Man erschöpft 10 g Benzoë mit heissem 96 %igem Alkohol und bestimmt den nach dem Verdunsten des Alkohols und bei 100° C. getrockneten Rückstand. Ebenso sammelt man den unlöslichen Rückstand auf einem Filter und bestimmt diesen nach dem Trocknen bei 100° C.

e) Aschebestimmung.

1 g verascht man und glüht bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

Nach derselben Methode untersucht man **Siam-, Penang-, Padang-, Palembang-Benzoë.**

Sumatra-Benzoë:

Grenzwerte:	*S. Z.:*	*100—130.*
	E. Z.:	*65—125.*
	V. Z.:	*180—230.*
	Alkohollöslicher Anteil:	*70—80%.*
	Asche	*0,0—1,5%.*

Anforderungen: Soll mindestens 70% alkohollöslichen Anteil haben, nicht mehr als 1,5% Asche und obigen Grenzwerten entsprechen.

Siam-Benzoë:

Grenzwerte:	*S. Z.:*	*140,0—170,0.*
	E. Z.:	*50,0—75,0.*
	V. Z.:	*220—240.*
	Alkohollöslicher Anteil:	*soll fast ohne Rückstand löslich sein.*
	Asche:	*0,028—1,5%.*

Anforderungen: Soll möglichst weiss und rein sein, dem D. A. III entsprechen, nicht über 1,5% Asche haben, fast vollständig alkohollöslich sein und obigen Grenzwerten entsprechen.

Penang-Benzoë:

Grenzwerte: *S. Z.: 121,80—137,20.*
E. Z.: 87,50—91,70.
V. Z.: 210,0—296,80.
Asche: 0,380—0,773%.

Padang-Benzoë:

Grenzwerte: *S. Z.: 121,80—124,60.*
E. Z.: 79,80—81,20.
V. Z.: 201,60—205,80.
Asche: 1,070%.

Palembang-Benzoë:

Grenzwerte: *S. Z.: 113,40—130,90.*
E. Z.: 84,0—91,0
V. Z.: 198, —219,80.
Asche: 1,101—4,023%.

Colophonium — Kolofon.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Colophonium übergiesst man mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, lässt zwei Stunden — jedenfalls bis alles gelöst ist — verschlossen stehen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Menge der ccm Kalilauge, welche gebunden wurde, giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl. Ein Wasserzusatz ist unter allen Umständen zu vermeiden. Ein nebenhergehender blinder Versuch — ohne Colophonium — kontrolliert die Lauge.

b) Spezifisches Gewicht.

Man stellt sich Kochsalzlösungen von 1,070—1,085 spezifischem Gewicht bei 15° C. her. In diese Lösungen bringt man bei derselben Temperatur der Reihe nach einige Stückchen Colophonium. Dieselben haben das spezifische Gewicht derjenigen Lösung, in welcher sie in der Schwebe bleiben. Bei der Auswahl der Stückchen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass sie keine Risse und Luftblasen oder Verunreinigungen enthalten.

Auch kann man sich zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes beim Colophonium mit Vorteil der Mohr-Westphalschen Wage bedienen und zwar nach der unter Cera flava angegebenen Vorschrift.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *S. Z.:* *157,70—176,70.*
Spez. Gew. b. 15° C.: *1,071—1,083.*
Acetyl-)* { *S. Z.:* *155,82—155,84.* / *E Z.:* *92,12—95,37.* / *V. Z.:* *251,21—274,94.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

Zansibar-Copal (nach K. Dieterich).

Säurezahl.

1 g möglichst fein zerriebenen Copal übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge, 25 ccm Äther und 25 ccm Benzin. Man lässt nun wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titriert hierauf — ohne Wasserzusatz — mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück.

Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Säurezahl.

Grenzwerte: *S Z.: 60—65.*

Anforderungen: *Soll die charakteristische Gänsehaut zeigen und obigen Grenzwerten entsprechen.*

Dammarum — Dammar.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Dammar übergiesst man mit 50 ccm Benzin (spez. Gew. 0,700 bei 15° C.) fügt 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässerige Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Man titriert dann unter Vermeidung eines Wasserzusatzes mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

2 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *S. Z.:* *20—30.*
Asche: *0,0—0,1%.*
Acetyl- { *S. Z.:* *50,52—51,80.* / *E. Z.:* *81,56—83,06.* / *V. Z.:* *132,08—134,86.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*
Asche: *höchstens 0,1%.*

*) Sämtliche Acetylzahlen werden nach der Methode bestimmt, wie sie sich in diesen Annalen S. 39—45 ausführlich erörtert findet.

Mastix (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Mastix übergiesst man mit 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C.) und je 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische und wässerige Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator und 500 ccm Wasser zurück. Um die Säurezahl zu erhalten, multipliziert man die Zahl der verbrauchten ccm Kalilauge mit 28.

b) Aschebestimmung.

2 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum gleichbleibenden Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Levantin. Mastix:

Grenzwerte: S. Z.: 44,8—53,2.

Bombay-Mastix:

Grenzwerte: S. Z.: 109,2.

Anforderungen: Beide sollen fast aschefrei sein und obigen Grenzwerten entsprechen.

Sandaraca — Sandarak (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Sandarak übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge und 50 ccm Petrolbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C.) und lässt 24 Stunden wohl verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit titriert man ohne Wasserzusatz mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

2 g Sandarak verascht man vorsichtig und glüht bis zum gleichbleibenden Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

Grenzwerte: S. Z.: 91—102.

Acetyl { *S. Z.: 166,03—169,83.*
E. Z.: 73,59—81,60.
V. Z.: 239,62—251,43.

Anforderungen: Soll fast aschefrei sein und obigen Grenzwerten entsprechen.

Sanguis draconis Sumatra — Sumatra-Drachenblut (nach K. Dieterich).

a) Harzzahl.

1 g Drachenblut übergiesst man mit 50 ccm Äther, 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und lässt 24 Stunden wohl verschlossen stehen.

Nach Verlauf dieser Zeit titriert man unter Zusatz von 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, und mit Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Harzzahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Drachenblut übergiesst man mit 50 ccm Äther, 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und lässt 24 Stunden verschlossen stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man noch 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässerige Kalilauge hinzu und titriert nach abermaligem Verlauf von 24 Stunden mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphtaleïn, 250 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Verseifungszahl.

c) Dracoalbannachweis.

10 g Drachenblut pulvert man und zieht mit 50 ccm Äther heiss aus. Die konzentrierte auf ca. 30 ccm eingeengte ätherische Lösung giesst man in 50 ccm absoluten Alkohol ein und stellt beiseite. Nach Verlauf einer Stunde zeigt sich ein weisser flockiger Niederschlag. (Nur für Palmendrachenblut charakteristisch!)

Grenzwerte:	*Harzzahl:*	*79,80—119,00.*
	V. Z.:	*86,80—123,20.*
	S. Z.:	*enthält keine freie Säure.*
	Acetyl-S. Z.:	*139,07—139,79.*
	Dracoalbanprobe:	*tritt ein.*

Anforderungen: Soll Dracoalban, aber keine freie Säure enthalten; im übrigen obigen Grenzwerten entsprechend.

Sanguis draconis Socotra — Socotra-Drachenblut (nach K. Dieterich).

Untersuchung wie oben bei Sanguis draconis Sumatra.

Grenzwerte:	*Harzzahl:*	*87,40—81,20.*
	V. Z.:	*92,40—95,40.*
	S. Z.:	*enthält keine freie Säure.*
	Dracoalbanprobe:	*negativ.*

Anforderungen: Soll kein Dracoalban und keine freie Säure enthalten; im übrigen entspreche es obigen Grenzwerten

Resina Guajaci — Guajakharz (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g Harz übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge und lässt 24 Stunden wohl verschlossen

stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert ergiebt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

2 g der Droge verascht man vorsichtig und glüht bis zum konstanten Gewicht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man.

in massa:

Grenzwerte: *S. Z.:* *89,60—92,50.*
Acetyl- { *S. Z.:* *45,84—53,15.* / *E. Z.:* *121,75—139,26.* / *V. Z.:* *167,59—192,44.*
Asche: möglichst aschefrei.

gereinigt:

Grenzwerte: *S. Z:* *89,60—97,50.*
Acetyl- { *S. Z.:* *13,57—14,89.* / *E. Z.:* *149,33—149,75.* / *V. Z.:* *163,22—164,22.*
Asche: möglichst aschefrei.

in lacrymis:

Grenzwerte: *S. Z.:* *72,0—75,6.*
Asche: möglichst aschefrei.

Anforderungen: Alle 3 Harze sollen möglichst aschefrei sein und obigen Grenzwerten entsprechen.

Resina Pini — Fichtenharz.

a) Säurezahl.

1 g des Harzes löst man in 50 ccm Alkohol und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH ergeben durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g des Harzes übergiesst man mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Um das Stossen zu vermeiden, giebt man ein Platinspirale hinzu. Man verdünnt mit 100 ccm Alkohol, lässt erkalten und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl erhält man die Esterzahl.

Grenzwerte:	*S. Z.:*	*145,4—161,16.*
	E. Z.:	*9,95—28,66*
	V. Z.:	*157,16—188,96*
	Acetyl-	*S. Z.: 155,0—158,48.*
		E. Z.: 64,38—75,48.
		V. Z.: 222,86—230,75.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Styrax — Storax.

a) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 2 g Storax im Trockenschrank bei 100° C bis zum konstanten Gewicht.

b) Bestimmung des alkohollöslichen Anteils.

10 g Storax wiegt man in ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt, löst durch Erwärmen in 100 ccm Alkohol von 90 %, filtriert durch ein trockenes, gewogenes Filter in eine tarierte Porzellanschale und wäscht Becherglas und Filter mit 50 ccm heissem Alkohol nach. Die Filtrate dampft man ein und trocknet den Rückstand bei 100° C bis zum konstanten Gewicht. Mit der Schale wiegt man zweckmässig einen kleinen Glasstab, welchen man zum Umrühren des Harzrückstandes beim Trocknen benützt. Um das beim Eindampfen von Harzlösungen so lästige Überkriechen zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Porzellanschale nicht direkt auf das Wasser- oder Dampfbad zu setzen, sondern auf einer grösseren Schale, welche man mit heissem Wasser gefüllt hat, schwimmen zu lassen. Die Harzlösung kriecht dann nicht höher, als das Niveau des heissen Wassers von aussen an der schwimmenden Schale beträgt.

Wenn man das Filter und Becherglas ebenfalls trocknet und wägt, erhält man den Gehalt an Schmutz- und Holzteilen der Droge. Die Berechnungen auf Prozente sind alle auf die unveränderte wasserhaltige Substanz auszuführen.

c) Bestimmung des alkoholunlöslichen Anteils.

Man wiegt oben gebliebenen in Alkohol unlöslichen Rückstand und berechnet auf Prozente.

d) Asche.

Der oben bei 100° C. getrocknete Storax wird verascht und geglüht, bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

Die in der Litteratur aufgeführten Säure- und Esterzahlen haben für

die Beurteilung nur sehr geringen Wert, da sie aus Extrakt gewonnen sind. Vergl. Resumé und Leitsätze diese Annalen S. 105—111.

Styrax liquid. crudus.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*		*25,10—27,31%.*
	Asche:		*0,00%.*
	in Alkohol	*löslich:*	*71,17—72,00%.*
		unlöslich:	*1,64—2,13%.*

Anforderungen: Es dürfen nicht unter 70% alkohollösliche Anteile gefunden werden. Asche soll nicht vorhanden sein und über 30% Wasser darf nicht vorkommen.

Styrax crudus colatus.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*		*30—35%.*
	Asche:		*0,0—0,05%*
	in Alkohol	*löslich:*	*60—70%.*
		unlöslich	*1,5—2,1%.*

Anforderungen: Soll nicht über 35% Wasser, nicht über 0,05% Asche und nicht unter 60% alkohollösliche Anteile haben.

Styrax liquid. depuratus.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*5—8%.*
	Asche:	*0,0%.*

Anforderungen: Soll nicht über 8% Wasser enthalten; muss in Weingeist völlig löslich sein und darf keine Asche hinterlassen, sonst dem D. A. III entsprechen.

Terebinthina communis et veneta — Terpentine.

a) Säurezahl.

1 g Terpentin löst man in 50 ccm Alkohol und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator bis zur dauernden Rotfärbung. Die Zahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 28 multipliziert geben die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

1 g Terpentin übergiesst man mit 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Nachdem man mit 100 ccm Alkohol verdünnt hat (Wasserzusatz ist zu vermeiden), titriert man nach völligem Erkalten mit Phenolphtaleïn als Indikator vermittelst $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl erhält man die Esterzahl.

communis:

Grenzwerte:	*S. Z.:*		*107,67—113,36.*
	E. Z.:		*4,14—20,39.*
	V. Z.:		*115,65—133,65.*
	Acetyl-	*S. Z.:*	*123,25—125,55.*
		E. Z.:	*62,32—93,79.*
		V. Z.:	*187,87—217,04.*

veneta:

Grenzwerte:	*S. Z.:*		*66,93—68,85.*
	E. Z.:		*46,27—54,94.*
	V. Z.:		*114,56—127,71.*
	Acetyl-	*S. Z.:*	*69,87—72,19.*
		E. Z.:	*109,08—118,67.*
		V. Z.:	*178,95—190,86.*

Anforderungen: Beide sollen obigen Grenzwerten, ersterer noch dem D. A. III entsprechen.

C. Gummiharze.

Ammoniacum — Ammoniakgummi (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

0,5 g Ammoniakgummi übergiesst man in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heisse Dämpfe durch. Der erstere Kolben wird in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Wasserdampf-Kondensation erhitzt. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm $^1/_2$ wässeriger Normal-Kalilauge und das aus dem Kühler kommende Rohr taucht man in die Lauge ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. Die Menge der gebundenen ccm Ka OH lassen durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl berechnen.

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Anzahl Milligramme Ka OH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Ammoniacum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen."

b) Harz- und Verseifungszahl.

Zweimal je 1 g Ammoniakgummi zerreibt man und übergiesst mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C.), dann fügt man je

25 ccm alkoholische $\frac{n}{2}$ Kalilauge zu und lässt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei Glasstöpselflaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden verschlossen stehen. Die eine Probe titriert man nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Diese Zahl ist die „Harzzahl". Die zweite Probe behandelt man weiter und zwar setzt man noch 25 ccm $\frac{n}{2}$ wässerige Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und lässt unter häufigem Umschütteln noch 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die „Verseifungszahl".

Die betreffenden Mengen an gebundenen ccm Ka OH lassen die entsprechenden Zahlen durch Multiplikation mit 28 berechnen.

c) Verlust bei 100° C.

2 g wird im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Alle Zahlen sind auf die unveränderte Rohdroge zu berechnen.

d) Prüfung auf Galbanum.

5 g des möglichst fein zerriebenen Ammoniakgummi kocht man in einem Schälchen mit 15 g starker Salzsäure (1,19 spez. Gew.) eine Viertelstunde lang und filtriert dann durch ein doppeltes — vorher genässtes — Filter. Das blanke Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Ammoniak. Bei Anwesenheit von Galbanum zeigt dieses so behandelte Filtrat im auffallenden Licht die charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons.

Grenzwerte: *S. Z.:* *150,0—200.*
Harz Z.: *99,4—155,40.*
V. Z.: *145,60—162,40.*
Wassergehalt: *2,15—12,20 %.*

Anforderungen: Stark riechende Gummiharze mit hoher Säurezahl und niedrigem Wassergehalt sind vorzuziehen. Soll dem D. A. III entsprechen und frei von Galbanum sein.

Asa foetida — Stinkasant.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Stinkasant übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge und lässt verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nun setzt man 500 ccm Wasser hinzu und titriert mit Phenolphtaleïn und $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH giebt mit 28 multipliziert die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man übergiesst 1 g der möglichst fein zerriebenen, als Durchschnittsmuster entnommenen Droge mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit 200 ccm Weingeist und titriert nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aschebestimmung.

2 g Stinkasant verascht man vorsichtig, glüht bis zum konstanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Grenzwerte: *S. Z.:* *68—77,5.*
E. Z.: *121,80—184,00.*
V. Z.: *82,2—129,00.*
Asche: *1,60—10 %.*

Anforderungen: ***Soll möglichst wenig Asche haben und stark und aromatisch riechen, im übrigen soll es obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.***

Galbanum — Galbanumgummi (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

0,5 g Galbanum zerreibt man so fein als möglich, übergiesst in einem Kolben mit etwas Wasser und leitet nun heisse Wasserdämpfe durch. Den ersteren Kolben erhitzt man in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Kondensation. Die Vorlage beschickt man mit 40 ccm wässeriger $^1/_2$Normal-Kalilauge und taucht das aus dem Kühler kommende Rohr in die Lauge ein. Man zieht genau 500 ccm über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destilliertem Wasser ab und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Menge der gebundenen ccm KaOH lassen durch Multiplikation mit 28 die Säurezahl berechnen.

„In diesem Falle giebt die Säurezahl die Menge Milligramme KaOH an, welche 500 ccm Destillat von 0,5 g Galbanum mit Wasserdämpfen abdestilliert, zu binden vermögen.“

b) Harzzahl und Verseifungszahl.

Zweimal 1 g Galbanum zerreibt man und übergiesst mit je 50 ccm Petroleumbenzin (0,700 spez. Gew. bei 15° C.), fügt dann je 25 ccm

alkoholische $\frac{n}{2}$ Kalilauge zu und lässt in Zimmertemperatur unter häufigem Umschwenken in zwei verschlossenen Flaschen von 1 Liter Inhalt 24 Stunden stehen. Die eine Probe wird nun unter Zusatz von 500 ccm Wasser und unter Umschwenken nach Verlauf dieser Zeit mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurücktitriert. Diese Zahl ist die „Harzzahl". Die zweite Probe wird weiter behandelt und zwar setzt man noch 25 ccm wässerige $\frac{n}{2}$ Kalilauge und 75 ccm Wasser zu und lässt unter häufigem Umschütteln abermals 24 Stunden stehen. Man verdünnt dann mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn unter Umschwenken zurück. Diese Zahl ist die Verseifungszahl".

Die betreffende Anzahl an gebundenen ccm KaOH giebt mit 28 multipliziert, die entsprechenden Zahlen.

c) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 1 g Galbanum und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator ein gleichbleibendes Gewicht resultiert.

d) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 1 g Galbanum im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Alle Zahlen sind auf die unveränderte Rohdroge zu berechnen.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte:	*S. Z.:*	*73,5—114,5.*
	Harz Z.:	*107,5—122,5.*
	V. Z.:	*116,2—135,8.*
	Wassergehalt:	*1—10 %.*
	Asche:	*0,35—31,05 %.*

Anforderungen: Soll möglichst stark riechen, hohe Säurezahl haben, wenig nicht über (10 %) Asche und möglichst wenig (nicht über 10 %) Wasser haben. Sonst soll es obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Olibanum — Weihrauch.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Olibanum übergiesst man mit 10 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer und 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässeriger Kalilauge und 50 ccm Benzin (0,700 spez. Gew. bei 15 °C.). Man lässt 24 Stunden stehen und titriert unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Man übergiesst 1 g der möglichst fein zerriebenen Droge mit 20 ccm alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Nun titriert man unter Zusatz von 100 ccm Alkohol mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn als Indikator zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH giebt mit 28 multipliziert die Verseifungszahl.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Aschebestimmung.

Man verascht vorsichtig 2 g Olibanum und glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht resultiert.

Grenzwerte: *S. Z.: 30,80—50,40.*
E. Z.. 71,60.
V. Z.: 117,00.
Asche: soll möglichst aschefrei sein.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Herabol-Myrrha — Myrrhengummi (nach K. Dieterich).

a) Säurezahl.

1 g der möglichst fein zerriebenen und einer grösseren Menge zerriebener Myrrha als Durchschnittsmuster entnommenen Droge übergiesst man mit 30 ccm destilliertem Wasser und erwärmt eine Viertelstunde am Rückflusskühler. Man setzt nun 50 ccm starken Alkohol zu und kocht noch eine Viertelstunde am Rückflusskühler im Dampfbad. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, titriert man mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur wirklichen Rotfärbung. Man verwendet nicht $\frac{n}{10}$-, sondern $\frac{n}{2}$-Lauge, weil der Umschlag bei Hinzufügung eines Tropfens stärkerer Lauge schärfer, intensiver und rascher eintritt, als bei schwächerer Lauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl.

Ein weiteres Durchschnittsmuster und zwar 1 g der Myrrha übergiesst man mit 30 ccm Wasser, lässt eine halbe Stunde stehen und fügt nun 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu. Man kocht eine halbe Stunde auf dem Dampfbad mit Rückflusskühler, lässt erkalten und titriert nach der Verdünnung mit Alkohol zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Alkohollöslicher Anteil.

Man erschöpft 10 g mit starkem 96 %igem Alkohol und dampft das Extrakt ein, bis es nach dem Trocknen bei 100° C. konstantes Gewicht giebt.

Grenzwerte: *S. Z.:* *25,48.*
E. Z.: *204,12.*
V. Z.: *229,6.*
in Alkohol 96 % löslich: 50 %.

Anforderungen: Darf nicht unter 50 % an starken Alkohol abgeben. Im übrigen soll sie obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen und stark aromatisch riechen.

Bisabol-Myrrha — Myrrhengummi.

Untersuchung genau wie bei Herabol-Myrrha.

Grenzwerte: *S. Z.:* *20,06.*
E. Z.: *125,54.*
V. Z.: *145,6.*
in Alkohol 96 % löslich: 20 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Bleiverbindungen.

Cerussa — Bleiweiss.

a) Glühverlust.

2 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, erhitzt eine halbe Stunde bis zur Rotglut, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen verfährt man nach dem Deutschen Arzneibuch.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *Glührückstand:* *85,0—88,0 %.*
in HNO_3 unlöslich: 0,00—0,1 %.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Lithargyrum — Bleiglätte.

a) Glühverlust.

2 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, erhitzt eine halbe Stunde lang bis zur dunklen Rotglut, lässt im Exsiccator erkalten und wägt.

b) In Essigsäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Essigsäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen richtet man sich nach dem Deutschen Arzneibuch.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *Glühverlust:* *0,5—2 %.*
in CH_3COOH unlöslich: 0,0—1,5 %.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Minium — Mennige.

a) In Salpetersäure unlöslicher Rückstand.

Man sammelt den in Salpetersäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter. Im übrigen verfährt man nach dem Deutschen Arzneibuch.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: in HNO_3 unlöslich: höchstens 1,5 %.
Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Catechu (Gambir)

(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion.

Versetzt man 3 g Gambir mit 25 ccm wässeriger Normal-Kalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Benzin vom spez. Gew. 0,700 bei 15° C. und schütttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz.

Versetzt man die verdünnte weingeistige Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv grüne länger bleibende Färbung ein.

b) Pflanzenrückstände.

Kocht man 20 Teile Gambir mit 200 Teilen Weingeist aus, so darf der bei 100° C. getrocknete Rückstand nicht mehr als 3 Teile = 15 % betragen.

c) Aschebestimmung.

1 g Gambir verascht man vorsichtig und glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist. Die Asche darf 5 % nicht überschreiten.

Grenzwerte: Pflanzliche Rüchstände: höchstens 15%.
Asche: „ 5%.
Anforderungen: Soll obige sub a) angegebene Reaktion geben und obigen Grenzwerten entsprechen.

Catechu (Pegu)

(nach K. Dieterich).

a) Identitätsreaktion.

Versetzt man Pegu-Catechu in verdünnter weingeistiger Lösung mit Eisenchloridlösung, so tritt eine rasch in braun übergehende Grünfärbung und ein mit Alkalien blauviolett werdender Niederschlag auf.

Die Fluorescenzreaktion des Gambir zeigt Pegu-Catechu nicht.

b) Pflanzenrückstände.

Die Pflanzenrückstände nach dem oben unter Gambir angegebenen Verfahren bestimmt, dürfen 15 % nicht übersteigen.

c) Aschebestimmung.

Wie oben unter Gambir angegeben, ausgeführt, gebe Pegu-Catechu nicht mehr, als 4 % Asche.

Grenzwerte: *Pflanzliche Rückstände: höchstens 15%.*
Asche: „ *4%.*
Anforderungen: *Soll die Gambirreaktion nicht geben, im übrigen obigen Grenzwerten entsprechen.*

Colla piscium — Hausenblase.

a) Wassergehalt.

5 g in kleine Streifen zerschnittene Hausenblase trocknet man bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) In Wasser unlöslicher Rückstand.

10 g in kleine Streifen geschnittene Hausenblase kocht man 4 mal, jedesmal 1/4 Stunde lang mit 300 ccm Wasser aus. Den Rückstand trocknet man bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht und wägt.

Grenzwerte: *Wasser:* *8,0—18%.*
unlösliche Rückstände: *5,0—15,0%.*
Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten entsprechen; die Lösung soll möglichst stark kleben, die Ware selbst möglichst trocken und geruchlos sein.*

Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren.

A. Fette und Fettsäuren.

Acidum stearinicum crudum — Roh-Stearinsäure.

a) Säurezahl.

3 g Stearinsäure wägt man in ein etwa 100 ccm fassendes Kölbchen, löst in 30 g Alkohol von 96 %, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Lauge ist vor dem Gebrauche jedesmal zu kontrollieren. Ausserdem ist darauf zu achten, dass ihre Temperatur während des Arbeitens möglichst konstant bleibt, da Schwankungen das Volumen und infolgedessen auch den Titer nicht unerheblich beeinflussen. Die Menge der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet, ergiebt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl (heiss).

Man wägt 3 g Stearinsäure ab und fügt 40 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge hinzu, bringt die Mischung, nachdem man ein Steinchen, um etwaiges Stossen zu verhindern, in das Kölbchen gebracht hat, auf dem Sandbade zu lebhaftem Sieden und erhält sie eine Stunde lang darin. Den verdunsteten Alkohol ersetzt man jedesmal erst dann, wenn sich der Inhalt des Kölbchens bis auf etwa 10 ccm verringert hat. Schliesslich bringt man ihn noch einmal mit Alkohol auf das ursprüngliche Volumen und titriert den Überschuss an Alkali mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gebundenen ccm KaOH mit 28 erhält man die Verseifungszahl.

Verseifungszahl (kalt), [nach Henriques].

3 g Substanz wägt man ab und übergiesst in einem Kolben mit 25 ccm Petrolbenzin und — nachdem Lösung eingetreten ist, — mit 25 ccm $\frac{n}{1}$ alkoholischer Kalilauge oder Natronlauge und lässt über Nacht in Zimmertemperatur stehen. Man titriert dann, nachdem man eventuell etwas Alkohol zur Verflüssigung zugesetzt oder gelinde erwärmt hat, mit $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurück. Es darf nur eine alkoholreiche (96 %ige) $\frac{n}{1}$ Lauge verwendet werden.

c) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

d) Schmelzpunkt wie bei Adeps suillus.

Grenzwerte:	*Schmelzpunkt:*	*51,0—58°.*
	S. Z.:	*102,5—107,0.*
	E. Z.:	*0,00—12,0.*
	V. Z.: *heiss:*	*204,0—218,5.*
	V. Z.: *kalt:*	*210,0—213,5.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Adeps suillus — Schweinefett. (Selbstausgelassenes und Amerikanisches.)

a) Schmelzpunkt.

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $^1/_2$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Fett in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt leider keine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes vor, trotzdem gerade beim Schmelzpunkt die Ergebnisse mehr, als in anderen Fällen von der Art der Bestimmung abhängig sind.

b) Säurezahl.

5 g Fett löst man in 20 ccm Chloroform und 20 ccm Alkohol von 96 % und titriert unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm KaOH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl.

c) Verseifungszahl (heiss) und Verseifungszahl (kalt) wie bei Acid. stearinicum sub b).

d) Jodzahl (nach Hübl—Waller).

0,2—0,3 g des Fettes bringt man in eine 500—700 ccm fassende mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, die mindestens 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen und titriert, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauch, unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen

Mengenverhältnissen — in der Form eines blinden Versuchs — zu kontrollieren. Ist die Jodlösung schwächer als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen. Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man die Menge Jod, welche die abgewogene Menge Fett zu addieren vermag. Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Fett erhält man die Jodzahl.

e) Probe nach Welmans.

1 g Fett löst man im Reagensglase in 5 ccm Chloroform, setzt 5 ccm einer Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natrium hinzu, schüttelt kräftig um und lässt einige Minuten stehen. Ist das Schweinefett rein, so verändert sich die Farbe des Reagens nicht. Ist aber Baumwollsamenöl oder irgend ein anderes pflanzliches Öl zugegen, so färbt sich das Reagens grün und nach dem Übersättigen mit Ammoniak blau oder bläulich.

f) Probe nach E. Dieterich.

Ungefähr 10 g geschmolzenes Schweinefett schüttelt man im Reagensrohr mit 10 ccm starker Salpetersäure (1,19). Einige Pflanzenöle, (Arachis-, Lein-, Mohn-, Sesamöl) rufen eine Rot- bis Braunfärbung hervor.

g) Wassergehalt.

2 g trocknet man in einem flachen Schälchen bis zum gleichbleibenden Gewicht.

h) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle Werte sind auf die unveränderte, wasserhaltige Ware zu berechnen.

i) Aschebestimmung.

I. Selbstausgelassen:

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *39,0—46°.*
Jodzahl (W): *48,0—55,0.*
S. Z.: *0,00—2,8.*
V. Z. { *heiss:* *192,70—200,07.*
kalt: *191,34—199,93.*
Asche: 0,00 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen; soll frei von ranzigem Geruch und völlig aschefrei sein.

II. Amerikanisch:

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *36,0—44,5°.*
Jodzahl (W): *60,0—66,0.*
S. Z.: *0,5—3,5.*
V. Z. { *heiss:* *196,00—198,10.*
kalt: *192,60—199,73.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Presstalg (aus Rindstalg).

a) Säurezahl.
b) Jodzahl.
c) Schmelzpunkt.
d) Wassergehalt.
} Wie bei Adeps suillus.

e) Verseifungszahl, heiss.
f) „ kalt.
} Wie bei Acid. stearinicum.

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *53,0—55,5°.*
S. Z.: *0,1—0,896.*
Jodzahl (W): *16,94—21,73.*
V. Z.: { *heiss:* *198,80—203,47.*
kalt: *195,07—200,67.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten entsprechen.*

Sebum bovinum — Rindstalg.

a) Schmelzpunkt.
b) Säurezahl.
c) Jodzahl.
d) Wassergehalt.
} Wie bei Adeps suillus.

e) Verseifungszahl, heiss.
f) „ kalt.
} Wie bei Acid. stearinicum.

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *41,0—48,5°.*
S. Z.: *0,56—9,5.*
Jodzahl (W): *35,0—44,0.*
V. Z.: { *heiss:* *194,0—201,0.*
kalt: *198,03.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten entsprechen.*

Sebum ovile — Hammeltalg.

a) Schmelzpunkt.
b) Säurezahl.
c) Jodzahl.
d) Wassergehalt
} Wie bei Adeps suillus.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

f) Verseifungszahl, kalt.
g) „ heiss.
} Wie bei Acid. stearinicum.

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *45,0—52,0°.*
S. Z.: *0,5—8,9.*
Jodzahl (W): *32,0—42,79.*
V. Z. { *heiss:* *195,85—204,40.*
kalt: *191,53—201,70.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

B. Öle und Ölsäuren.

Acidum oleïnicum crudum — Roh-Ölsäure (weisse und gelbe).

a) Säurezahl.

3 g Ölsäure wägt man in ein etwa 100 ccm fassendes Kölbchen, löst in 30 g Alkohol von 96 %, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Lauge ist vor dem Gebrauch jedesmal zu kontrollieren. Ausserdem ist darauf zu achten, dass ihre Temperatur während des Arbeitens möglichst konstant bleibt, da Schwankungen das Volumen und infolgedessen auch den Titer nicht unerheblich beeinflussen. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert, und auf 1 g Ölsäure berechnet, ergiebt die Säurezahl.

b) Verseifungszahl (heiss).

Man wägt 3 g Ölsäure ab und lässt 40 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge hinzu fliessen, bringt die Mischung, nachdem man ein Steinchen, um etwaiges Stossen zu verhindern, in das Kölbchen gebracht hat, auf dem Sandbade zu lebhaftem Sieden und erhält sie eine Stunde lang darin. Den verdunsteten Alkohol ersetzt man jedesmal erst dann, wenn sich der Inhalt des Kölbchens auf 10 ccm verringert hat. Man bringt mit Alkohol auf das ursprüngliche Volumen und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück.

Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g Ölsäure umgerechnet giebt die Verseifungszahl.

c) Verseifungszahl (kalt) [nach Henriques] wie bei Acid. stearinic.

d) Esterzahl.

Die Esterzahl erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Jodzahl (nach Hübl—Waller).

0,2—0,3 g bringt man in eine 500—700 ccm fassende, mit gut eingeschiffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Wallersche Jodlösung, die 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen und titriert dann, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauche unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen

Mengenverhältnissen, also in Form eines blinden Versuches zu kontrollieren. Ist die Lösung schwächer, als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man die Menge Jod, welche die angewendete Menge der Ölsäure zu addieren vermag Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Ölsäure erhält man die Jodzahl.

Gelbe Roh-Ölsäure.

Grenzwerte:	*S. Z.:*		*179,20—203,37.*
	E. Z.:		*0,0—17,85.*
	V. Z.	*heiss:*	*185,73—202,15.*
		kalt:	*189,29—202,37.*
	Jodzahl (W):		*79,0—91,27.*

Weisse Roh-Ölsäure.

Grenzwerte:	*S. Z.:*		*173,60—204,18.*
	E. Z.:		*0,00—11,24.*
	V. Z.	*heiss:*	*178,25 - 207,56.*
		kalt:	*192,33—200,90.*
	Jodzahl (W):		*62,36—87,73.*

Anforderungen: Beide sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Olea.

Die allgemeine Vorschrift für die Untersuchungsmethoden der festen und flüssigen Öle ist folgende:

a) Säurezahl.

5 g des betreffenden Öles löst man in einer Mischung von Alkohol und Chloroform und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung.

Durch Multiplikation der verbrauchten ccm KaOH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl.

b) Verseifungszahl (heiss).

1 g des betreffenden Öles kocht man mit 30 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler und titriert nach dem Erkalten mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

c) Verseifungszahl (kalt) [nach Henriques] wie bei Acid. stearinicum.

d) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Jodzahl (nach Hübl—Waller).

0,2—0,3 g bringt man in eine 500—700 ccm fassende, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehene Flasche, löst in 20 ccm Chloroform und setzt 20 ccm Hüblsche oder Waller sche Jodlösung, die 30—36 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung entsprechen müssen, hinzu. Man verschliesst die Flasche gut, lässt 2 Stunden unter öfterem Umschwenken stehen und titriert dann, nachdem man noch 20 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 200 ccm Wasser hinzugesetzt hat, den Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Die Jodlösung ist unmittelbar vor dem Gebrauche unter Zusatz von Chloroform, Jodkaliumlösung und Wasser in den oben angegebenen Mengenverhältnissen, in Form eines blinden Versuchs zu kontrollieren. Ist die Lösung schwächer, als oben vorgeschrieben, so hat man entsprechend mehr zu nehmen.

Durch Multiplikation der gebundenen ccm Jodlösung mit 0,0127 erhält man diejenige Menge Jod, welche das abgewogene Öl zu addieren vermag. Durch Umrechnung dieser Jodmenge auf 100 g Öl erhält man die Jodzahl.

Bei denjenigen Ölen, welche offizinell sind, stellt man noch die f) Prüfung nach dem D. A. III an.

Besondere, erweiterte oder andersgestaltete Prüfungsmethoden sind diejenigen für **Ol. Cacao, Ol. Jecoris aselli, Ol. Nucistae, Ol. Olivarum** und **Ol. Ricini.**

Oleum Cacao — Kakaobutter.

a) Schmelzpunkt.

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $^1/_2$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Öl in die Höhe steigt. Das Wasser erhält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

b) Säurezahl.

10 g Kakaobutter löst man in 40 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Chloroform und Alkohol und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH mit 5,6 multipliziert ergiebt die Säurezahl. Letztere giebt die Menge Milligramme KaOH an, welche 10 g Kakaoöl zu binden vermögen.

c) Jodzahl.

Dieselbe wird nach der oben angeführten allgemeinen Methode bestimmt.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

e) Erstarrungsprobe.

50 g Kakaobutter schmilzt man und giesst in eine flache Pflasterform aus. Die Masse muss, nachdem sie wieder vollständig erkaltet ist, eine glatte, nicht wellige Oberfläche zeigen.

f) Verseifungszahl (heiss) } wie bei
g) „ (kalt) [nach Henriques] } Adeps suillus.

Grenzwerte: *Schmelzpunkt:* *26,0—35,0°.*
S. Z.: *7,8—25,0.*
Jodzahl (W): *27,9—37,5.*
V. Z. { *heiss:* *195,07—207,67.*
kalt: *189,93—198,33.*

Anforderungen: *Soll die Erstarrungsprobe aushalten, obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

Oleum Jecoris Aselli — Leberthran.

a) Säurezahl.

5 g Leberthran löst man in 40 ccm einer Mischung von Alkohol und Chloroform, und dann verfährt man nach der allgemeinen Säurebestimmungsmethode.

b) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode zur Feststellung der Jodzahl.

c) Verseifungszahl (heiss) } wie bei Acid.
d) „ (kalt) [nach Henriques] } stearinicum.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *S. Z.:* *0,12—2,178.*
Jodzahl (W): *115,38—134,12.*
V. Z. { *heiss:* *185,25—187,72.*
kalt: *184,86—188,15.*

Anforderungen: *Soll sehr hell sein (fast farblos), von mildem Geruch und Geschmack und soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

Oleum Nucistae — Muskatbutter.

a) Schmelzpunkt.

Wie bei Oleum Cacao angegeben.

b) Säurezahl.

Man übergiesst 1 g Muskatbutter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Chloroform und Alkohol. Die auf kaltem Wege hergestellte Lösung titriert man mit $^1/_2$ Normal-alkoholischer Kalilauge und mit Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH mit 28 multipliziert, giebt die Säurezahl.

c) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode, nur verwendet man etwas mehr (0,3—0,4) Substanz

d) Prüfung nach dem D. A. III.

e) Verseifungszahl (heiss) } wie bei
f) „ (kalt) [nach Henriques] } Acid. stearinicum.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode, nur verwendet man 40 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge zur Verseifung.

Grenzwerte: *Schmelzpunkt*: *33,0—52,5°.*
S. Z.: *14,0—125,17.*
Jodzahl (W): *35,83—57,33.*
V. Z. { *heiss*: *174,34 - 196,11.*
{ *kalt*: *172,15—173,91.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

Oleum Olivarum — Olivenöl (provinciale, commune).

a) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode.

b) Elaïdinprobe.

Man bringt 3 ccm Öl, 2 ccm Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. und 0,5 g Kupferspähne in ein Reagensglas von 1 cm Durchmesser und stellt 24 Stunden beiseite. Die Mischung muss erhärten und darf nicht schmierig bleiben.

c) Sesamölprüfung. (Baudouin-Carlinfanti).

I. Man löst 0,1—0,2 g weissen Zucker in 20 ccm Salzsäure mit dem spez. Gew. 1,19, fügt 10 ccm Öl hinzu und schüttelt kräftig durch. Sesamöl giebt sich durch eine intensive, auf Wasserzusatz nicht verschwindende Rotfärbung der sich abscheidenden Zucker-Salzsäurelösung zu erkennen.

II. 10 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), 2 Tropfen Furfurollösung und 10 ccm Öl schüttelt man eine halbe Minute kräftig durch. Eine karmoisinrote Färbung, die auf Wasserzusatz nicht verschwindet, zeigt Sesamöl an.

d) Ricinusölprüfung.

Man schüttelt 50 ccm Öl mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96% tüchtig durch und beobachtet, nachdem sich die Flüssigkeiten getrennt haben, die eventuelle Volumzunahme des Alkohols. Zum Vergleich führt man dieselbe Probe mit notorisch reinem Olivenöl aus.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

f) Verseifungszahl (heiss) } wie bei
g) „ (kalt) [nach Henriques] } Acid. sterinicum.

	provinciale (Bari).	*viride (commune).*
Grenzwerte:		
V. Z. heiss:	*188,0—203,0*	*189,25—207,03*
V. Z. kalt:	*187,85—189,77*	*186,11—194,94*
Jodzahl (W):	*80—83,62*	*79,78—85,64*

Anforderungen: Sollen die Elaïdin-Sesamöl-Ricinusölprüfung aushalten, den D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen.

Oleum Ricini — Ricinusöl.

a) Jodzahl.

Man verfährt nach der allgemeinen Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

c) Verseifungszahl (heiss) } wie bei Acid.
d) „ (kalt) [nach Henriques] } stearinicum.

Grenzwerte: Jodzahl (W): 81,74—83,96.
V. Z. heiss: 183,82—185,84.
V. Z. kalt: 176,51—184,42.

Anforderungen: Soll möglichst farb-, geruch- und geschmacklos sein; im übrigen obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Alle hier nicht aufgeführten Öle und Fette, Ölsäuren und Fettsäuren haben den Grenzwerten und Anforderungen zu entsprechen, die im E. Dieterichschen Dezennium S. 74 bis 91 genauestens angeführt sind.

C. Wollfette.

Adeps lanae und **Lanolinum anhydricum — Wollfette.**

a) Verlust bei 100° C.

Man trocknet 2 g in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) Aschebestimmung.

Das getrocknete Wollfett verascht man durch ganz vorsichtiges Erhitzen mit einer gewöhnlichen kleinen Spiritusflamme.

c) Säurezahl.

5 g Wollfett löst man in einer Mischung von je 20 ccm Chloroform und 96 % Alkohol und titriert diese Lösung unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm KaOH mit 5,6 multipliziert giebt auf 1 g umgerechnet die Säurezahl.

d) Wasseraufnahmefähigkeit.

10 g verreibt man im Mörser solange mit Wasser, bis nichts mehr aufgenommen wird. Die aufgenommene Menge Wasser wird bestimmt und für 100 Fett angegeben.

Alle Zahlen sind auf das wasserhaltige Rohprodukt zu berechnen.

Adeps lanae N. W. K. wasserfrei.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*0,18—0,8 %.*
	Asche:	*0,00—0,05 %.*
	S. Z.:	*0,84—3,02.*

Lanolinum anhydricum B. J. D.

Wassergehalt:	*0,2—2,22 %.*
Asche:	*0,00—0,05 %.*
S. Z.:	*0,2—2,44.*

Anforderungen: Sollen beide möglichst asche-, säure-, geruchfrei sein und möglichst helle Farbe zeigen.

Lanolinum (enthält ca. 25% Wasser).

a) Verlust bei 100° C.
b) Aschebestimmung.
c) Säurezahl.
d) Wasseraufnahmefähigkeit.
} Wie bei Adeps lanae.

Alle Zahlen sind auf das wasserhaltige Rohprodukt zu berechnen.

Grenzwerte: *Wassergehalt:* *22,23—27,60%.*
Asche: *0,00—0,05%.*
S. Z.: *0,2—2,44.*
Anforderungen: *Wie bei Adeps lanae und L. anhydricum.*

Gummi arabicum — arab. Gummi.

a) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Gummi löst man mit 50 ccm Wasser, fügt je 10 ccm $\frac{n}{2}$ wässerige und $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und lässt 24 Stunden ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit 500 ccm Wasser und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm KaOH mit 28 multipliziert, ergiebt die Säurezahl.

b) Aschebestimmung.

Man verascht in einem Platintiegel vorsichtig 2 g arabisches Gummi, welches als Durchschnittsmuster der fein zerriebenen Probe entnommen wurde, glüht und lässt im Exsiccator erkalten. Dies wiederholt man so oft, bis konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

d) Löslichkeitsbestimmung.

Die Lösung 1 + 4 muss möglichst klar und farblos sein, darf Lackmuspapier nur wenig röten und darf auf dem Filter nur wenig unlösliche Bestandteile hinterlassen.

Beim Erwärmen darf sich dieselbe nicht dunkler färben.

e) Gummierungsprobe.

Auf Papier aufgestrichen, darf nach dem Trocknen kein Abspringen erfolgen.

Grenzwerte: *S. Z.:* *11,20—18,20.*
Asche: *0,33—4,78%.*
Anforderungen: *Soll möglichst hell sein, der mucilago dem D. A. III genügen. Lösung 1 + 4 wie oben.*

Lackmus.

Färbekraft.

5 g zerreibt man, spült mit 80 ccm Wasser in einen 100 ccm Kolben, digeriert 2 Stunden bei 50° C., lässt erkalten, füllt zur Marke auf und filtriert nach dem Absetzen. 100 ccm Wasser müssen mit 0,05 ccm Filtrat = 0,0025 Lackmus versetzt, in einer Schicht von 20 cm Höhe von oben gesehen, noch deutlich gefärbt erscheinen.

Manna.

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten Platinschälchen bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank bei 100° C. aus.

b) Aschebestimmung.

Die unter a ausgetrocknete Manna verascht man vorsichtig im Platinschälchen und glüht, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Alkohollöslicher Anteil.

Man kocht 10 g Manna mit 90 %igem Alkohol aus, filtriert durch ein gewogenes Filter, dampft das Filtrat in einer gewogenen Porzellanschale ein und trocknet beides bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank. Sowohl Alkohollösliches wie Alkoholunlösliches sind auf 100 g Manna berechnet anzugeben.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle Zahlen sind auf die wasserhaltige Rohdroge zu berechnen.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*5,16—12,07 %.*
	Asche:	*0,95—3,80 %.*
	in Alkohol löslich:	*70,0—91,21 %.*
	„ „ unlöslich:	*1,24—14,26 %.*

Anforderungen: Soll dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen.

Mel crudum — Rohhonig.

(Germanicum und Americanum.)

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Man löst 50 g in 100 g Wasser, filtriert die Lösung durch ein trockenes Filter und bestimmt das spezifische Gewicht dieser Lösung (1 + 2).

b) Säurezahl.

30 g der filtrierten Honiglösung (1 + 2) = 10 g Honig, titriert man unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit wässeriger $\frac{n}{10}$ Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 erhält man die auf 10 g Honig berechnete Säurezahl.

c) Polarisation.

50 ccm der Lösung (1 + 2) erwärmt man $^1/_4$ Stunde mit frisch ausgeglühter, fein gepulverter Knochenkohle und lässt unter öfterem Umschütteln erkalten. Die entfärbte und filtrierte Lösung benützt man zur Bestimmung der Polarisation. Sollte das Filtrat nicht sofort klar durchlaufen, so schüttelt man die Lösung vor der Filtration mit etwas Talkpulver. Wir benutzen einen Halbschattenapparat mit 198,4 mm langem Beobachtungsrohr.

d) Prüfung auf Raffinose (nach Beckmann).

5 ccm einer 40 %igen Honiglösung versetzt man mit 2,5 ccm Bleiessig und 22,5 ccm Methylalkohol. Es darf nur eine Trübung, aber keine Fällung eintreten, da sonst Melasse vorhanden wäre, die sich durch die Fällung der Raffinose auf obige Weise zu erkennen giebt.

e) Prüfung auf Stärkezucker (nach Beckmann).

5 ccm einer 40 %igen Honiglösung versetzt man mit 3 ccm Barytlösung (2 %) und 17 ccm Methylalkohol. Die Fällung wäscht man auf dem Saugfilter mit Methylalkohol und Äther nach, trocknet bei 50° C., wägt und berechnet die Barytfällung auf Prozente.

Grenzwerte: *Spez. Gew.:* *1,101—1,14 bei 15° C.*
S. Z.: *5,88—20,0.*
Polarisation: *6,0°—15,2°.*
Barytfällung: *nicht über 1,5 %.*

Anforderungen: *Möglichst helle Farbe, dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechend. Soll frei von Stärkezucker und Raffinose sein.*

Mel depuratum — Gereinigter Honig.

a) Säurezahl.
b) Polarisation. } Wie bei Mel crudum.

c) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
Dasselbe bestimmt man direkt, nicht von der Lösung (1 + 2).

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Spez. Gew.: 1,330—1,376 bei 15° C. (*ist schwerer wie D. A. III, welches 1,330 verlangt*).
S. Z.: 1,12—15,40.
Polarisation: —5,6° — —14,0°.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III (bis auf spez. Gew. und Alkoholprüfung, welch' letztere zu scharf ist, entsprechen.

Natrium bicarbonicum — Natriumbicarbonat.

a) Glührückstand.

2 g Natriumbikarbonat vorher im Exsiccator getrocknet — glüht man so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator beim Wägen konstantes Gewicht resultiert.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Glührückstand: 60,40—63,80 %.
Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Nuces Colae — Kolanüsse

(nach K. Dieterich).

a) Gesamtalkaloid:

10 g der fein geraspelten Droge, die man mit etwas Wasser gleichmässig befeuchtet hat, mischt man mit 10 g ungelöschtem Kalk (gekörnt) und bringt die Mischung in eine Patrone. Dieselbe wird im Soxhlet'schen Apparat $^3/_4$ Stunde ausgezogen — jedenfalls nur so lange, als noch das Chloroform klar abläuft, — dann mit Chloroform nachgespült und die Chloroformlösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne gebracht. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr ge-

lindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert die Lösung unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Schälchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Den Inhalt des Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln stehen und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man am besten im Erlenmeyer oder in einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Ueberkriechens in eine Schale mit heissem Wasser, nicht auf den direkten Dampf zu setzen) und trocknet das Coffeïn, das jetzt völlig weiss ist, bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an Gesamtalkaloid.

b) freies und gebundenes Alkaloid und Fett:

10 g der fein geraspelten „trocknen" Droge mischt man, ohne vorherige Anfeuchtung, mit 10 g grobem Sandpulver (vorher gereinigt) und extrahiert im Soxhletapparat 2 Stunden. Diese Chloroformlösung verdunstet man, trocknet bis zum konstanten Gewicht und notiert dann das Gesamtgewicht von Fett und freiem Coffeïn. Die erhaltene Mischung von Fett und freiem Coffeïn kocht man mit heissem Wasser aus, filtriert die Lösung und wäscht das Filter sorgfältig nach. Die wässrige Lösung verdampft man, nimmt das Rohcoffeïn, wie oben bei der Gesamtalkaloidbestimmung, zur Reinigung mit 20 ccm Normalsalzsäure auf, filtriert die Lösung, verseift mit Ammoniak und schüttelt nach $^1/_4$stündigem Stehen dreimal mit Chloroform aus. Man verdampft dann die Lösung und trocknet den Rückstand bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 10 erhält man die Prozente an freiem Coffeïn. Subtrahiert man die gefundene Menge des freien Coffeïns von obiger Gesamtmenge von Coffeïn und Fett, so erhält man die Menge des vorhandenen Fettes.

Zieht man die Menge des freien Coffeïns von der des Gesamtalkaloides ab, so erhält man das gebundene Coffeïn.

c) Wassergehalt:

5 g der fein geraspelten Droge trocknet man im Platinschälchen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht aus.

d) Aschebestimmung.

Die obigen zur Wasserbestimmung verwendeten 5 g der Droge verascht man, glüht solange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator gleichbleibendes Gewicht eingetreten ist.

e) Identität:

20 g des fraglichen Pulvers mischt man mit 10 g Magnesia usta, befeuchtet mit Spiritus dilutus und zieht das Ganze mit 100 g Spiritus dilutus durch Digestion bei geringer Wärme aus; am besten durch Stehenlassen im warmen Zimmer innerhalb 12 Stunden; man presst dann ab, filtriert und bringt das Filtrat in ein weisses Glas, dessen

Breite mindestens 10 cm beträgt. In dieser dicken Schicht zeigt die Flüssigkeit eine blaugrüne, an Curcumatinktur erinnernde Fluorescenz. Diese Reaktion giebt nur ungeröstetes Kolapulver.

Grenzwerte:	*Gesamtalkaloid*:	*1,0—2,0%.*
	Freies Alkaloid:	*0,106—0,778%.*
	Gebundenes Alkaloid:	*0,788—1,282%.*
	Fett:	*0,324—1,298%.*
	Wassergehalt:	*9,49—13,57%.*
	Asche:	*2,79—5,46%.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen und möglichst viel Gesamtalkaloid — nicht unter 1% — haben; auf dieses soll sich mehr gebundenes, wie freies verteilen.

Opium

(nach E. Dieterich).

a) Wassergehalt.

Man trocknet 2 g Opium im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

b) Aschebestimmung.

Man verascht das getrocknete Opium und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Morphinbestimmung.

6 g feines Opiumpulver

reibt man mit

6 g Wasser

an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt durch weiteren Wasserzusatz auf

54 g Gesamtgewicht.

Man lässt unter öfterem Schütteln nur $^1/_4$ Stunde lang stehen und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42 g des Filtrates

versetzt man mit

2 g einer Mischung

aus 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser, mischt gut durch Schwenken (nicht Schütteln) und filtriert sofort durch ein bereitgehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36 g dieses Filtrates

mischt man in einem genau gewogenen Kölbchen durch Schwenken mit

10 g Essigäther,

fügt

4 g der obigen verdünnten Ammoniakflüssigkeit hinzu, verkorkt das Kölbchen und schüttelt 10 Minuten lang recht kräftig.

Um die durch das Schütteln gebildete Emulsion zu trennen, fügt man dann sofort

10 g Essigäther

hinzu, giesst die Essigätherschicht vorsichtig und soweit wie möglich ab, fügt nochmals

10 g Essigäther

hinzu und wiederholt das Abgiessen. Man bringt nun den Inhalt des Kölbchens mit der geringen überstehenden Essigätherschicht und ohne Rücksicht auf die im Kölbchen verbleibenden Krystalle auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser und spült Kölbchen und Filter zweimal mit

5 g essigäthergesättigtem Wasser

nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen, und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100° C., bringt den Filterinhalt mittelst Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zum gleichbleibenden Gewicht fort.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*7,35—24,13 %.*
	Asche:	*3,55—5,49 %.*
	wässriges Extrakt:	*45 - 45,25 %.*
	Morphin:	*9,98—15,82 %.*

Anforderungen: Soll nicht unter 10 % Morphin haben, sonst dem D. A. III entsprechen.

Paraffine und Vaseline.

Ceresinum — Ceresin.

a) Schmelzpunkt.
b) Geruchsprüfung. } Wie bei Paraffinum solidum.

Grenzwerte: Schmelzpunkt: 71,0—76°.
Anforderungen: Soll nicht unter 70° schmelzen und nicht nach Petroleum riechen.

Ceresinum flavum — Gelbes Ceresin.

a) Schmelzpunkt.
b) Geruchsprüfung. } Wie bei Paraff. solidum.

Grenzwerte: Schmelzpunkt: 71,5—72.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Paraffinum liquidum album I — Flüss. Paraffin I. D. A. III.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
Man bestimmt dasselbe von dem unverdünnten Rohmaterial.

b) Säurezahl.
c) Prüfung auf Olefine. } Nach dem D. A. III und wie bei Vasel. flavum.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C. 0,880—0,8816.
Anforderungen: Soll die Säureprüfung und Prüfung auf Olefine aushalten.

Paraffinum liquidum album II — Flüss. Paraffin II.

a) Spezifisches Gewicht.
b) Säurezahl. } Wie bei Paraff. liq. D. A. III.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C. 0,863—0,862.
S. Z.: 0,112—0,124.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Paraffinum liquidum flavum — Flüss. gelb. Paraffin.

a) Spezifisches Gewicht.
b) Säurezahl. } Wie bei Paraff. liquid. alb. II.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C. 0,899—0,909.
S. Z.: 0,12—0,224.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Paraffinum solidum — Festes Paraffin.

a) Schmelzpunkt.

Man bringt die geschmolzene Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $^1/_2$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Wasserbade und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, bei welchem das Paraffin in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortwährender Bewegung.

b) Geruchsprüfung.

In einem 500 ccm fassenden Becherglase erhitzt man 300 ccm Wasser zum Sieden. In das siedende Wasser wirft man ein etwa 5 g schweres Stück Paraffin und beobachtet nun den sich nach dem Schmelzen etwa entwickelnden Geruch. (Petroleum!)

c) Säurezahl.
d) Prüfung auf Olefine. } Nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Schmelzpunkt: 74°—80° (D. A. III).

Anforderungen: Soll obige Prüfungen und die des D. A. III aushalten.

Paraffinum (aus Braunkohle) **— Paraffin.**

a) Schmelzpunkt.

b) Geruchprüfung wie bei Ceresin.

Grenzwerte: Schmelzpunkt: 52—60,5.

Anforderungen: Soll die Geruchsprüfung aushalten.

Ozokerit.

a) Schmelzpunkt.

b) Identität s. organ. Schmidt, S. 100.

Grenzwerte: Schmelzpunkt: 72,5—75,0.

Anforderungen: Soll sich durch Geruch und Schmelzpunkt als wirkliches Erdwachs erweisen.

Vaselinum flavum — Gelb. Vaseline.

a) Säurezahl.

5 g Vaseline löst man in einer Mischung von Alkohol und Chloroform und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm KaOH mit 5,6 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Säurezahl.

Grenzwerte: S. Z.: 0,168—0,336.

Anforderungen: Soll wie bei Ceresin geprüft, keinen Petroleumgeruch zeigen.

Pulpa Tamarindorum cruda — Tamarindenmus

(nach E. Dieterich).

a) Kerne.

100 g Masse bringt man in eine gewogene Porzellanschale, befreit sie von den Kernen und stellt das Gewicht der getrockneten Kerne fest.

b) Extrakt.

Von oben restierende kernfreie Masse arbeitet man mit 300 g Wasser in einer Schale unter Erhitzen im Dampfbade gehörig durch, lässt absitzen und giesst die Lösung vom Bodensatz in einen Literkolben. Man wiederholt dieses Verfahren noch einige Male, dampft Alles bis fast zu Trockne ein, löst wiederum und füllt den Kolben schliesslich bis zur Marke auf.

20 ccm der filtrierten Lösung = 2 g Pulpa dampft man in einer gewogenen Schale ein und trocknet bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säure.

50 ccm der filtrierten Extraktlösung verdünnt man auf etwa 300 ccm und titriert unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. Die Säure berechnet man auf Weinsäure. 1 ccm der $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,0375 g Weinsäure.

d) Zucker.

20 ccm der filtrierten Extraktlösung neutralisiert man mit Natronlauge und verdünnt auf 100 ccm. 25 ccm der Verdünnung benützt man zur Bestimmung des Invertzuckers nach Allihn (Schmidt, org. Chemie II. Auflage S. 761).

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle Werte sind auf 100 Teile kernfreie Substanz zu bezeichnen.

Grenzwerte:	*Kerne*	*2,40—12,06%.*
	kernfreie Masse:	*87,04—97,60%.*
	Extrakt:	*45,0—60,38%.*
	Säure:	*9,85—15,70%.*
	Zucker:	*19,28—37,00%.*

Anforderungen: Soll genau obigen Grenzwerten entsprechen.

Secale cornutum — Mutterkorn.

a) Extraktbestimmung.

20 g der fein zerstossenen Droge überschüttet man mit 200 ccm Wasser, lässt 24 Stunden verschlossen stehen und filtriert. 20 ccm des klaren Filtrats dampft man in einem tarierten Porzellanschälchen zur Trockne ein und trocknet bei 100° C bis zum konstanten Gewicht. Das erhaltene Gewicht des trockenen Extrakts mit 50 multipliziert, giebt den Gehalt der Droge an trockenem mit Wasser bereiteten Extrakt in Prozenten an.

b) Alkaloidbestimmung (nach Keller).

25 g trockenes Mutterkornpulver bringt man in ein unten mit Watte verschlossnes Extraktionsrohr, bedeckt es mit einem Wattebäuschchen und extrahiert mit Petroläther. Wenn der Petroläther nichts mehr aufnimmt, trocknet man das Drogenpulver bei gelinder Wärme völlig aus, bringt es in ein tariertes, trockenes Medizinglas von 250 ccm Inhalt, übergiesst es mit 100 g Äther und nach 10 Minuten mit einer Magnesiamilch, welche man durch Anschütteln von 1,0 g gebrannter Magnesia mit 20 ccm Wasser im Reagensglas bereitet hat. Das Ganze schüttelt man anhaltend und kräftig, bis sich das Mutterkorn zusammenballt und die Lösung klar wird. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfters wiederholt, worauf man 80 g = 20 g Droge der ätherischen Lösung abgiesst. In einem Scheidetrichter schüttelt man diese Lösung dreimal mit 25, 15 und 10 ccm $^1/_2$%iger Salzsäure aus. Sollte das dreimalige Ausschütteln noch nicht genügt haben, so schüttelt man noch ein oder zwei Mal mit 10 ccm $^1/_2$%iger Salzsäure aus. Die saure Lösung wird mit dem gleichen Volumen Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt und dieses Ausschütteln noch 2 Mal mit weniger Äther wiederholt. Den Äther destilliert man aus einem gewogenen Kolben ab, nimmt den Rückstand noch 2 Mal mit wenig Äther auf und lässt denselben wegkochen, trocknet bis zum konstanten Gewicht und wägt.

Grenzwerte: *Extrakt*: *12,50—17,84 %*.
Alkaloid: *0,1—0,34 %*.
Anforderungen: *Soll nicht ranzig riechen und möglichst hohen Extraktgehalt und Alkaloidgehalt haben.*

Semen sinapis — Senfsamen

(nach E. Dieterich).

a) Senfölbestimmung.

5 g Senfsamen zerquetscht man sorgfältig in einem Mörser, spült mit 100 ccm Wasser in einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, verschliesst den Kolben gut und stellt 2 Stunden bei 20—25° C. zurück. Man setzt dann 10 g Spiritus hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler, legt einen etwa 200 ccm fassenden Kolben mit 30 ccm Ammoniakflüssigkeit vor und destilliert, indem man das Kühlerrohr eintauchen lässt, 50—60 ccm über Gleichzeitig verschliesst man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen und führt ein zweites Rohr in ein zweites Kölbchen mit Ammoniakflüssigkeit. Auf diese Weise sind jegliche Verluste ausgeschlossen.

Den Kühler spült man mit etwas Wasser nach und versetzt das Destillat mit überschüssiger Silbernitratlösung. Das Zusammenballen des Schwefelsilbers beschleunigt man durch Umschwenken und Erwärmen im Wasserbade. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn. Man verascht nun das Schwefelsilber mit dem Filter zusammen in einem Porzellantiegel und wiegt das reduzierte Silber. Letzteres giebt mit 0,4938 multipliziert die Menge Senföl, welche die angewandten 5 g Senf geliefert hatten.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Senföl: 0,70—1,0 %.

Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Vegetabilien.

A. Blätter.

Die allgemeine Methode, nach welcher wir die Blätter untersuchen, ist die, dass man das durch Wasser lösliche Extrakt feststellt. Man verfährt folgendermassen:

I. Extraktgehalt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser und lässt 24 Stunden in Berührung. Nachdem man das verdampfte Wasser ergänzt, filtriert man. 20 ccm Filtrat = 2 g Droge dampft man zur Trockne ein und trocknet so lange bei 100° C., bis konstantes Gewicht eingetreten ist und berechnet die Prozente.

II. Prüfung nach dem D. A. III.

Bei denjenigen Blättern, welche offizinell sind, führt man auch diese Prüfung aus.

Etwas anders in der Ausführung gestaltet sich die Untersuchung von Folia Sennae und Folia Trifolii.

Folia Sennae — Sennesblätter.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einer gewogenen Infundierbüchse mit 100 g siedendem Wasser, erhitzt fünf Minuten im Dampfbade, lässt erkalten, ergänzt das verdampfte Wasser, filtriert und verfährt weiter, wie bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 24,30—40,0%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Folia Trifolii fibrini — Bitterkleeblätter.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein zerschnittene Blätter übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, lässt unter öfterem Umrühren bei 35—40° C. sechs Stunden lang stehen und ergänzt das

etwa verdunstete Wasser. Man verfährt dann weiter, wie bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 30,80—43,56%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Alle Grenzwerte anderer Blätter, wie
Folia Belladonnae
„ Digitalis
„ Sennae Tinev.
sind einzusehen: E. Dieterich, Dezennium der H. A. S. 218.

B. Blüten.

Im allgemeinen bestimmt man bei den Blüten das alkoholische Extrakt nach folgender Methode:

I. Alkoholisches Extrakt.

10 g der zerriebenen Blüten übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und stellt das Gesamtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrats = 2 g Droge dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

II. Prüfung nach dem D. A. III.

Für die offizinellen Blüten.

Flores Rosae — Rosenblüten.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 30,20—32,60%.
Anforderungen: Soll nicht unter 30% Extrakt haben.

C. Früchte.

Fructus Foeniculi — Fenchel.

I. Ätherisches Öl (nach K. Dieterich).

10 g der fein zerstossenen Früchte destilliert man solange mit Wasserdämpfen, bis das aus dem Destillationsrohr kommende Wasser keinen Geruch mehr zeigt (circa 500 ccm). Das Destillat übersättigt man mit Kochsalz und lässt 24 Stunden stehen. Das so ausgeschie-

dene Öl wird mit 50 ccm Äther durch Ausschütteln im Scheidetrichter gelöst und der Äther vor der Verdunstung über ein wenig scharf getrocknetes Kochsalz filtriert. Man spült mit 20 ccm Äther nach und überlässt der Selbstverdunstung, indem man das Becherglas mit einem mit kleinen Löchern versehenen Filterpapier überbindet. Nachdem der Äther völlig verdunstet ist, trocknet man noch 12 Stunden im Exsiccator und wägt.

Grenzwerte: äther. Öl: 3,0—4,0%.
Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen und möglichst viel ätherisches Öl, nicht unter 3% haben.

Fructus Juniperi — Wachholderbeeren.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g gut zerquetschte Beeren übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 40 g kochendem Wasser, bedeckt das Glas gut und stellt 24 Stunden unter wiederholtem Umrühren beiseite. Man bringt das Ganze dann auf ein Gesamtgewicht von 110 g, lässt absitzen und seiht durch. 20 ccm Seihflüssigkeit behandelt man weiter, wie in der allgemeinen Methode für wässeriges Extrakt unter „Blätter" angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 28,0 - 41,0%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Fructus Sambuci — Fliederbeeren.

a) Wässeriges Extrakt.
Wie bei „Fructus Juniperi" angegeben.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Alle anderen Früchte, welche zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, untersucht man in ähnlicher Weise unter möglichster Anlehnung an die betreffende Extraktvorschrift.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 33,18—43,77%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Fructus Rhamni cathart. — Kreuzdornbeeren.

a) Wässeriger Extrakt } wie bei Fruct. Juniperi.
b) D. A. III. }

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 36,00—42,40%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

D. Kräuter.

Die allgemeine Vorschrift zur Untersuchung der Kräuter ist die, dass man entweder das alkoholische Extrakt, wie unter „Blüten" beschrieben, oder das wässerige Extrakt, wie unter „Blätter" beschrieben, bestimmt.

Im Einzelfall verfährt man bei allen Kräutern, soweit sie zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften.

Die Grenzwerte der Kräuter:

Herba Absinthii
„ Hyoscyami
„ Cardui Benedicti

sind einzusehen: E. Dieterich, Dezennium der H. A. S. 220.

E. Rinden.

Cortex Cascarae Sagradae — Cascara Sagradarinde.

a) Alkoholisches Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 ccm eines Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser und stellt das Gesamtgewicht fest. Man lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen, ergänzt den etwa verdunsteten Alkohol, lässt absitzen und filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm des Filtrates = 2 g Rinde, dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 22,90—32,20 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Cortex Cascarillae — Cascarillenrinde.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergiesst man in einem gewogenen Becherglase mit 100 g siedendem Wasser, stellt unter öfterem Umrühren 24 Stunden beiseite, ergänzt das etwa verdunstete Wasser und verfährt weiter, wie unter Cortex Cascarae Sagradae angegeben ist.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 4,10—13,25%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Cortex Chinae — Chinarinde.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Rinde übergiesst man in einem Becherglase mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen Man lässt absitzen und verfährt weiter wie bei Cortex Cascarae Sagradae angegeben ist.

b) Alkoholisches Extrakt.

Siehe Cortex Cascarae Sagradae. Statt des Gemisches aus 1 Teil Alkohol und 2 Teilen Wasser nimmt man verdünnten Alkohol.

c) Alkaloidbestimmung.

Nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 34,0—39,50%.
Wässeriges Extrakt: 11,10—26,0%.
Alkaloide: nicht unter 5%.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Cortex Condurango — Condurangorinde.

a) Alkoholisches Extrakt.

Wie bei Cortex Cascarae Sagradae angegeben.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Alkoholisches Extrakt: 11,0—15,20%.
Anforderungen: Soll den obigen Anforderungen und dem D. A. III entsprechen.

Alle anderen Rinden, welche zur Bereitung von Extrakten benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die entsprechenden Extraktvorschriften in ähnlicher Weise.

Die Grenzwerte anderer Rinden, wie:

Cort. Frangulae s. Annalen 96, S. 226.
„ Cinnamomi Ceylan.
„ „ Cass. } *siehe Dezennium, Seite 217.*
„ Granati rad.

F. Wurzeln.

Im allgemeinen lautet die Vorschrift, je nachdem wässeriges oder alkoholisches Extrakt bestimmt wird, so:

I. Wässeriges Extrakt.

10 g fein gepulverte Wurzel übergiesst man in einem Becherglas mit 100 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren 24 Stunden stehen. Man filtriert durch ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 2 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Spezielle Methoden sind folgende:

Die zweite allgemeine Methode ist die Bestimmung des alkoholischen Extrakts. Man verfährt folgendermassen:

II. Alkoholisches Extrakt.

Man benützt ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und verfährt wie bei der Bestimmung des wässerigen Extraktes. Nach dieser Methode, eventuell nach dem D. A. III untersucht man Rad. Rhei (2 Teile Alkohol, 3 Teile Wasser), Rad. Senegae (gleiche Teile Alkohol und Wasser) und Rad. Valerianae (gleiche Teile Alkohol und Wasser).

Radix Belladonnae — Tollkirschenwurzel.

a) Alkaloidbestimmung (nach Keller).

12 g trockenes Belladonnawurzelpulver bringt man in ein Medizinglas und übergiesst mit 90 g Äther und 30 g Chloroform und maceriert unter öfterem Umschütteln während 10 Minuten, darauf setzt man 10,0 Ammoniak (10 %) hinzu und maceriert unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang. Hierauf setzt man 15 g Wasser hinzu, schüttelt während einiger Minuten kräftig durch bis sich das Drogenpulver zusammengeballt hat und giesst 100 g klar ab. Die abgegossene Flüssigkeit wird 3 mal mit H Cl (1 %) ausgeschüttelt. Darauf wird wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform-Äther ausgeschüttelt, im gewogenen Kölbchen eingedampft und gewogen.

Darauf wird der Rückstand in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit $\frac{n}{10}$ H Cl oder $H_2 SO_4$ unter Verwendung von Haematoxylin als Indikator titriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Säure = 0,0289 g Atropin.

Grenzwerte: *Wässr. Extrakt*: *20,0—23,33%*.
Alkaloid: *0,63—0,70* „
Anforderungen: *Soll nicht unter 0,5% Alkaloid haben.*

Radix Ipecacuanhae — Brechwurzel.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Emetinbestimmung (nach Keller).

12 g Ipecacuanhapulver werden im Extraktionsrohre entfettet, mittelst Äther in ein tariertes Medizinglas von 200 ccm Inhalt gespült, der Äther auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach 5 Minuten giebt man 10 ccm 10 %iges Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um; dann setzt man 10 ccm Wasser hinzu und schüttelt 3 Minuten kräftig. 100 g der klaren Lösung = 10 g Droge giesst man ab, destilliert Äther und Chloroform ab, behandelt den Rückstand zur Beseitigung des Chloroforms zweimal mit kleinen Mengen Äther, trocknet im Wasserbade, wiegt und titriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ Säure = 0,0254 g Emetin.

Grenzwerte: Alkaloid: 0,97—3,20 %.

Anforderungen: Soll nicht unter 1 % Alkaloid haben und dem D. A. III entsprechen.

Radix Gentianae — Enzianwurzel.

a) Wässriges Extrakt wie allgemeine Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Wässr. Extrakt: 31,9—50,36 %.

Anforderungen: Soll nicht unter 35 % Extrakt haben, sonst dem D. A. III entsprechen.

Radix Liquiritiae — Süssholz.

a) Wässeriges Extrakt.

10 g möglichst fein zerschnittene oder zerstossene Wurzel übergiesst man in einem gewogenen Gefässe mit 300 g kaltem Wasser und lässt unter öfterem Umrühren eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darauf erhitzt man allmählich bis zum Sieden und lässt nach Beginn des Siedens noch $^1/_2$ Stunde kochen. Man ergänzt das verdampfte Wasser so weit, dass das Gesamtgewicht 210 g beträgt, lässt erkalten und kontrolliert das Gewicht nach dem Erkalten nochmals. Während des Kochens und Erkaltens rührt man öfter um. Man lässt dann absetzen und bringt das Ganze auf ein trockenes Filter. 20 ccm Filtrat = 1 g Wurzel dampft man in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

	spanisches:	*russisches:*
Grenzwerte: Wässr. Extrakt:	*19,50—34,50 %.*	*32,8—38,50 %.*

Anforderungen: Sollen dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen. Die russische Wurzel soll mindestens 30 % Extrakt haben.

Radix Ratanhiae — Ratanhiawurzel.

a) Wässeriges Extrakt nach allgemeiner Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *Wässr. Extrakt*: *8,15—17,33%*.

Anforderungen: *Soll dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen.*

Radix Rhei — Rhabarber.

a) Wässeriges Extrakt.
b) Alkoholisches Extrakt. } Wie allgemeine Methoden.

c) Prüfung nach dem D. A III.

Grenzwerte: *W. E.*: *28,57—42,05%*.
A. E.: *40,05—53,20%*.

Anforderungen: *Soll nicht unter 30% wässriges und nicht unter 40% alkoholisches Extrakt haben.*

Radix Senegae — Senegawurzel.

a) Alkoholisches Extrakt nach allgemeiner Methode.

b) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *Alkoholisches Extrakt*: *20,40—33,30%*.

Anforderungen: *Soll nicht unter 20% Extrakt haben.*

Alle anderen Wurzeln, die zur Extraktbereitung benutzt werden sollen, untersucht man unter möglichster Anlehnung an die betreffenden Extraktvorschriften.

Die Grenzwerte von:

Rad. Althaeae
„ *Graminis*
„ *Taraxaci*
„ *Valerianae*
Tubera Jalappae

siehe Dezennium S. 220, 221, 222.

G. Wurzelstöcke.

Für die Wurzelstöcke gilt dasselbe, wie für die Wurzeln. Man bestimmt entweder — je nachdem es die Extraktvorschrift verlangt — das wässerige oder das alkoholische Extrakt und zwar genau so, wie es bei den Wurzeln angegeben ist. Eventuell ist die Prüfung nach dem D. A. III vorzunehmen.

Alkoholisches Extrakt bestimmt man bei Rhizoma Calami.

Rhizoma Hydrastis — Hydrastiswurzel.

a) Alkoholisches Extrakt.

Man verfährt wie unter „Wurzeln" als allgemeine Methode angegeben.

b) Hydrastin-Bestimmung (nach Keller).

Man führt dieselbe mit 12 g der Droge so aus wie bei der Brechwurzel, statt 120 Äther-Chloroform nimmt man dasselbe Gewicht Äther, dann 10 ccm 10%iges Ammoniak und 15 ccm Wasser. 100 g der klaren Flüssigkeit = 10 g Droge werden mit ½%iger Salzsäure ausgeschüttelt und so weiter verfahren wie unter „Secale cornutum" S. 351 angegeben.

Da sich das Hydrastin nicht titrieren lässt, wird dasselbe nur gewogen.

Grenzwerte: *Alkoholisches Extrakt*: *20,04—28%*.
Hydrastin: *1,26—2,34%*.
Anforderungen: *Soll nicht unter 20% Extrakt und nicht unter 1% Hydrastin haben.*

Wachse.

A. Bienenwachse.

Cera flava — Gelbes Wachs.

Da nur von mechanischen Verunreinigungen freies Wachs zuverlässige Zahlen zu liefern vermag, so ist es notwendig, in zweifelhaften Fällen das zu untersuchende Wachs vor allem zu filtrieren.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Die Bestimmung desselben vermittelst der Mohrschen Senkwage gestaltet sich folgendermassen:

Man lässt das Wägeschälchen ausserhalb des in einem Becherglas befindlichen Wassers von 15° C. hängen, sodass nur der unterhalb des Schälchens befestigte Bügel eintaucht, bringt den Wachskegel auf das Schälchen und stellt durch Reiter das Gleichgewicht her. Ersetzt man nun den Wachskegel durch Gewichte, so erhält man das Gewicht desselben in der Luft (= p), klemmt man hierauf den Wachskegel in den im Wasser befindlichen Bügel und bestimmt den Auftrieb (= v), so erhält man das spezifische Gewicht direkt durch Division nach der bekannten Formel

$$s = \frac{p}{v}$$

b) Säurezahl.

3 g Wachs erhitzt man mit 30 ccm Alkohol und titriert um die Auscheidung des Wachses zu verhüten, heiss mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet ergiebt die Säurezahl.

c) Verseifungszahl (heiss nach Hübl).

3 g Wachs übergiesst man mit 30 ccm Alkohol, setzt 25 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholische Kalilauge hinzu und kocht eine Stunde am Rückflusskühler. Man verdünnt darauf noch mit 30 ccm Alkohol und titriert noch heiss mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet ergiebt die Verseifungszahl.

d) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Verseifungszahl (kalt nach Henriques).

Man löst 3 g Wachs unter Erwärmen in 25 ccm Petrolbenzin und titriert mit alkoholischer $\frac{n}{2}$ Kalilauge und mit Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rotfärbung. Hat man so die Säurezahl bestimmt, so setzt man 25 ccm $\frac{n}{1}$ alkoholische Kalilauge zu, bestimmt nach 24 stündigem Stehen in der Kälte durch Zurücktitration die gebundene Menge Kalilauge und erhält somit die Esterzahl. Verseifungszahl wie oben.

f) Schmelzpunkt.

Man bringt die Substanz in eine beiderseits offene Kapillare von etwa $^1/_2$ mm lichter Weite und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur liegen. Darauf befestigt man das Röhrchen an einem Thermometer, erwärmt ganz allmählich im Dampfbad und nimmt den Grad als Schmelzpunkt an, wo das Wachs in die Höhe steigt. Das Wasser hält man während der Bestimmung in fortdauernder Bewegung.

g) Boraxprobe.

Man kocht 1 g Wachs mit 20 ccm kalt gesättigter Boraxlösung im Reagensglase einmal auf und lässt erkalten. Das Wachs muss sich vollständig wieder abscheiden und die untenstehende Flüssigkeit muss klar erscheinen.

Wir führen die beiden letzten Proben nur dann aus, wenn die anderen Bestimmungen irgendwelche Verdachtsmomente ergeben haben.

h) Prüfung nach dem D. A. III.

i) Prüfung nach Weinwurm (siehe Chem. Revue 1897, Nr. 14, 195).

Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.*		*0,960—9,660.*
	S. Z.:	*heiss*:	*18,67—21,47.*
		kalt:	*18,20—20,53.*
	E. Z.:	*heiss*:	*72,33—76,83.*
		kalt:	*59,53—75,60.*
	V. Z.:	*heiss*:	*91,46—97,53.*
		kalt:	*79,80—95,67.*
	Schmelzpunkt:		*63,0—66,0°.*

Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten, dem D. A. III entsprechen und muss die Weinwurmsche und Boraxprobe aushalten.*

Cera alba — Weisses Wachs.

a) Spezifisches Gewicht.
b) Säurezahl.
c) Verseifungszahl.
d) Esterzahl.
e) Schmelzpunkt.
} Wie bei Cera flava.

f) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*0,960—0,970.*
	S. Z.:	*17,17 - 24,93.*
	E. Z.:	*70,0—79,80.*
	V. Z.:	*90,40—98,47.*
	Schmelzpunkt	*64,0°.*

Anforderungen. Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

B. Pflanzenwachse.

Cera japonica — Japanwachs.

a) Schmelzpunkt.
b) Säurezahl.
} Wie bei Cera flava.

c) Verseifungszahl.

Wie bei gelbem Wachs, nur nimmt man 40 ccm Lauge.

d) Esterzahl.

Dieselbe erhält man durch Subtraktion der Säure- von der Verseifungszahl.

e) Wassergehalt.

10 g trocknet man bei 100° C. im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht.

Grenzwerte:	*Schmelzpunkt:*	*52,0—54,0°.*
	S. Z.:	*18,64 - 22,35.*
	E. Z.:	*190,73—206,33.*
	V. Z.:	*217,17—225,01.*
	Wassergehalt:	*2,0—4 %.*

B.

Präparate.

Aceta — Essig.

Acetum aromaticum — Aromatischer Essig.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

Das spezifische Gewicht ist mit der Mohrschen Wage bei 15° C. zu bestimmen.

b) Essigsäuregehalt.

Man wägt 10 g in einem 100 ccm Kolben, füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert 20 ccm unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm der verbrauchten Lauge = 0,030 g $CH_3 . COOH$.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C.: 0,988—992.
Essigsäure: 6,72—6,93 %.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Acetum Digitalis — Fingerhutessig.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C. } Wie bei Acetum
b) Essigsäuregehalt. } aromaticum.

c) Prüfung nach der Ph. G. II.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C.: 1,008—1,050 %.
Essigsäure: 3,96—6,12 %.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und der Ph. G. II entsprechen.

Acetum Scillae — Meerzwiebelessig.

a) Spezifisches Gewicht bei 15 ° C. } Wie bei Acetum
b) Essigsäuregehalt. } aromaticum.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: Spez. Gew. bei 15° C.: 1,018—1,026.
Essigsäure: 4,84—5,28 %.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Aceta nach Pharm. Austr. vide Dezennium p. 233, 234.

Chartae — Papiere.

Charta exploratoria — Reagenspapiere (nach E. Dieterich).

a) Empfindlichkeit.

Man stellt sich 8 Schwefelsäureverdünnungen her, welche 1 Teil SO_3 in 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, bezw 80 tausend Teilen Wasser und 8 Ammoniakverdünnungen, welche in demselben Verhältnis NH_3 enthalten. Von den mit Filtrierpapier hergestellten Reagenspapieren taucht man je einen Streifen einmal der Reihe nach in die SO_3 bezw. NH_3 Lösungen ein und beobachtet mit welcher Lösung noch ein Farbenumschlag eintritt.

Die mit Postpapieren hergestellten Papiere prüft man durch Betupfen mit den genannten Lösungen.

Grenzwerte: *Congorotpapier:* *1 : 5000—1 : 10,000* SO_3.
Curcumapapier: *1 : 5000—1 : 10,000* NH_3.
Lackmus blau: *1 : 10,000—1 : 40,000* SO_3.
„ *rot:* *1 : 10,000—1 : 30,000* NH_3.
Anforderungen: *Die Papiere sollen obigen Grenzwerten entsprechen.*

Charta sinapisata incl. **Linteum — Senfpapier und Senfleinewand** (nach E. Dieterich).

a) Senfmehlmenge.

Man löst durch vorsichtiges Schaben mit einem Messer das Senfmehl von 100 qcm ab und wägt.

b) Senfölbestimmung.

Nachdem man das Senfmehl gewogen hat, bringt man es in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, übergiesst es mit 50 ccm Wasser von 20—25° C. und lässt das gut verschlossene Kölbchen unter öfterem Umschwenken 10 Minuten bei derselben Temperatur stehen. Darauf setzt man 5 ccm Alkohol und 2 ccm Olivenöl hinzu, verbindet mit einem Liebigschen Kühler und legt ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, welches 10 ccm Ammoniakflüssigkeit enthält, vor. Dieses Kölbchen verbindet man vermittelst Röhrchen und doppeltdurchbohrtem Kork mit einem zweiten Kölbchen, welches ebenfalls Ammoniak enthält. Auf diese Weise sind alle Verluste an Senföl ausgeschlossen. Man lässt den Kühler in die vorgelegte Ammoniakflüssigkeit eintauchen und destilliert 25—30 ccm über. Ist die vorgeschriebene Menge Flüssigkeit übergegangen, so setzt man Silbernitratlösung im geringen Überschuss zu, beschleunigt das Zusammenballen des Schwefelsilbers

durch Umschwenken und füllt mit Wasser auf etwa 100 ccm auf. Sollte sich die Flüssigkeit nicht sehr bald klären, so setzt man noch einige ccm Ammoniakflüssigkeit hinzu. Man sammelt dann das Schwefelsilber auf einem Filter, wäscht solange aus, bis sich im Filtrat kein Silber mehr nachweisen lässt und verascht nach dem Trocknen das Filter mit dem Inhalt. Nach eingetretener Gewichtskonstanz des auf diese Weise reduzierten Silbers, erhält man durch Multiplikation des Gewichtes desselben mit 0,4938 die Senfölmenge. Man berechnet schliesslich auf % in Bezug auf die Senfmehlmenge.

I. Grobes Mehl:

Grenzwerte: *Grobes Senfmehl auf 100 □cm:* *2,016—4,551 g.*
Senföl auf Mehl berechnet: *0,89—1,57 %.*

II. Feines Mehl:

Feines Senfmehl auf 100 □cm: *1,50—2,991 g.*
Senföl auf Mehl berechnet: *0,80—1,44 %.*

III. Linteum:

Senfmehl auf 100 □cm: *2,1—2,711 g.*
Senföl auf Mehl berechnet: *1,11—1,21 %.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Emplastra — Pflaster.

Die allgemeine Methode ist die, dass man den Wassergehalt bestimmt.

a) Wassergehalt.

Man trocknet 1 g in einem gewogenen Porzellanschälchen, das möglichst flach gewählt wird, im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Die Grenzwerte der sämtlichen Pflaster sind einzusehen Dezennium S. 249, Tabelle.

Extracta fluida — Fluidextrakte.

Man zieht nach der allgemeinen Untersuchungsmethode folgende Punkte in Betracht:

a) Identitätsnachweis.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

c) Trockenrückstand bei 100° C.

5 g dampft man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

d) Asche.

Den Trockenrückstand verascht man.

e) Prüfung nach dem D. A. III.

Dieselbe wird bei denen, welche offizinell sind, ausgeführt.

Sämtliche Grenzwerte und Identitätsreaktionen der Fluidextrakte sind einzusehen:

I. Grenzwerte: *Dezennium S. 334—346.*
II. Identitätsreaktionen: „ „ *275—301.*

Ein besonderes Untersuchungsverfahren macht sich für das Kolafluidextrakt nötig.

Extractum Colae fluidum aus ungerösteten Nüssen.

(Nach K. Dieterich.)

a) Gesamtalkaloid.

20 g des Kolafluidextraktes dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein oder so lange, bis aller Alkohol entfernt ist nnd verreibt den Rückstand mit 10 g oder soviel ungelöschtem Kalk, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen lässt. Man extrahiert mit Chloroform $^3/_4$ Stunde — jedenfalls nur so lange, als die Chloroformlösung klar abläuft —, spült mit Chloroform nach und bringt die Lösung nicht gänzlich, sondern nur annähernd zur Trockne. Diesen Rückstand nimmt man unter sehr schwachem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und filtriert unter sorgfältigem Nachwaschen des Filters und des Kölbchens, in dem die Lösung vorgenommen wurde, in einem Scheidetrichter von 100 ccm Fassungsvermögen. Den Inhalt dieses Scheidetrichters macht man stark ammoniakalisch, lässt eine Viertelstunde unter öfterem Schütteln stehen und schüttelt nun dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man — am besten im Erlenmeyer oder einer Krystallisierschale (letztere ist dann zur Vermeidung des Überkriechens in eine Schale mit kochendem Wasser, nicht direkt auf den Dampf zu setzen) — und trocknet das Coffeïn bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „Gesamtalkaloid".

b) Freies und gebundenes Alkaloid:

20 g des Kolafluidextraktes dampft man zur Sirupdicke ein, bis aller Alkohol entfernt ist und verreibt den Rückstand mit so viel ge-

reinigtem Sandpulver, dass eine krümelige Masse entsteht, die sich quantitativ in den Soxhlet, resp. die hierzu nötige Patrone überführen lässt

Man extrahiert nun 2 Stunden mit Chloroform und verdunstet die Chloroformlösung. Den gefärbten Rückstand nimmt man im Kölbchen unter gelindem Erwärmen mit 20 ccm Normalsalzsäure auf und spült die Lösung auf ein Filter, wäscht Kolben und Filter nach und bringt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt. Man macht nun stark ammoniakalisch und schüttelt dreimal mit je 20 ccm Chloroform aus. Die Chloroformlösung verdunstet man wie oben unter „Bestimmung des Gesamtalkaloides" angegeben und trocknet bis zum konstanten Gewicht. Durch Multiplikation mit 5 erhält man die Prozente an „freiem Coffeïn". Durch Subtraktion des freien Coffeïns vom Gesamtalkaloid erhält man das „gebundene Coffeïn".

Die Reinigung des Coffeïns ist überhaupt nur mit Säure deshalb möglich, weil manche Fluidextrakte Glycerin enthalten, von welchem das Coffeïn nur durch Säure und nicht durch Wasser oder Alkohol getrennt werden kann.

c) Asche
d) Spezifisches Gewicht
e) Trockenrückstand bei 100° C.
} nach bekannter Methode.

f) Identifizierung

Die Identifizierung des Kolafluidextraktes bewerkstelligt man entweder aus dem erhaltenen Alkaloidrückstand, oder aus dem Extrakt selbst. Entweder identifiziert man die aus dem Extrakt nach obiger Methode erhaltenen Alkaloidrückstände durch die Purpurfärbung mit Chlorwasser und Ammoniak, wobei bekanntlich Amalinsäure = Tetramethylalloxanthin gebildet wird, oder man dampft 20 g Extrakt ein, reibt mit Ammoniak an und schüttelt mit Äther aus. Der verdunstete Äther hinterlässt einen allerdings unreinen Rückstand, der aber auch die Amalinsäurereaktion mit obigen Reagentien zeigt.

Grenzwerte:	*Gesamtcoffeïn:*	*0,95—1,5%.*
	Freies Coffeïn:	*0,110—0,810%.*
	Gebundenes Coffeïn:	*0,03—1,019%.*
	Spez. Gew. bei 15° C.:	*0,974—0,976.*
	Trockenrückstand:	*14,0—17%.*
	Asche:	*1,04—1,42%.*

Anforderungen: Soll aus den wirksameren ungebrannten Nüssen hergestellt sein, was sich aus obigen Zahlen ergiebt.

Extracta spissa et sicca — Dicke und trockne Extrakte.

Die allgemeine Methode, diese Extrakte zu untersuchen, ist nach E. Dieterich folgende:

a) Identitätsreaktionen.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Schälchen aus Platin bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

c) Asche.

Das getrocknete Extrakt verascht man.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Man führt dieselbe bei denen, welche offizinell sind, aus.

Spezielle Methoden wendet man an für die narkotischen Extrakte:

Sämtliche Grenzwerte ersehe man aus: *Dezennium* S. *302—333.*

Sämtliche Identitätsreaktionen: „ „ *270—333.*

Extractum Aconiti, Belladonnae, Hyoscyami, Strychni (nach E. Dieterich).

a) Identitätsreaktionen.

Siehe Helfenberger Annalen 1891, Seite 50—80.

b) Alkaloidbestimmung.

Von der „dicken" Form des Akonit-Belladonna- und Bilsenkrautextraktes löst man 2 g in 3 ccm destilliertem Wasser, von der „trockenen" reibt man 2 g mit 4 ccm Wasser an. Bei Brechnussextrakt löst man 1 g in 3 ccm Wasser. Die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken, mit 10 g grobgepulvertem reinem Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümlige Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und lässt den Äther, nachdem man noch 3 - 5 Tropfen Wasser hinzugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5—1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $\frac{n}{100}$ bezw. bei Extractum Strychni mit $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefässen zu vermeiden.

Es entsprechen 1 ccm $\frac{n}{100}$ H_2SO_4 = 0,00289 Atropin,
= 0,00289 Hyoscyamin,
= 0,00533 Akonitin,
1 ccm $\frac{n}{20}$ H_2SO_4 = 0,0182 Strychnin und Brucin (zu gleichen Teilen).

Grenzwerte: siehe Dezennium S. 311, 314, 315, 326, 331, 332.

Extractum Opii — Opiumextrakt (nach E. Dieterich).

a) Alkaloidbestimmung.

Man löst 3 g in 40 g Wasser, vermischt aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g des Filtrats = 2,0 Opiumextrakt behandelt man weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und giebt mit 30 multipliziert die Morphinprozente des respektiven Opiums.

b) Indentitätsnachweis.

Siehe allgemeine Methode.

c) Verlust bei 100° C.

d) Asche.

Grenzwerte: siehe Dezennium S. 328.

Extractum Ferri pomatum — Eisenextrakt.

a) Aschebestimmung.

2 g Extrakt verascht man in einem Tiegel, glüht bis konstantes Gewicht eingetreten ist und wiegt.

b) Verlust bei 100° C.

c) Eisenbestimmung.

Man löst die Asche in 5—10 ccm Salzsäure, kocht mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt auf 100 ccm. Die Lösung filtriert man durch ein trockenes Filter. 50 ccm des Filtrats versetzt man mit Ammoniak in geringem Überschuss und erhitzt die Mischung so lange, bis sich alles Eisen abgeschieden hat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des gefundenen Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert ergiebt das Eisen.

Oder man berechnet nach dem Ansatz:

$$\underset{160}{Fe_2O_3} : \underset{112}{Fe_2} = \text{gef. Menge } Fe_2O_3 : x$$

Grenzwerte: siehe Dezennium S. 324.

Extractum Malti — Malzextrakt (nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C.
b) Aschebestimmung.
} Man verfährt, wie bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

c) Dextrin- und Maltosebestimmung.

Man löst 5 g Malzextrakt in 25 ccm Wasser, versetzt die Lösung im langsamen Strahl mit 400 g absolutem Alkohol unter Umrühren und stellt 24 Stunden zum Absetzen beiseite. Man 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 benützt man zu folgenden Bestimmungen.

Man erhitzt 50 ccm davon mit 4 ccm Salzsäure von 25 % H Cl-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 Wasser eingesenkt ist. Darauf setzt man das Erhitzen nach Entfernung des Uhrglases noch $^1/_2$ 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 % Dextrin, so empfiehlt es sich, den Versuch mit 20 ccm zu wiederholen), verwendet man sodann zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Traubenzuckers nach Allihn,*) Aus dem erhaltenen Kupferwerte findet man die Menge des Traubenzuckers nach der Allihnschen Tabelle.

Weiterhin verwendet man 25 ccm der obigen Dextrin-Maltoselösung zur gewichtsanalytischen Bestimmung der mitgefüllten Maltose nach Soxhlet**), findet nach der Weinschen 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.

Die im Malzextrakte enthaltene Gesamtmaltose bestimmt man, indem man 1,0 : 100 ccm löst und 25 ccm davon zur gewichtsanalytischen Maltosebestimmung nach Soxhlet***) benützt.

Grenzwerte: s. Dezennium Seite 327.

*) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 755.
**) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 780.
***) Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 780.

Extractum Tamarindorum — Tamarindenextrakt (ad decoctum & partim saturatum, nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C. } Man verfährt nach der allgemeinen
b) Aschebestimmung. } Methode.

c) Weinsäure.

Man löst 2 g in 400 ccm destilliertem Wasser, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzu und titriert mit wässeriger $\frac{n}{2}$ Kalilauge. Durch Multiplikation der verbrauchten ccm KaOH mit 0,0375 und Berechnung auf Prozente, erhält man die vorhandene freie Säure.

Grenzwerte: s. Dezennium Seite 332, 333.

Ferrum, Ferro-Manganum et Manganum — Eisen, Eisenmangan und Mangan.

Ferrum albuminatum solubile — Eisenalbuminat.

a) Löslichkeit

2 g löst man durch Anreiben und öfteres Umschütteln in einer Mischung aus 0,8 g Natronlauge (1,17 spez. Gew.) und 100 g Wasser. Es muss vollständige Lösung eintreten.

b) Eisenbestimmung.

2 g verascht man in einem ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, laugt die Asche mit heissem Wasser gut aus, bringt den Rückstand in die Schale zurück, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Der Rückstand ist Eisenoxyd. Durch Multiplikation mit 0,7 und Umrechnung auf 100 erhält man den Eisengehalt in Prozenten. Oder man berechnet nach dem Ansatz:

$$\underset{160}{Fe_2O_3} : \underset{112}{Fe_2} = \text{gef. Menge } Fe_2O_3 : x.$$

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 20 % Fe haben und klar löslich sein.

Ferrum albuminatum cum Natrio citrico — Eisenalb. mit Natriumcitrat.

a) Löslichkeit.

Man löst 2,8 g durch öfteres Umschütteln in 100 ccm kaltem Wasser, die Lösung muss eine vollständige, aber trübe sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 15 % Fe haben und trübe löslich sein.

Ferrum peptonatum — Eisenpeptonat.

a) Löslichkeit.

Man löst 1,6 g durch Kochen in 100 ccm Wasser. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 25 % Fe haben und klar löslich sein.

Ferrum oxydatum saccharatum 10 % — Eisensaccharat.

a) Löslichkeit.

2,2 g löst man in 100 ccm warmen Wassers Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Ferrum albuminatum solubile.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 10% Fe haben und klar löslich sein.

Ferrum saccharatum 3% (D. A. III) — Eisensaccharat.

Die gewichtsanalytische Methode, wie sie bei Ferrum albuminatum solubile beschrieben ist, ist einfacher, ale die massanalytische des D. A. III und liefert genauere Resultate.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 3% Fe haben, sonst dem D. A. III entsprechen.

Ferro-Manganum peptonatum — Eisenmanganpeptonat.

a) Löslichkeit.

4 g löst man durch Kochen in 100 ccm Wasser. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Glührückstand.

Man verascht 1 g und glüht so lange, bis nach dem Erkalten konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Eisenbestimmung.

Nachdem man den Glührückstand gewogen hat, löst man ihn in möglichst wenig starker Salzsäure, verdünnt die Lösung auf etwa 100 ccm, kocht einige Minuten mit einigen Tropfen Salpetersäure, um etwa reduziertes Eisen wieder zu oxydieren, neutralisiert annähernd mit kohlensaurem Natron und übersättigt dann mit essigsaurem Natron. Die Lösung kocht man so lange, bis sich das Eisen vollständig abgeschieden hat. Man filtriert den Niederschlag ab, löst ihn nochmals in möglichst wenig Salzsäure und fällt wieder, wie oben angegeben ist. Man sammelt den Niederschlag jetzt auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht ihn mit heissem Wasser gut aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Das Gewicht des Eisenoxyds mit 0,7 multipliziert und auf 100 berechnet, giebt die Prozente Eisen.

d) Manganbestimmung.

Die vereinigten Filtrate dampft man auf etwa 100 ccm ein, setzt der heissen Flüssigkeit soviel Bromwasser hinzu, dass sie stark darnach riecht und kocht die Mischung so lange, bis sich alles Brom wieder verflüchtigt hat. Nachdem das gebildete Permanganat durch einige Tropfen Alkohol reduziert worden ist, filtriert man den Nieder-

schlag ab, wäscht ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Das Mangan berechnet man nach dem Ansatz

$$\underset{229}{Mn_3O_4} : \underset{165}{Mn_3} = \text{gefundene Menge } Mn_3O_4 : x$$

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 15% Fe und 2,5% Mn haben und klar löslich sein.

Ferro-Manganum saccharatum — Eisenmangansaccharat.

a) Löslichkeit.

Man löst 6 g in 100 ccm warmen Wasses. Die Lösung muss völlig klar sein.

b) Glührückstand.
c) Eisenbestimmung.
d) Manganbestimmung.
} Wie bei Ferro-Manganum peptonatum.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 10% Fe und 1,6% Mn haben und klar löslich sein.

Manganum saccharatum — Mangansaccharat.

a) Löslichkeit.

Wie bei Ferrum saccharatum.

b) Glührückstand.

1 g verascht man und glüht bis zum konstanten Gewicht.

c) Manganbestimmung.

Den obigen Glührückstand löst man in möglichst wenig starker Salzsäure, verdünnt auf 160 ccm, neutralisiert annährend mit kohlensaurem Natron und setzt der heissen Flüssigkeit soviel Bromwasser hinzu, dass sie stark danach riecht und kocht die Mischung so lange, bis sich alles Brom wieder verflüchtigt hat. Nachdem das gebildete Permanganat durch einige Tropfen Alkohol reduziert worden ist, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet, glüht, lässt erkalten und wägt. Die Berechnung geschieht nach dem oben, unter Ferro-Manganum peptonatum angegebenen Ansatz.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll 10% Mn haben und klar löslich sein.

Hydrargyrum extinctum — Quecksilberverreibung

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man bringt eine kleine Menge der Quecksilberverreibung auf einen Objektträger, tropft einen Tropfen flüssiges Paraffin darauf und mischt beides durch vorsichtiges Reiben mit dem Deckgläschen. Die Messung selbst nimmt man bei einer Vergrösserung von 590 vermittelst eines Okularmikrometers von 5 mm vor. Bei dieser Vergrösserung entspricht 1 Teilstrich des Okularmikrometers (5 mm = 100 Teilstriche) = 0,00135 mm = 1,35 μ.

Man misst die grössten Quecksilberkugeln und giebt die Maximalzahl als Norm an.

Quecksilberbestimmung.

1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6—8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Man trocknet das Becherglas bei 30—40° C. und wägt.

Grenzwerte: Soll circa 83,25% Hg haben.
Maximalgrösse der Quecksilberkugeln in μ: 6,75 bis 20,25 μ.
Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Infusum Sennae compositum — Wienertrank.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem Schälchen im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht aus.

Grenzwerte: Wassergehalt: 7,0 - 10,0%.
Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Liquor Aluminii acetici — Essigs. Thonerdelösung.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Liquores Ferri et Ferro-Mangani — Eisen- und Eisenmanganflüssigkeiten.

Liquor Ferri acetici — Eisensubacetat.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

Den Eisengehalt bestimmt man so, wie im Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben ist. Statt aber die mit 1 ccm Salzsäure versetzten 2 ccm sofort mit 20 ccm Wasser zu verdünnen, erhitzt man das Gemisch zunächst einmal zum Sieden und verfährt dann weiter wie im Arzneibuch angegeben ist.

Versäumt man das Erhitzen, so findet man leicht zu wenig Eisen.

Grenzwerte und Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Liquor Ferri dialysati et oxychlorati — Eisenoxychloridlösung.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Salzsäuregehalt.

10 g verdünnt man in einem 200 ccm fassenden Kolben mit 150 ccm Wasser, versetzt die Mischung mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ Ammoniakflüssigkeit, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert. 100 ccm des Filtrats versetzt man mit einigen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung (1 : 100) und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurück. Die verbrauchten ccm $\frac{n}{2}$ Ammoniak geben mit 0,01825 multipliziert und auf 100 g Liquor umgerechnet die Prozente Salzsäure.

c) Eisengehalt.

10 g bringt man in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, setzt einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne und glüht. Das Eisen bleibt als Eisenoxyd zurück und wird als solches gewogen. Durch Multiplikation des Eisenoxyds mit 0,7 und Umrechnung auf 100 g erhält man die Prozente Eisen.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte und Anforderungen: Dem D. A. III entsprechend.

Liquor Ferri albuminati D. A. III — **Eisenalbuminatliquor.**

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Reaktion.

Man nimmt mit Postpapier hergestelltes Reagenspapier, bringt mit einem Glasstabe einen Tropfen des Liquors auf das Papier und lässt einige Sekunden einwirken, soll alkalisch reagieren.

c) Eisengehalt.

50 g verdampft man in einem Porzellantiegel zur Trockne. Den Rückstand behandelt man zum Zwecke der Eisenbestimmung, wie bei Ferrum albuminatum cum Natrio citrico.

Den Eisengehalt bestimmen wir nur dann, wenn das spezifische Gewicht abnorm ist.

d) Prüfung nach dem D. A. III.

e) Trockenrückstand bei 100° C.

Grenzwerte: *Spez. Gew. bei 15° C.*: *0,986—0,990.*
Fe: Gehalt: *0,4%.*
Trockenrückstand: *1,81—2,01%.*

Anforderungen: *Soll alkalisch reagieren und dem D. A. III entsprechen.*

Liquor Ferri albuminati (klar versüsst, trübe unversüsst oder versüsst).

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
b) Reaktion.
c) Eisengehalt.
} Wie bei Liquor Ferri albuminati D. A. III.

d) Trockenrückstand bei 100° C.

Man dampft 10 g im gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Klar dulcis:

Grenzwerte: *Spez. Gew. bei 15° C.*: *1,035—1,0487.*
Fe: Gehalt: *0,4%.*
Trockenrückstand: *14,5—17,5%.*

Trübe dulcis:

Grenzwerte: *Spez. Gew. bei 15° C.*: *1,033—1,0472.*
Fe: Gehalt: *0,4%.*
Trockenrückstand: *13,5—16,5%.*

Liquor Ferri peptonati — Eisenpeptonatliquor (unversüsst oder versüsst).

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
b) Reaktion.
c) Eisengehalt.
} Wie bei Liquor Ferri albuminati D. A. III.

d) Trockenrückstand bei 100° C. Wie bei Liquor Ferri albuminati.

		Unversüsst:	*Versüsst:*
Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*1,005—1,0055*	*1,039—1,049.*
	Fe: Gehalt:	*0,4%.*	*0,4%.*
	Trockenrückstand:	*3,37—3,59%*	*13,0—15,5%.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Liquor Ferro-Mangani peptonati — Eisenmanganpeptonatliquor (unversüsst oder versüsst).

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.
b) Reaktion.
} Wie bei Liquor Ferri albuminati D. A. III.

c) Eisen- und Manganbestimmung.

Man verdampft 20 g in einem Porzellantiegel und behandelt den Rückstand wie unter Ferro-Manganum peptonatum angegeben ist.

d) Trockenrückstand bei 100° C.

Wie bei Liquor Ferri albuminati.

		Unversüsst:	*Versüsst:*
Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*1,0135—1,019*	*1,044—1,047.*
	Fe: Gehalt:	*0,6%*	*0,6%.*
	Mn: Gehalt:	*0,1 „*	*0,1 „*
	Trockenrückstand:	*4,0—5,5%*	*13,5—16,5%.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Liquor Ferro-Mangani saccharati — Eisenmangansaccharatliquor.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Reaktion.

Man titriert 1 g nach dem Verdünnen mit Wasser mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Lackmus als Indikator. Es müssen 2—4 Tropfen Säure verbraucht werden.

c) Eisen- und Manganbestimmung.

Man verdampft 20 g in einem Porzellantiegel und behandelt den Rückstand wie unter Ferro-Manganum peptonatum angegeben worden ist.

d) Trockenrückstand bei 100° C.

10 g dampft man in einem Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*1,053—1,064.*
	Fe: Gehalt:	*0,6%.*
	Mn: Gehalt:	*0,1%.*
	Trockenrückstand:	*18,0—21,5%.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Tinctura Ferri composita — Zusammenges. Eisentinktur.

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Eisenbestimmung.

Wie bei Liquor Ferri albuminati.

c) Trockenrückstand bei 100° C.

Wie oben bei Liquor Ferro-Mangani saccharati.

Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*1,046—1,0508.*
	Fe: Gehalt:	*0,22%.*
	Trockenrückstand:	*16,5—18,0%.*

Anforderungen: Sollen obigen Grenzwerten entsprechen.

Oxymel Scillae — Meerzwiebelsaft
(simplex et decemplex).

a) Essigsäure.

10 g verdünnt man auf 100 ccm, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung als Indikator hinzu und titriert mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,03 g Essigsäure.

		simplex:	*decemplex:*
Grenzwerte:	*Essigsäure:*	*0,78—1,16%*	*8,49—11,70%.*

Anforderungen: Muss dem D. A. III entsprechen.

Pulpa Tamarindorum depurata D. A. III — Ger. Tamarindenmus

(nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem gewogenen Platinschälchen im Trockenschrank bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

b) Asche.

Den obigen Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Cellulose.

Man löst 2 g in 50 g heissem Wasser, filtriert durch ein gewogenes Filter und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus. Den Rückstand trocknet man bei 100° C. und wägt. Das Filtrat sammelt man in einem 200 ccm Kölbchen und füllt dasselbe nach dem Erkalten bis zur Marke auf.

d) Weinsäure.

100 ccm des obigen Filtrats versetzt man mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung und titriert mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge. 1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge entspricht 0,0375 g Weinsäure.

Das Deutsche Arzneibuch lässt 2 g Mus mit 50 ccm heissem Wasser schütteln und von dem Filtrate 25 ccm mit Normal-Kalilauge titrieren. Verfährt man nach unseren Angaben, so ist die Endreaktion viel deutlicher. Hierdurch und durch die Verwendung von $\frac{n}{2}$ Kalilauge werden die Fehlergrenzen kleiner.

e) Invertzucker.

25 ccm Filtrat neutralisiert man mit Natronlauge und bestimmt dann den Invertzucker nach Allihn.*)

Asche, Cellulose, Säure und Zucker sind auf das ungetrocknete, wasserhaltige Produkt zu berechnen.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*30,0 - 40,0%.*
	Asche:	*1,54—3,0%.*
	Cellulose:	*2,50—4 55%.*
	Säure:	*9,0—11,69%.*
	Zucker:	*45,6—52,94%.*

Anforderungen: Soll dem D. A. III und obigen Grenzwerten entsprechen.

*) E. Schmidt, org. Chemie, II. Aufl., S. 761.

Pulpa Tamarindorum depurata
concentrata.

Wie Pulpa Tamarindorum depurata D. A. III.

Grenzwerte:	*Wassergehalt:*	*14,75—20,0%.*
	Asche:	*1,65—3,43%.*
	Cellulose:	*3,0—5,0%.*
	Säure:	*12,0—15,0%.*
	Zucker:	*53,37—62,81%*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Pulveres — Pulver (nach E. Dieterich).

a) Mikrometrische Messung.

Alle Pflanzenpulver werden auf gleiche Weise untersucht. Man bringt eine Kleinigkeit des betreffenden Pulvers auf den Objektträger, fügt einen Tropfen flüssiges Paraffin hinzu und reibt mit dem aufgedeckten Deckgläschen vorsichtig, bis eine gleichmässige Verteilung eingetreten ist. Man misst nun mit einem Okularmikrometer von 5 mm in 100 Teilstriche bei einer Vergrösserung von 590. 1 Teilstrich bei 590facher Vergrösserung = 0,00135 mm = 1,35 μ. Als Norm gelten die Maximalwerte.

b) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man in einem ausgeglühten und gewogenen Platinschälchen bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Asche.

Den obigen Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem jedesmaligen Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

Die Grenzwerte und Anforderungen sämtlicher Pflanzenpulver siehe diese Annalen Seite 273.

Sapones — Seifen.

Sapo kalinus ad spiritum saponatum — Kaliseife zu Seifenspiritus.

a) Gesamtalkali (nach Geissler).

Man löst 1 g Seife in 30 ccm Alkohol von 96 %, setzt 5 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure hinzu und erwärmt so lange, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Ist die Lösung wieder erkaltet, so titriert man den Überschuss an Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung als Indikator zurück. Die verbrauchten ccm H_2SO_4 mit 0,56 multipliziert, ergeben das Gesamtalkali in Prozenten.

b) Löslichkeit.

Man bereitet sich nach folgender Vorschrift einen Seifenspiritus:

10,0 Seife
30,0 Weingeist von 90 %
20,0 Wasser

erhitzt man im Wasserbade so lange, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung muss nach der Filtration klar bleiben

Grenzwerte: Gesamtalkali: 0,44—1,31 %.

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen und völlig und klar löslich sein.

Sapo kalinus D. A. III — Kaliseife.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

b) Gesamtalkali (nach Geissler).

Wie bei Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

Grenzwerte: Gesamtalkali: 0,056—0,56 %.

Anforderungen: Soll dem D. A. III entsprechen.

Sapo medicatus D. A. III — Medizinische Seife.

a) Prüfung nach dem D. A. III.

Mit Ausnahme der Prüfung auf freies Alkali.

b) Freies Alkali (nach K. Dieterich).

1 g zerriebene Seife übergiesst man mit einem Gemisch von 15 ccm Spiritus (90 %) und 15 ccm Wasser und lässt unter öfterem Umschütteln 1 Stunde kalt stehen. Man filtriert und setzt dem Filtrat

einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu. Es darf im höchsten Falle eine schwache Rosafärbung aber keine Rotfärbung eintreten.

Grenzwerte: Gesamtalkali: 0,28—0,81 %.

Anforderungen: Soll bis auf die Prüfung des freien Alkalis (s. o.) dem D. A. III entsprechen.

Sapo oleïnicus ad spiritum saponatum — Ölseife zu Seifenspiritus.

a) Gesamtalkali (nach Geissler).

Wie bei Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

b) Löslichkeit.

Man bereitet sich nach folgender Vorschrift einen Seifenspiritus:

15,0 Oleïnseife
50,0 Weingeist von 90 %
35,0 destilliertes Wasser

lässt man unter öfterem Schütteln so lange bei 15—20° C. stehen, bis sich die Seife gelöst hat. Die Lösung muss nach der Filtration klar bleiben.

Grenzwerte: Gesamtalkali: 0,339—2,16 %.

Anforderungen: Soll klar und völlig löslich sein.

Sapo stearinicus (für Suppositorien und Opodeldok) **— Stearinseife.**

a) Gesamtalkali.

Wie bei Sapo kalinus ad spiritum saponatum.

b) Erstarrungsprobe und Löslichkeit.

Man stellt sich nach folgender Vorschrift einen Opodeldok her:

3,5 Stearinseife
2,0 Kampfer
88,5 Weingeist von 90 %

lässt man bei 15°—20° C. mindestens 12 Stunden stehen, erhitzt dann im Wasserbad, bis sich die Seife gelöst hat, filtriert sodann und setzt dem Filtrat

0,4 Thymianöl
0,6 Rosmarinöl
0,5 Ammoniakflüssigkeit und
q. s. Weingeist von 90 %

hinzu, dass das Gesamtgewicht 100,0 beträgt. Der möglichst schnell abgekühlte Opodeldok darf beim Stehen keine Sternchen abscheiden und muss völlig erstarren.

Grenzwerte: Gesamtalkali: 0,112—1,288 %

Anforderungen: Soll obige Erstarrungsprobe erfüllen und normale Löslichkeit zeigen.

Succus — Pflanzensäfte.

Succus Juniperi D. A. III — **Wachholdermus** (nach E. Dieterich).

a) Verlust bei 100° C.

2 g trocknet man im Platinschälchen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

b) Asche.

Den Trockenrückstand verascht man und glüht so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator konstantes Gewicht eingetreten ist.

c) Zucker.

1 g löst man zu 100 ccm und benützt 25 ccm zur Bestimmung des Zuckers nach der Allihnschen Methode.*)

d) Prüfung nach dem D. A. III.

Grenzwerte: *Wassergehalt:* *22,5—25,88 %.*
Asche: *3,80—4,63 %.*
Zucker: *60,76—64,80 %.*
Anforderungen: *Soll obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.*

Succus Liquiritiae depuratus D. A. III — **Lakritzensaft.**

a) Chlorammoniumprobe.

2 g löst man in 10 g Wasser und versetzt die Lösung mit 1 g Chlorammonium. Nach 2 Stunden darf sich nur ein sehr geringer Bodensatz gebildet haben.

b) Glycyrrhizin.

5 g löst man in 50 g Wasser, filtriert die Lösung, wäscht das Filter mit Wasser nach und versetzt das Filtrat mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure. Den Niederschlag sammelt man auf einem kleinen Filter, wäscht ihn gut aus, löst ihn in Ammoniak, filtriert die Lösung, dampft das Filtrat in einer gewogenen Schale ein und trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Prüfung nach dem D. A. III.

*) E. Schmidt, organ. Chemie. II. Aufl. S. 761.

d) Wassergehalt
e) Asche } wie bei Succus Juniperi.

Grenzwerte: *Glycyrrhizin:* *13,18—20,71%*
Wassergehalt: *24,55—33,11%*
Asche: *6,52—11,20%*

Anforderungen: Soll die Chlorammoniumprobe aushalten, obigen Grenzwerten und dem D. A. III entsprechen.

Tincturae — Tinkturen.

Die allgemeine Methode, nach der wir alle Tinkturen untersuchen, ist folgende:

a) Spezifisches Gewicht bei 15° C.

b) Trockenrückstand bei 100° C.

10 g dampft man in einem gewogenen Porzellanschälchen ein und trocknet bei 100° C. bis zum gleichbleibenden Gewicht.

c) Säurezahl (nach K. Dieterich).

1 g Tinktur vermischt man mit 200 ccm 90% Spiritus und titriert mit $\frac{n}{10}$ alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn bis zur Rotfärbung. Die Anzahl der verbrauchten ccm Ka OH mit 5,6 multipliziert, ergiebt die Säurezahl.

d) Verseifungszahl (nach K. Dieterich).

3 g der betreffenden Tinhtur versetzt man mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge, kocht offen eine Stunde auf dem Dampfbad und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit 500 ccm Wasser auf und titriert mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure und Phenolphtaleïn zurück. Bei stark gefärbten Lösungen verdünnt man auf 1 Liter.

Eine Filtration ist nicht vorzunehmen.

Die Anzahl der gebundenen ccm Ka OH mit 28 multipliziert giebt die Verseifungszahl.

Man berechnet auf 3 g, nicht auf 1 g.

Die Grenzwerte sämtlicher Tinkturen sind, tabellarisch geordnet, einzusehen: diese Annalen Seite 288 u. 289.

Ausser diesen Bestimmungen machen sich noch Alkaloidbestimmungen nötig und zwar bei:

Tinctura Opii simplex und crocata — einf. u. safranhlt. Opiumtinktur.

Morphingehalt (nach E. Dieterich).

50,0 Opium-Tinktur (simplex oder crocata) dampft man in tarierter Schale auf dem Wasserbad auf 15,0 g ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von 38,0, versetzt diese mit 2 ccm Normal-Ammoniak, mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 ccm Durchmesser. 32 g dieses Filtrates = 40 g Tinktur, behandelt man nun weiter wie unter Opium angegeben wurde. Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergiebt den Morphingehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert erhalten wir die Morphinprozente des betreffenden Opiums.

		crocata:	*simplex:*
Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.*	*0,980—0,984.*	*0,974—0,978.*
	S. Z.:	*14,0—17,08.*	*6,72—17,08.*
	V. Z.:	*58,80—89,60.*	*49,0—65,80.*
	Trockenrückstand:	*4,78—6,92%.*	*4,0—5,81%.*
	Alkaloid:	*nicht unter 1%*	*nicht unter 1%.*

Anforderungen: Sollen dem D. A. III entsprechen.

Tinctura Strychni — Strychnostinktur.

Alkaloidbestimmung (nach E. Dieterich).

50 g dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man folgendermassen: Man löst ihn in 3 ccm Wasser, die Lösung mischt man, ohne stark zu drücken mit 10 g grobgepulvertem reinem Calciumoxyd (Ca O aus Marmor), füllt die krümliche Mischung sofort in den Barthelschen Extraktionsapparat und extrahiert sofort $^3/_4$—1 Stunde mit Äther. Will man den Soxhletschen oder einen ähnlichen Apparat benutzen, so hat man das Gemisch sofort in eine entsprechende Hülse zu füllen und sofort zu extrahieren. Vorher bringt man aber unter die Patrone einen dichten, mindestens 2 cm hohen Wattepfropfen. Nachdem die Extraktion beendet ist, bringt man den Auszug in eine tiefe Porzellanschale von 10—12 cm Durchmesser, spült das Extraktionskölbchen mit einigen Tropfen Alkohol und etwas Äther nach und lässt den Äther, nachdem man noch 3—5 Tropfen Wasser zugesetzt hat, auf dem Wasserbade verdunsten. Den Rückstand löst man in möglichst wenig (etwa 0,5 - 1 ccm) Alkohol und setzt der Lösung 2—3 ccm Wasser hinzu. Nachdem man die Mischung dann noch mit 1—2 Tropfen Hämatoxylinlösung (1 : 100 Alkohol) versetzt hat, titriert man mit $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure.

Wegen der Alkalität des Glases ist eine Titration in Glasgefässen zu vermeiden.

1 ccm $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure entspricht 0,0182 g Alkaloid (Brucin und Strychnin zu gleichen Teilen).

Grenzwerte:	*Spez. Gew. bei 15° C.:*	*0,896—0,909.*
	S. Z.:	*3,64—6,16.*
	V. Z.:	*14,0—25,80.*
	Trockenrückstand:	*0,85—1,58 %.*
	Alkaloid:	*0,17—0,32 %.*

Anforderungen: Soll obigen Grenzwerten entsprechen.

Unguenta incl. Pastae — Salben und Pasten

(nach E. Dieterich).

Mikrometrische Messung.

Man befreit eine möglichst geringe Menge der zu untersuchenden Salbe mit Petroläther auf dem Objektträger vom Fett.

Die zurückbleibende Substanz bettet man in flüssiges Paraffin und verteilt durch gelindes Reiben mit dem Deckgläschen möglichst fein. Man bringt das Präparat unter ein Mikroskop und stellt die Maximalgrösse der einzelnen Teilchen fest. Zum Messen bedient man sich eines Okularmikrometers 5 mm = 100 Teilstriche bei 590facher Vergrösserung. 1 Teilstrich = 0,00135 mm = 1,35 μ.

Bei

Unguentum Hydrargyri cinereum

bestimmen wir ausser der Maximalgrösse der Hg-Kugeln noch den:

Quecksilbergehalt.

1 g übergiesst man in einem kleinen gewogenen Becherglas mit einer Mischung aus 60 g Äther, 5 g Spiritus und 6—8 Tropfen Salzsäure. Man erwärmt gelinde bis zur Lösung der Salbe, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglase und lässt absetzen. Die Flüssigkeit giesst man vorsichtig von dem metallischen Schlamm ab, wäscht diesen mit derselben Mischung und schliesslich mit Äther aus. Man trocknet das Becherglas bei 30—40° C. und wiegt.

Die Grenzwerte und Anforderungen sämtlicher Salben und Pasten finden sich übersichtlich geordnet:

Diese Annalen Seite 297.

Schluss der Abt.: Untersuchungsmethoden.


Röntgen Laboratorium der
CHEMISCHEN FABRIK IN HELFENBERG BEI DRESDEN,
EUGEN DIETERICH.

Abteilung III.

Praktische Erfahrungen

aus dem

Röntgenlaboratorium

der

Chemischen Fabrik in Helfenberg bei Dresden.

I. Apparate.
II. Durchleuchtung und photographische Aufnahmen.
III. Entwicklung; Herstellung des Negativs und Positivs.
IV. Reproduktion interessanter Aufnahmen.
V. Litteratur.

Bearbeitet

von

Dr. Karl Dieterich.

Der eigentliche Grund, warum sich die hiesige Firma die immerhin kostspielige Einrichtung für Röntgen-Aufnahmen angeschafft hat, ist darin zu suchen, dass die Hoffnung vorhanden war, auch pharmazeutische Drogen, Rohstoffe und Präparate vermittelst Röntgenstrahlen untersuchen und auf ihren Wert prüfen zu können. Diese Hoffnung hat sich leider nur in verhältnismässig geringem Maße erfüllt. Unter den Drogen sind wohl einzelne, bei deren Verfälschungen die Röntgenstrahlen gute Dienste leisten können (Safran, Kamala, Fenchel, Kaffee etc.),*) eine Allgemeinverwertung dieser Untersuchungsmethode muss aber schon deshalb ausgeschlossen bleiben, weil eben nur wenige Chemiker Röntgenapparate zur Verfügung haben und auch nur wenige in der Ausführung derartiger Aufnahmen Erfahrung und Ubung besitzen. Wenn ich nun diese Abhandlung der Öffentlichkeit übergebe, so beabsichtige ich nicht, für jeden Leser Neues oder Interessantes zu bringen, wohl aber will ich versuchen, alle die Erfahrungen, welche sich in der Praxis der Röntgen-Photographie — speziell für ärztliche Zwecke — hier herausgestellt haben, nebst den nötigen Apparaten und Anleitungen in folgendem kurz zusammen zu fassen. Wie ich aus eigener Erfahrung weiss, gelingen Anfängern Durchleuchtungen sehr wohl; gute Aufnahmen und die damit zusammenhängenden Manipulationen hingegen wollen — ebenso wie bei der gewöhnlichen Photographie — gelernt und praktisch geübt sein. Auch ist die Auswahl unter den im Handel angepriesenen Apparaten ohne jegliche Erfahrung sehr erschwert. Schon die fortschreitende Technik hat durch fortwährend verbesserte Apparate gezeigt, dass in dieser Angelegenheit noch viel zu thun übrig bleibt und dass — um die Röntgenstrahlen der Allgemeinheit, Medizinern, Chemikern oder auch Laien dienstbar zu machen — nicht nur die hierzu nötigen Gebrauchsgegenstände selbst sehr verbessert, sondern vor allem noch sehr verbilligt werden müssen. Ich komme somit

*) Vergl. auch Pharm. Centralhalle 1897, Nr. 19, S. 312. Chemiker-Zeitung 1897, Nr. 43.

zuerst zu den zu einem Röntgenlaboratorium gehörigen Apparaten, so wie sie augenblicklich sich als am zuverlässigsten erwiesen haben.

I. Apparate.

Die notwendigsten Utensilien lassen sich einteilen in solche, welche zur Erzeugung der Strahlen, zur Durchleuchtung, zur Aufnahme selbst, weiterhin zur photographischen Fixierung und endlich zur Reproduktion nötig sind. Zur Erzeugung der Strahlen machen sich nötig:

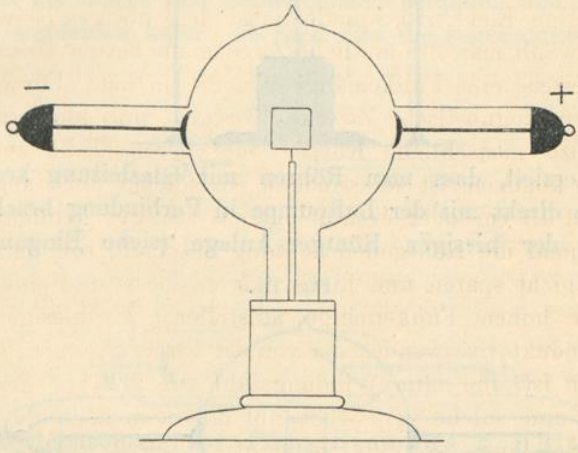
Vor allem ein Induktor und die zur Inbetriebsetzung desselben nötige Elektrizitätsquelle nebst dem nötigen Beiwerk. Als Induktor wählt man für ärztliche Zwecke am besten einen solchen, der mindestens eine Funkenlänge von 25 cm hat. Für chemische oder pharmakognostische Zwecke, wo also nur kleinere Sachen, nicht ganze menschliche Körper oder deren Teile zur Durchleuchtung kommen, ist selbstredend ein solcher mit einer Funkenlänge von 15 cm oder eventuell noch weniger genügend. Wer jedoch einmal die Röntgeneinrichtung anschafft, soll gerade beim Induktor nicht sparen und hierin nur das beste und einen solchen mit einer hohen Funkenlänge aufstellen. In hiesiger Anlage wird ein Induktor verwendet, der von der Firma Siemens & Halske hergestellt ist und eine Windungszahl von 232 auf der Primärrolle und eine solche von 54030 auf der Sekundärspule bei einer Höchstfunkenlänge von 20 cm besitzt. Bei 7 Zellen Akkumulatorenbetrieb mit einer Stromstärke von ca. 15 A ergab sich bei diesem Apparat eine Spannung von etwas über 5000 Volt.

Für chemische und pharmazeutische Untersuchungen ist dieser Apparat schon zu gross, für die höchsten ärztlichen Anforderungen ist er jedoch noch nicht ganz genügend, wennschon es gelingt, alle menschlichen Körperteile, Arme, Füsse, Oberschenkel, Brustkorb, Kopf u. s. w. völlig zu durchleuchten und klare Photographien herzustellen. Um aber brauchbare Bilder des Unterleibs beispielsweise bei schwangeren Frauen anzufertigen und um die Lage des Fötus festzustellen, ist dieser Apparat noch nicht leistungsfähig genug. Grosse Krankenhäuser werden also gut thun, sich Induktoren mit mindestens 30 cm Funkenlänge — man stellt solche bis zu 60 cm und noch mehr Funkenlänge her — anzuschaffen, trotzdem für die alltäglichen Ansprüche eines Arztes ein Induktor, wie er hier verwendet wird, völlig genügt.

Als zweitwichtigster Apparat ist die Röntgenröhre zu nennen. Dieselben stellen bekanntlich Hittdorfsche Röhren dar, die zum Zwecke der Röntgenaufnahme so umgeändert sind, dass an der Kathode, also dem positiven Pol im Innern der Röhre ein Platinspiegel zur Reflexion der Kathodenstrahlen angebracht ist.

Die einfachste Röhre, die jetzt schon längst überholt ist, war etwa folgendermassen gebaut (s. Fig. I): Sie stellte eine einfache Kugel dar, links Anode und rechts Kathode, in der Mitte der Platinspiegel, von unten aus dem das ganze tragenden

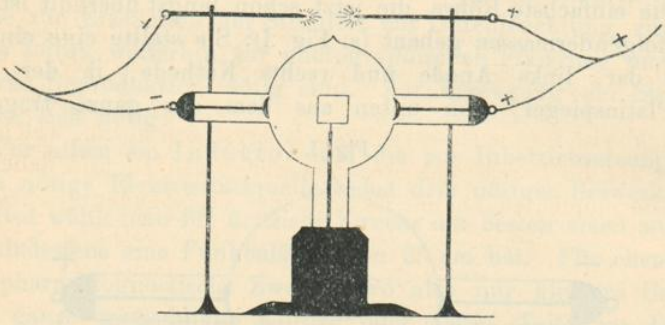
Fig. I.



Fuss hervorragend. Diese Röhren haben den grossen Missstand, dass sie leicht entweder ganz durchschlagen oder leicht an Vakuum verlieren, keine intensiven Strahlen mehr geben und dann unbrauchbar sind. Um speziell diesen letzteren Umstand zu umgehen, wurden verschiedene Vorschläge gemacht, die alle darauf ausgingen, das Vakuum zu regulieren und das Durchschlagen zu verhüten. Alle diese Vorschläge erwiesen sich als nicht brauchbar; ebensowenig war derjenige von Dorn eine Verbesserung; derselbe liess nämlich zwei einander genäherte Metallspitzen mit einer sekundären Zuleitung von Anode und Kathode der Röhre selbst parallel einschalten. Hierdurch sollte bezweckt werden, dass — falls der Widerstand in der Röhre zu gross werden sollte — nicht ein Durchschlagen der Glaswand erfolgte, sondern der Ausgleich ausserhalb in der sekundären Leitung durch die Metallspitzen erfolgen sollte (siehe Figur II).

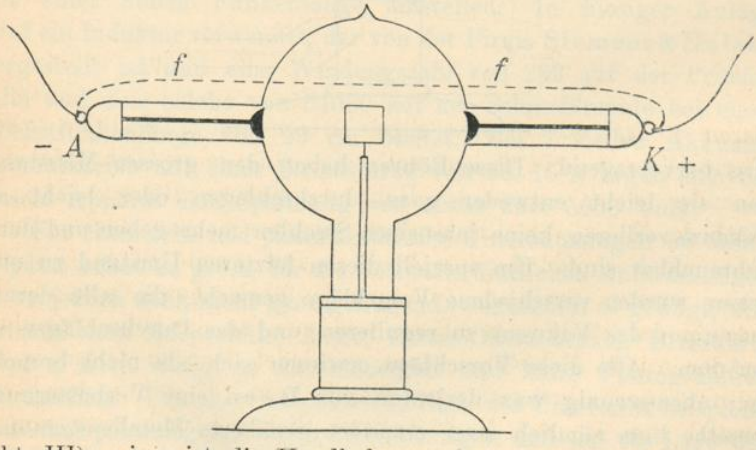
Leider zog es der Funke vor, meist den kürzeren Weg durch die Glaswand der Röhre zu wählen, an der Metallspitze war nun ein äusserst geringes Büschellicht bemerkbar. Ein weiterer Fortschritt, der sich auf die Regenierung des Vakuums bezieht, wurde

Fig. II.



dadurch erzielt, dass man Röhren mit Glasleitung konstruierte und diese direkt mit der Luftpumpe in Verbindung brachte. Wie das Bild der hiesigen Röntgen-Anlage (siehe Eingang dieser

Fig. III.



Abt. III) zeigt, ist die Handhabung einer derartigen Luftpumpe deshalb sehr prekär, weil grosse Glaszuleitungen, die sehr zerbrechlich sind, dazu gehören und weil das rationelle Handhaben der Pumpe mit Quecksilber — ohne dass dieselbe zerbricht — auch gelernt sein will. Ich erwähne noch, dass auch bei diesen Röhren das Vakuum während der Ruhepause nachliess und oft

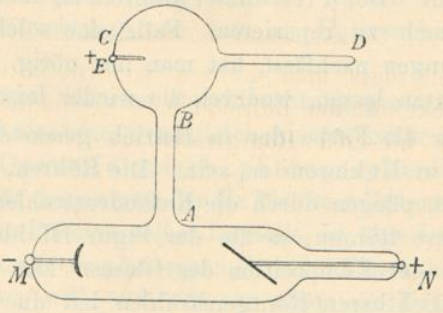
einstündiges Pumpen nötig war, um das entsprechende Vakuum und die davon abhängige Intensität der Strahlen zu erzielen.

Eine weitere Verbesserung glaubte man darin zu sehen, dass man Anode **A** und Kathode **K** (s. Figur III) miteinander durch f verband. Auch diese Manipulation brachte keinen nennenswerten Erfolg mit sich.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle alle diese Variationen zu erwähnen, welche zu diesen Zwecken vorgeschlagen worden sind.

Ich will nur noch diejenigen Röhren erwähnen, welche ich bisher als die besten und brauchbarsten befunden und daher aufs wärmste empfehlen kann. Es sind dies die sogenannten regulier-

Fig. IV.



baren Röntgenröhren der Firma Siemens & Halske. Wie Figur IV veranschaulichen soll, sind dies eigentlich zwei miteinander durch ein enges Rohr verbundene Röhren. An der Kathode N ist der Platinspiegel angebracht, an dessen linker Seite die Verbindungsröhre A—B in eine zweite Röhre C D mit einer zweiten positiven Zuleitung E führt. Sowie nun die Intensität der Strahlen nachlässt, was man an der roten Strahlung an der Anode M leicht erkennt, verbindet man die positive Zuleitung zur Kathode statt mit N mit E und lässt nun den Strom anstatt von M nach N in anderer Richtung und zwar von M nach E durch die Röhre gehen. Auf diese Art erhöht sich in der eigentlichen Röhre das Vakuum und man erhält nach kurzer Zeit das alte Vacuum wieder. Man stellt dann nach dem Evacuieren den alten Stromkreis M — N wieder her und benützt die Röhre wieder in diesen Zustand, bis an der Anode von neuem rote Strahlen auftreten. Es sind hierzu nicht allein nur einige Se-

kunden nötig, sondern man kann sogar die Umschaltung und Evacuierung während einer photographischen Aufnahme vornehmen. Lässt man zu lange evacuieren, was daran zu bemerken ist, dass nach Wiederherstellung der normalen Leitung der Funke ausserhalb der Röhren überspringt und dass beipielsweise eine Hand auf dem Baryum-Platincyanierschirm nicht mehr scharf — Knochen gegen Fleisch — abgehoben erscheint, so hat man, was auch ruhig während des Ganges des Induktors und während der Aufnahme geschehen kann, nur nötig vermittelst einer Spirituslampe die Kugel der zweiten Röhre E D etwas zu erwärmen. Hierdurch wird etwas Luft in die vordere Röhre getrieben und das Vakuum auf den richtigen Punkt gebracht. Ich habe diese Röhren seit fast Jahrestrist in Gebrauch und habe nie schlechte Resultate erzielt. Der Preis dieser Röhren ist nicht zu hoch, dieselben sind auch zu reparieren. Falls eine solche Röhre durch Überanstrengungen nachlässt, hat man nur nötig, dieselbe einige Wochen ruhen zu lassen, wodurch sie wieder leistungsfähig wird.

Auch über die Farbe der in Betrieb gesetzten Röhre pflegt der Anfänger in Unklarem zu sein. Die Röhren, wie sie Figur I veranschaulicht, pflegen durch die Kathodenstrahlen grün zu fluorescieren, andere Röhren, so die der Figur III blau. Es ist das abhängig von der Komposition des Glases. Mit der Stärke der dem Auge unsichtbaren Röntgenstrahlen hat die Farbe oder Intensität der durch die Kathodenstrahlen erregten Fluorescenz direkt nichts zu thun. Ueber die Stärke der Strahlen kann nur der Fluorescenzschirm Auskunft geben. Zu den unentbehrlichen Apparaten des Röntgenlaboratoriums gehört der allerdings auch sehr teuere Baryumplatincyanürschirm. Von allen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Körpern hat sich obiges Salz am besten bewährt. Wirklich vorzügliche Schirme, die ebenso dauerhaft, wie gleichmässig gearbeitet und infolgedessen gleichmässig scharfe Bilder geben, liefert die Chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin S. O., Schlesische Strasse 35 und zwar in verschiedenen Grössen. Für ärztliche Zwecke empfiehlt es sich selbstredend Schirme verschiedener Grösse anzuschaffen, ausserdem ein verstellbares Stativ als Träger des Schirmes mit einer aus schwarzem Tuch und zwar wie beim Photographieren durch Uberhängen herstellbaren Dunkelkammer. Gerade durch die Abscheidung der öfters auftretenden Unterbrechungsfunken am Induktor wird das

Bild auf dem Schirm wesentlich verschärft. Weiterhin empfiehlt es sich für Durchleuchtungen stehender Personen einen Röhrenhalter zu beschaffen. Derselbe muss aus Holz sein mit langem Stiel und muss vorne vermittelst Klemmschraube die Röhre so fest halten, dass auch ein Verschieben während der Durchleuchtung und während der verschiedenartigen hohen und niedrigen Stellungen nicht stattfindet. Da man unter Umständen — an sehr dicken Stellen — mit der Röhre ziemlich nahe an den zu durchleuchtenden Körper herangehen muss, so kann leicht der Strom überspringen und den zu Untersuchenden erschrecken, wenn nicht, was bei der verhältnismässig hohen Spannung leicht möglich ist, gar verletzen. Um diese Gefahr zu beseitigen, bedarf es grosser, aber dünner Glasplatten die als Isolationsschicht zwischen Objekt und Strahlenquelle eingeschalten werden. Meist kann diese Sicherheitsvorrichtung von dem zu Untersuchenden selbst gehalten werden.

Weit schwieriger als eine Durchleuchtung gestaltet sich eine photographische Aufnahme, wenngleich hierzu weiter nichts mehr nötig ist, als ein Operationstisch, photographische Platten und Kassetten. Für denjenigen, der die Platten selbst entwickelt und fixiert oder gar die Positive selbst herstellt, ist eine Dunkelkammer und eine komplette photographische Einrichtung nötig. Wer exakt arbeiten will und wer vor allem ein Urteil über die gemachte Aufnahme — zur eventuellen sofortigen Wiederholung, falls das Bild misslungen ist, — gewinnen will, muss stets selbst die Negativ herstellen. Ein verstellbarer Operationstisch, weiterhin ein anschraubbares, verstellbares, mit Kugelgelenk versehenes Stativ sind zur photographischen Aufnahme Grundbedingung. Nur mit solchen ist es möglich, alle Körperteile und in allen möglichen Stellungen zu photographieren.

Eine Hauptsache sind nun gute und empfindliche Platten. Die gewöhnlichen Bromsilber-Gelatineplatten sind aus dem Grunde nicht immer für Röntgenaufnahmen geeignet, weil sie nicht die genügende Empfindlichkeit aufweisen. Andererseits habe ich auch Platten unter den Händen gehabt, und zwar englisches Fabrikat, welches sich für die gewöhnlichen Aufnahmen als zu empfindlich erwiesen. Am besten ist es, wenn man sich für Röntgen-Aufnahmen ein für allemal derselben Platten bedient. Man gewöhnt sich dann an die respektive Empfindlichkeit derselben und hat

nicht notwendig jedesmal die Empfindlichkeit der Platten speziell für Röntgenstrahlen auszuprobieren. Von den verschiedenen im Handel befindlichen Platten möchte ich diejenigen empfehlen, welche allerdings teuer sind, die sich aber von den von mir verwendeten Platten als am besten, empfindlichsten und für Röntgenaufnahmen geeignetsten erwiesen haben. Es sind dies die Röntgen-Trockenplatten, System Dr. Levy, der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Diese Platten sind dadurch von allen andern Fabrikaten unterschieden, dass sie nicht nur auf der Oberseite, sondern dass sie auf beiden Seiten mit der lichtempfindlichen Gelatine-Schicht überzogen sind. Man erreicht dadurch, dass das Bild selbst, eben weil es doppelseitig kommt, bedeutend schärfer wird. Es tritt dies ganz besonders bei der Herstellung des Positivs zu Tage. Diese Platten bedürfen allerdings einer besonderen Behandlung beim Entwickeln und zwar deshalb, weil sie selbstverständlich nicht direkt in die Schale mit dem Entwickler hineingelegt werden dürfen, sondern weil sie stets hohl in der Schale liegen müssen Man bedient sich hierzu am besten der von der Fabrik mitgelieferten Kautschukklammern, oder aber man stellt sich selbst hölzerne Klammern her. Auf diese Weise vermeidet man, dass die untere Schichtseite beschädigt wird, oder irgendwelche Verletzungen der Platten entstehen. Als Entwickler gebraucht man bei diesen Platten am besten das sogenannte Rodinal,*) welches auch von obiger Fabrik in den Handel gebracht wird. Die Vorschrift, nach welcher die Platten entwickelt werden müssen, ist folgende:

Man stellt sich eine Verdünnung her von

Rodinal 1
Wasser 40

und einigen Tropfen Bromkali. Die Entwicklung dauert ziemlich lange, fast $^1/_4$ Stunde und muss fortgesetzt werden, bis die Platten selbst bedeutend dichter, als bei der gewöhnlichen Photographie erscheinen. Sollte die Entwickelung nicht vollkommen vor sich gehen, so empfiehlt sich der tropfenweise Zusatz einer Lösung nach folgender Vorschrift:

30 ccm Rodinal
10 g Bromkalium
30 ccm Wasser.

*) Rodinal = C_6H_4. OH. NH_2 1 : 4.

Die Fixierung des Bildes geschieht mit einem sauren Fixirbad. Man stelle sich hierzu folgende Lösungen her:

I. 1 Teil Fixirsalz in 8 Teilen Wasser

oder man löse:

II 50 gr schwefligsaures Natron (krystallisiert) in 1 Liter Wasser, säure mit

6 ccm (= 11 g) concentrierter Schwefelsäure

und gebe zuletzt 200 g Fixir-Natron hinzu.

Betreffs Entwickelung, Verstärkung, Fixierung, Herstellung des Positivs werde ich weiter unten in der speziellen Abteilung berichten. In dieser Abteilung der Apparate möchte ich nur noch verschiedene Utensilien erwähnen, welche auch für die Röntgeneinrichtung, speziell der photographischen Aufnahme unentbehrlich sind. Es sind dies vor allen Dingen Schalen verschiedener Grössen, ebenso Plattenkästen verschiedener Grösse.

Von den Platten selbst schafft man sich zur Aufnahme von Händen und Füssen die gewöhnliche Plattengrösse 13/18, für ganze Arme und ganze Beine die Plattengrösse 20/40 und für Brustkorb-Kopfaufnahmen etc. die Plattengrösse 30/40 an. Schliesslich möchte ich noch zur Vermeidung von Unkosten für den Aufnehmenden selbst darauf hinweisen, dass es notwendig ist, die Platten nicht ohne Weiteres in dem Röntgen-Laboratorium aufzubewahren, sondern, dass man am besten die Pappconvolute mit den Platten in einen grossen Eisenkasten hineinstellt, der so konstruiert ist, dass er einerseits lichtdicht gegen Tageslicht, andererseits aber auch dick genug ist, um den Röntgenstrahlen keinen Durchlass zu gestatten. Wendet man diese Vorsichtsmassregeln nicht an, so passiert es sehr leicht, dass sämtliche Platten in ihren Pappkästen durch die Röntgenstrahlen sensibilisiert und damit für weitere Aufnahmen unbrauchbar gemacht werden.

II. Durchleuchtung und photographische Aufnahmen.

Ich komme nun zu der photographischen Aufnahme, welcher stets die Durchleuchtung vermittelst Fluorescenzschirm vorangeht. Für die Durchleuchtung selbst macht es sich notwendig, das betreffende Objekt direkt hinter den Schirm an die

dunkle Seite desselben zu bringen und an dieselbe festanzudrücken, oder umgekehrt den Schirm selbst fest an die zu photographierende Person anzudrücken. Weiterhin ist zur Verstärkung des Bildes nötig, alle anderen eventuell auftretenden Lichtstrahlen s. z. B. Unterbrechungsfunken des Induktors durch ein schwarzes Tuch, welches man wie beim Photographieren über den Kopf hängt, abzublenden. Um bei der Durchleuchtung Einzelheiten zu sehen, gehört, wie dies bei allen technischen Manipulationen nötig ist, selbstredend Übung dazu und ein scharfes Auge. Es wird der Anfänger manche Einzelheiten unbeachtet lassen, das dem Geübteren sofort in das Auge fällt Die Durchleuchtung hat auf alle Fälle und stets der photographischen Aufnahme als Orientierung voranzugehen; besonders dann, wenn es sich um den Nachweis von Fremdkörpern handelt. Ich komme somit zur Aufnahme selbst. Es sind hier einerseits Aufnahmen von toten Körpern oder Gegenständen, andererseits solche von lebenden Körpern oder Körperteilen zu unterscheiden Hat man nun Gegenstände, so legt man dieselben direkt auf die photographische Platte darauf und unterstützt die Wirkung der Röntgenstrahlen dadurch, dass man unter die photographische Platte mit der Krystallschicht nach oben den Baryum-Cyanürschirm legt. Auf diese Weise werden die Röntgenstrahlen von unten nochmals reflektiert, und kommen so zur doppelten Wirkung.

Bevor man zur Aufnahme selbst schreitet, hat man stets nötig, vermittelst des Fluorescenzschirmes die Stärke und Intensität der Strahlen zu prüfen, um daraus auf die Länge der Aufnahme selbst einen Schluss ziehen zu können. Weiterhin beachte man, dass man während dieser Prüfung auf die Stärke der Strahlen die photographischen Platten nicht in der Kassette selbst offen in dem betreffenden Raum liegen lässt, sondern dass man dieselben stets in den für die Aufnahme der Platten vorhandenen eisernen Kasten legt Die Stärke der Strahlen selbst kontrolliert man dadurch, dass man die Hand an den Fluorescenzschirm legt, langsam rückwärts geht und die Entfernung misst, in welcher die Hand noch deutlich zu sehen ist. Man wird, besonders wenn man diese Manipulation mehrmals vorgenommen hat, leicht die Stelle merken können, an welcher die Strahlen noch stark genug sind, um ein deutliches Bild zu geben. So wie das Vakuum nachlässt, wird man diesen Punkt nicht mehr er-

reichen und hat auf diese Weise die Wirkung der Strahlen vollständig unter Kontrolle.

Was nun die Belichtung anbetrifft, so lassen sich bestimmte Vorschriften hierzu nicht geben, weil die Zeitdauer im umgekehrten Verhältnis zur Intensität der Strahlen steht. Im allgemeinen rechnet man für kleinere Aufnahmen, für Hände etc. 1—2 Minuten, für grössere Körperteile, speziell Brustkorb etc. 5—10 Minuten. Es hängt diese Belichtungsdauer weiterhin ab von der Empfindlichkeit der Platten, von der Grösse des Induktors selbst, also von Stromstärke und Spannung und wie schon oben gesagt von der Intensität der Strahlen selbst. Es ist die Belichtungsdauer also wie beim gewöhnlichen Photographieren Erfahrungs- und Gefühlssache, und muss es dem Einzelnen überlassen bleiben, sich hierin die entsprechende Praxis anzueignen. Ich komme nun weiterhin zur Entwickelung der Platten und Herstellung des Negativs.

III. Entwicklung, Herstellung des Negativs und des Positivs.

Vor allen Dingen einige Worte über den anzuwendenden Entwickler selbst. Bei der grossen Anzahl von Reduciermitteln, welche speziell für photographische Zwecke empfohlen werden, hat sich nach meiner Erfahrung für Röntgenaufnahmen eigentlich nur ein Entwickler bewährt und das ist das von der Berliner Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel gebrachte „Rodinal". Die Art und Weise, wie dieses Rodinal gebraucht wird, in welcher Verdünnung und in welcher Weise dasselbe eventuell verstärkt wird, ist kurz schon oben in der ersten Abteilung berührt worden. Ich möchte noch besonders darauf hinweisen, dass es bei den zweiseitig beschickten Platten notwendig ist, dieselben, bevor man sie in das Entwicklungsbad bringt, sehr gut mit Wasser zu benetzen, was am besten dadurch geschieht, dass man die ganzen Platten mit Klammern einige Minuten in ein Wasserbad bringt. Hierauf kann die Entwicklung selbst vor sich gehen. Die Entwicklung mit Rodinal geht verhältnismässig langsam vor sich und dauert $^1/_4$ Stunde und noch länger. Man wird aber für diese lange Zeitdauer durch ein sehr scharfes Bild entschädigt. Auch ist es notwendig, bei den Röntgenaufnahmen zu überwickeln, das heisst, das Bild so dicht als möglich zu machen. Nur auf diese Weise bekommt man dann

gute Abstufungen zwischen Knochen und Fleisch. Andere von mir versuchte Entwickler, so Hydrochinon, welches speziell bei fast allen Platten einen gelben, oder grünen Schleier hinterlässt, oder Pyrogallol, auch verschiedene saure Entwickler zeigten fast alle gewisse Nachteile, so dass ich das Rodinal als ganz besonders gut und brauchbar für Röntgen-Aufnahmen empfehlen kann. Einen weiteren Vorteil hat das Rodinal insofern, als man es immer wieder benutzen kann und nur nötig hat, die mechanischen anhängenden Teile an der Platte, welche also verloren gehen, später durch neuen Entwickler zu ersetzen. Dieser Entwickler arbeitet langsamer, dafür aber sicherer und billiger als andere.

Ein Alaunbad ist für die Röntgenaufnahme nicht immer notwendig. Ich habe sämtliche Aufnahmen und sämtliche Negative ohne dieses Bad hergestellt. Wohl aber empfiehlt sich gerade bei diesen Platten ein sehr gutes vorheriges Wässern der Platten, um damit dem Entwickler leichteren Zugang und vor allem gleichmässigere Wirkung zu sichern. Hat man die Platten dann entwickelt, so werden sie wie alle anderen Bilder einfach in das Fixirnatron gebracht, das überflüssige Silber ausgewaschen, mindestens zwei Stunden gewässert und nun getrocknet. Da alle solche Platten, speziell dort, wo fremde Körper vorhanden sind, einen gewissen Wert haben und auch, was bei ärztlichen Zwecken von Vorteil ist, unter Umständen als Beleg dienen, ist es nötig, dieselben möglichst sorgfältig aufzubewahren; dies geschieht dadurch, dass man sie mit einem Negativlack vor Schimmelbildung etc. und sonstigen Verletzungen schützt.

Was schliesslich noch die Herstellung des Positivs selbst anbetrifft, so ist hierüber etwas weiteres aus dem Grunde nicht zu bemerken, weil hier Unterschiede zu dem gewöhnlichen photographischen Verfahren nicht bestehen. Alle diese Verfahren dürfen aber als so bekannt vorausgesetzt werden, dass an dieser Stelle der Hinweis vollkommen genügen muss.

Zum Schluss möchte ich mir noch erlauben, eine Anzahl von Litteraturangaben zu machen, welche für den Arzt, Chemiker oder auch Laien, welche sich mit Röntgenaufnahmen beschäftigen, aus dem Grunde von Wert sein werden, weil sie zusammenfassend

diejenige Litteratur anführen, welche für theoretische und praktische Zwecke in dieser Richtung von Interesse und als Grundlage vonnöten sind.

IV. Litteratur.

1. Röntgenentdeckung von K. F. Jordan (genügt theoret. Zwecken), Heft 4 der Fragen des öffentl. Lebens, Kritikverlag, Berlin SW. 46. Preis 0,50 Mk.

2. Die Röntgenschen X-Strahlen von E. Wunschmann.

3. Röntgen X-Strahlen von Hugo Müller.

Zusammenfassende Abhandlungen speziell für die späteren Fortschritte:

4. Die med.-chir. Bedeutung der Röntgenstrahlen von K. F. Jordan. Pharm. Ztg. 1896, Nr. 15.

5. Der neueste Stand der Röntgenforschung von demselben. Pharm. Ztg. 1896, Nr. 59.

6. Physikalische Rückblicke auf das Jahr 1896 von demselben. Pharm. Ztg. 1896 Nr. 24 und 26.

7. Photographie mittelst Röntgenschen Strahlen von Prof. Dr. I. M. Eder und E. Valenta. (22 Mk. Prachtwerk.)

8. Röntgensche X-Strahlen und die Sellesche Farbenphotographie von Franz Siebentanz (0,60 Mk.)

Weitere Abhandlungen über die Röntgenstrahlen und ihre pharmacognostische Anwendung:

9. Durchlässigkeit von Pflanzenteilen für Röntgenstrahlen Pharm. Centralhalle 1897, Nr. 19, S. 312.

10. Beiträge zu Röntgen-Strahlen. Chemiker-Zeitung Nr. 43, 1897.

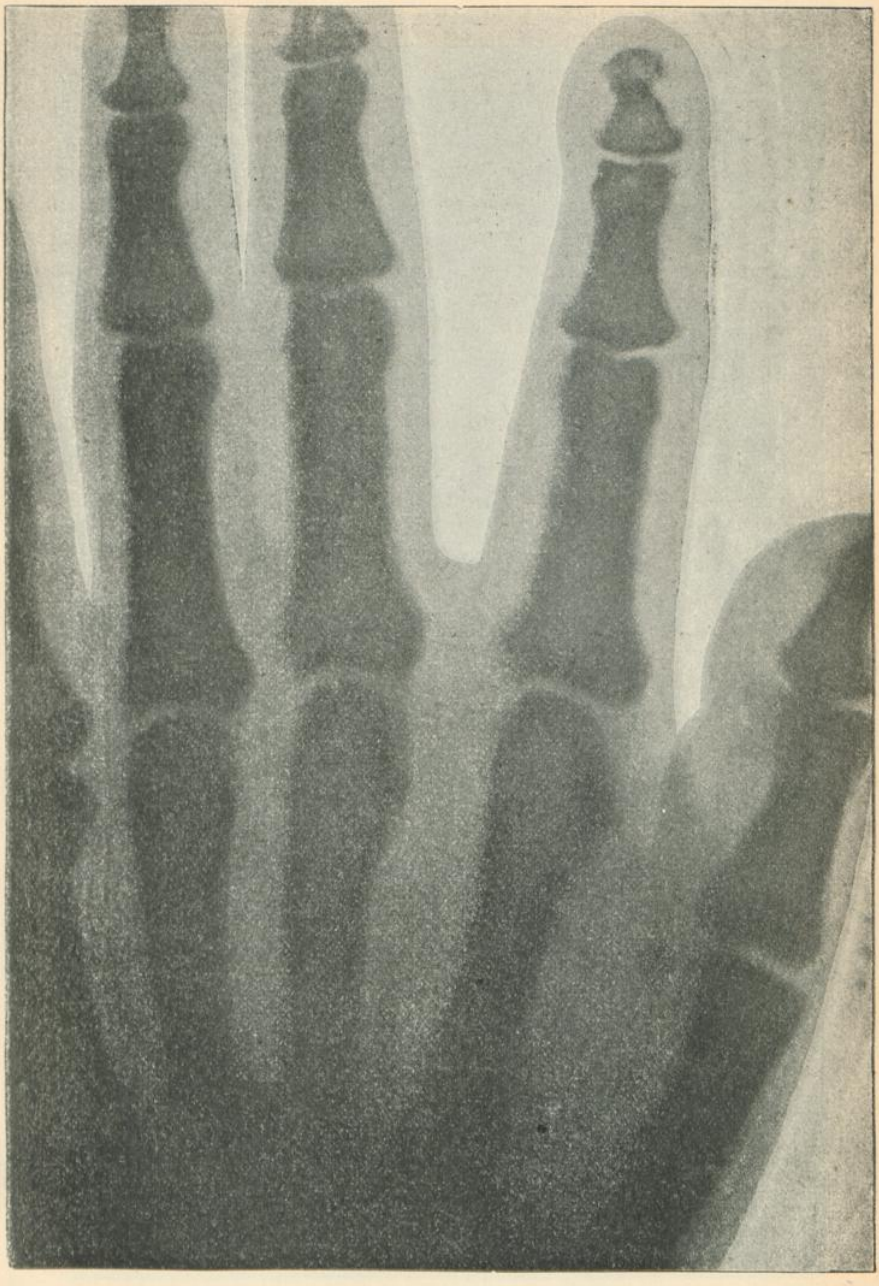
11. Kanalstrahlen. Südd. Apoth.-Ztg. 1897, Nr. 43.

12. Nachweis von verfälschtem Safran durch Röntgenstrahlen. Annales de Pharmacie 1896 (Louvain, Dr. Ranwez).

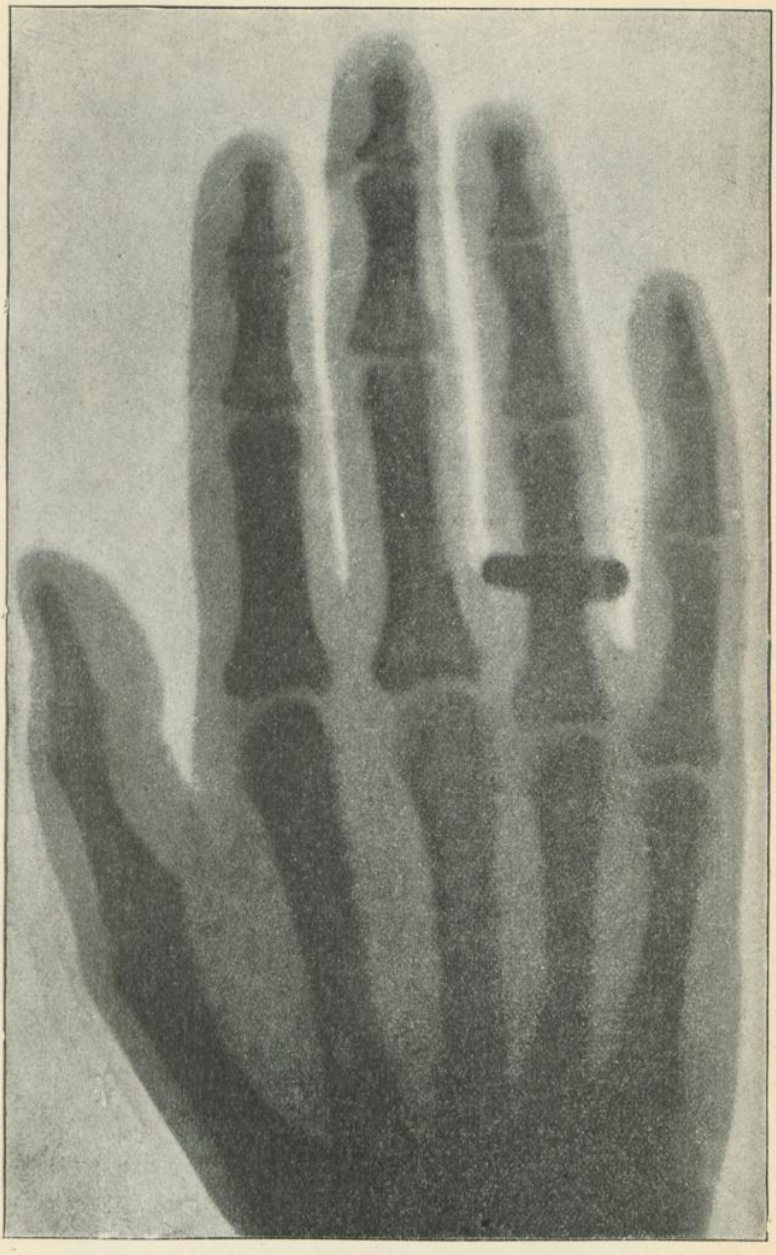
Endlich erlaube ich mir noch, auf nachstehende Abbildungen zu verweisen, die alle jene Aufnahmen darstellen, die als die interessantesten aus der grossen Zahl von Röntgenuntersuchungen ausgewählt wurden. Unser Röntgenlaboratorium hatte sich im Laufe des Jahres eines grossen Zuspruchs von seiten der Herren Ärzte zu erfreuen, so dass ein immerhin zahlreiches und nicht uninteressantes Material gesammelt werden konnte. Alle Röntgenaufnahmen habe ich unter Mithilfe meines Bruders und kaufmännischen Leiters der Firma des Herrn Hans Dieterich ausgeführt.

V. Reproduktion interessanter Aufnahmen.

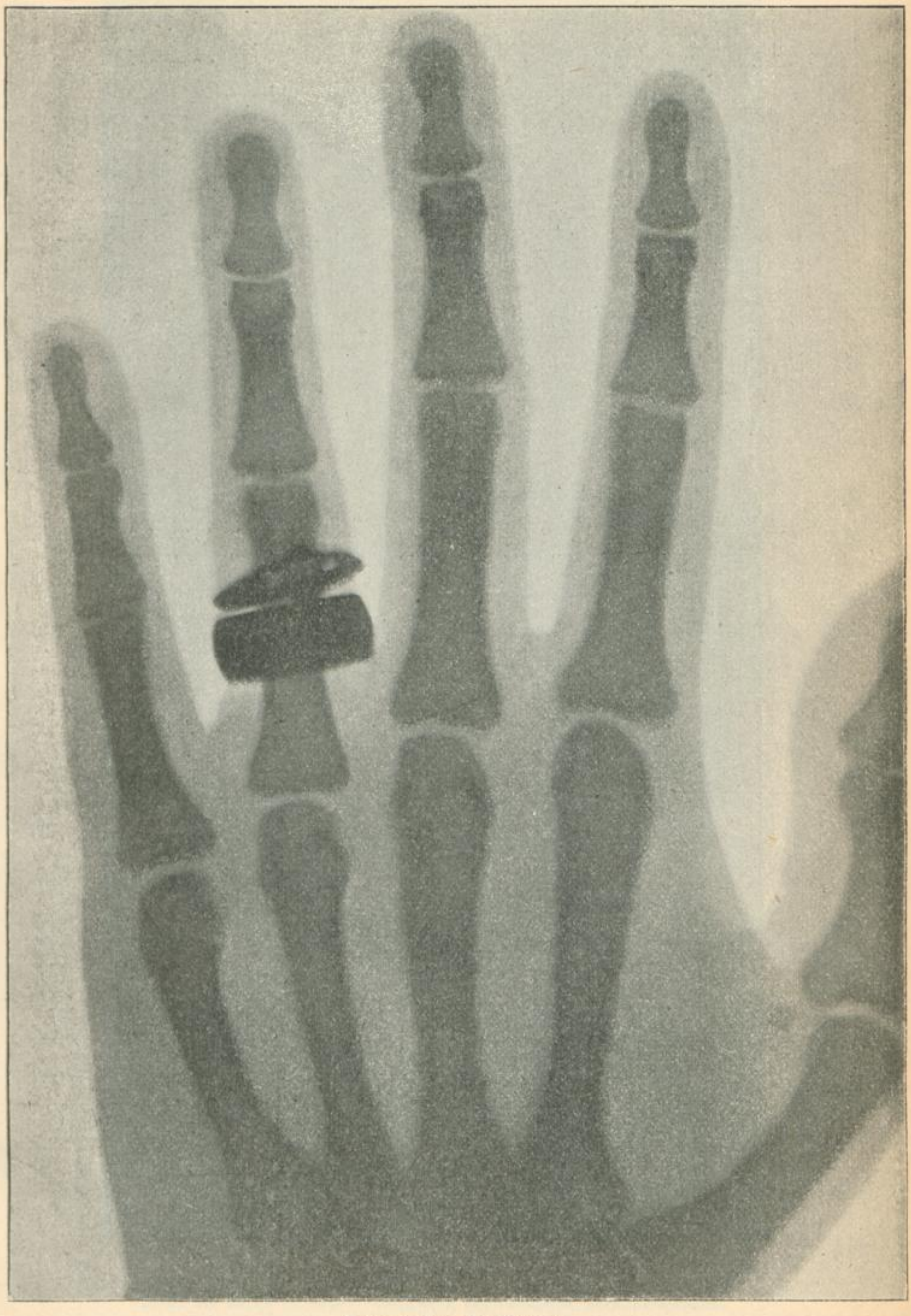
(Die betreffenden Stellen, welche bemerkenswert sind, wurden durch ..... gekennzeichnet und eingeschlossen.)



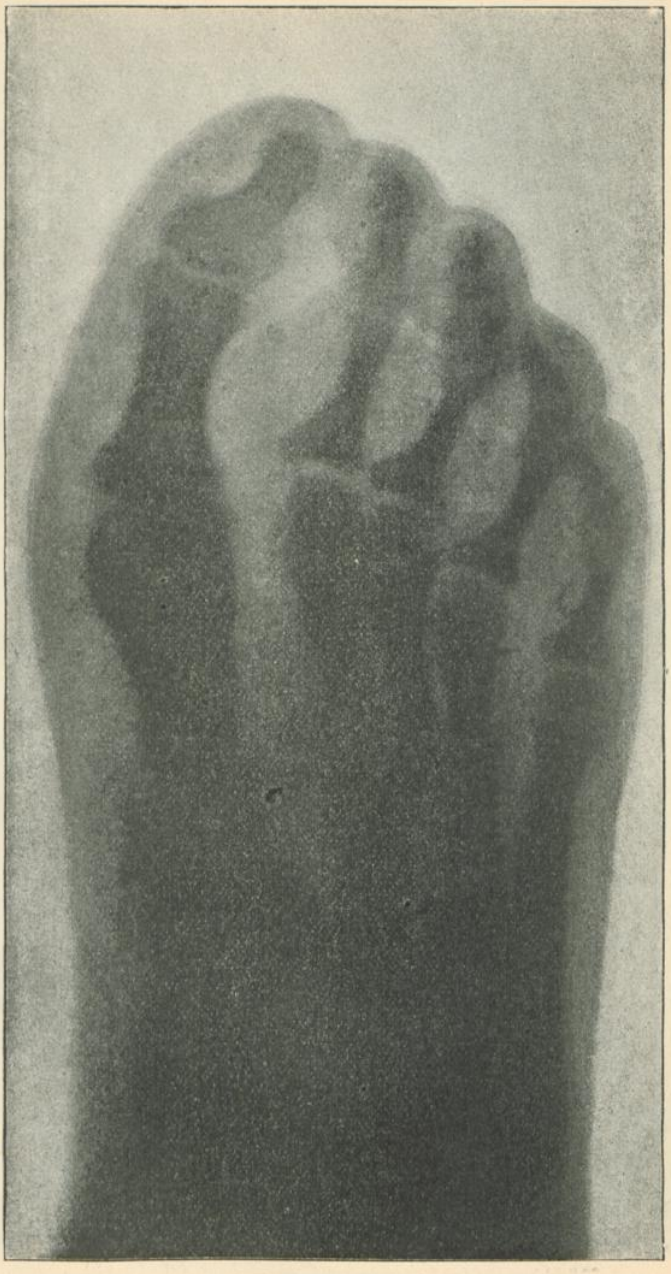
Männerhand: Der Zeigefinger ist gequetscht.



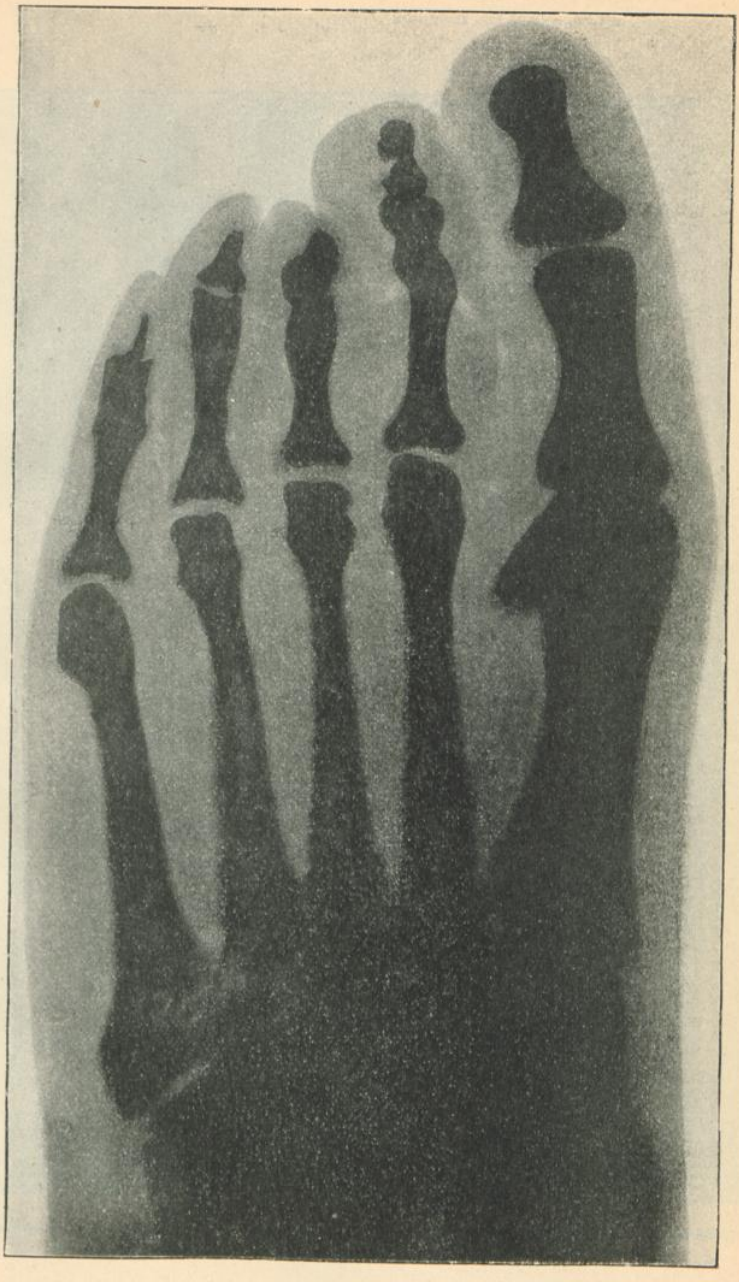
Damenhand: Normal.



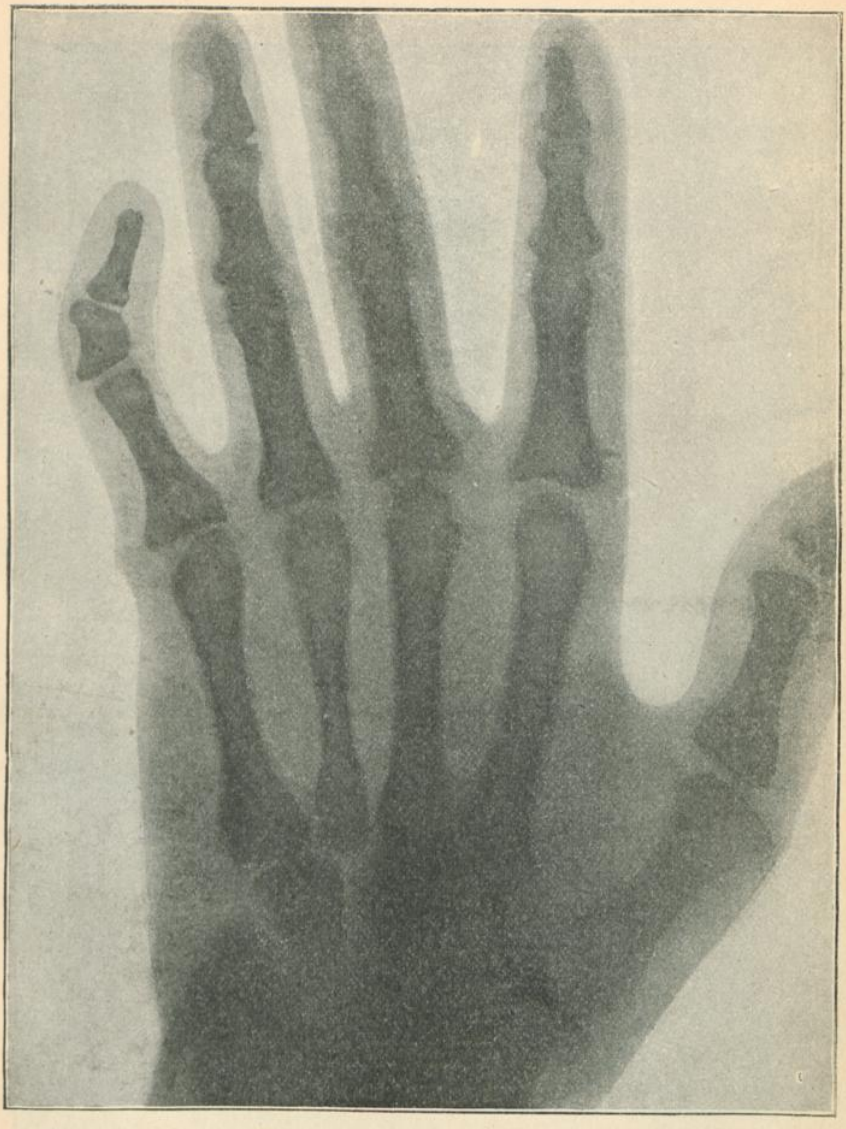
Damenhand: Normal.



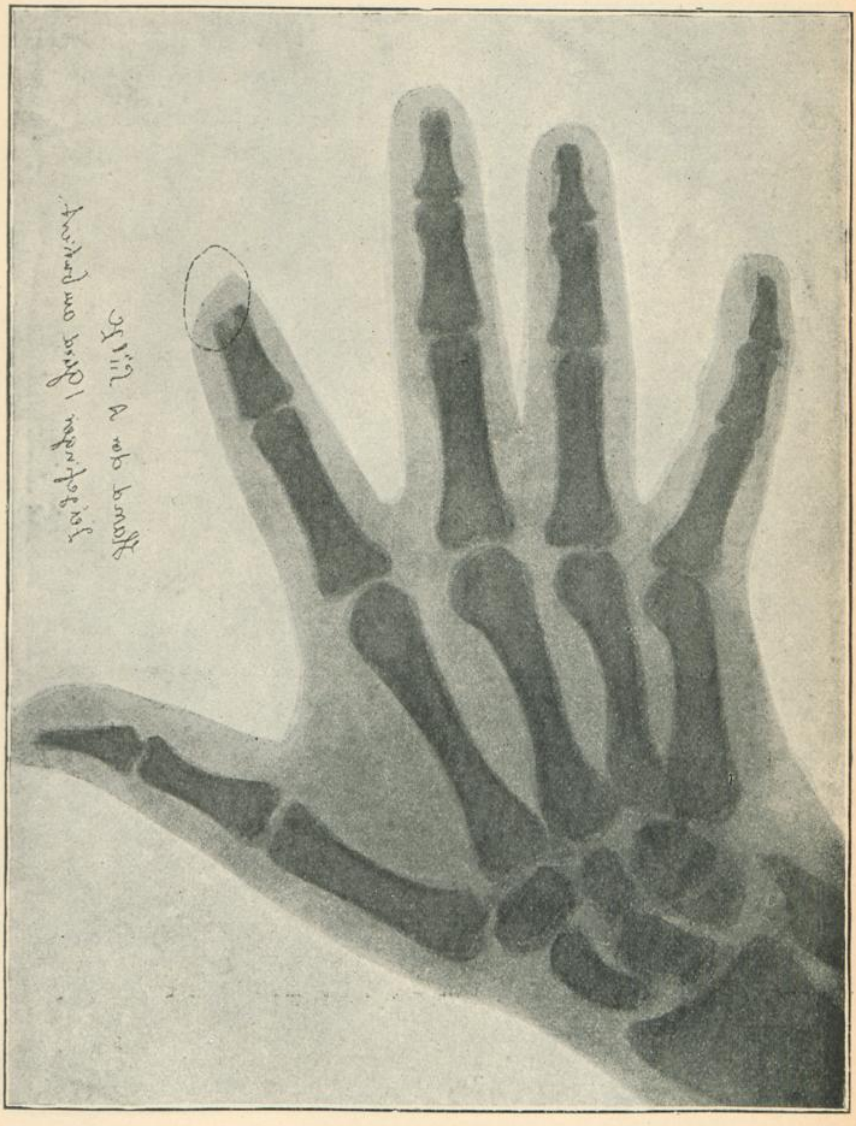
Damenfuss:
Zeigt die durch zu enges Schuhwerk entstandenen Verkrümmungen.



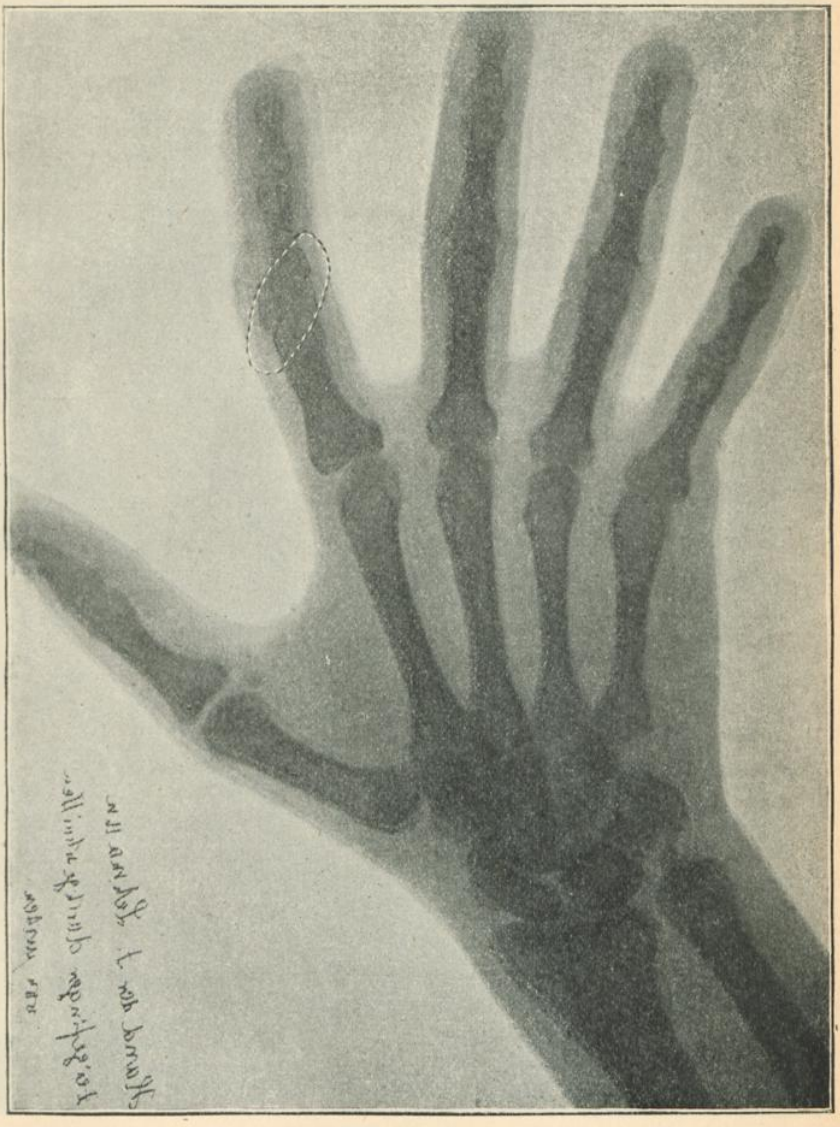
Damenfuss:
Uberbein, anormale Zehenspitzen, durch zu enges Schuhwerk verkrümmte Knochen.



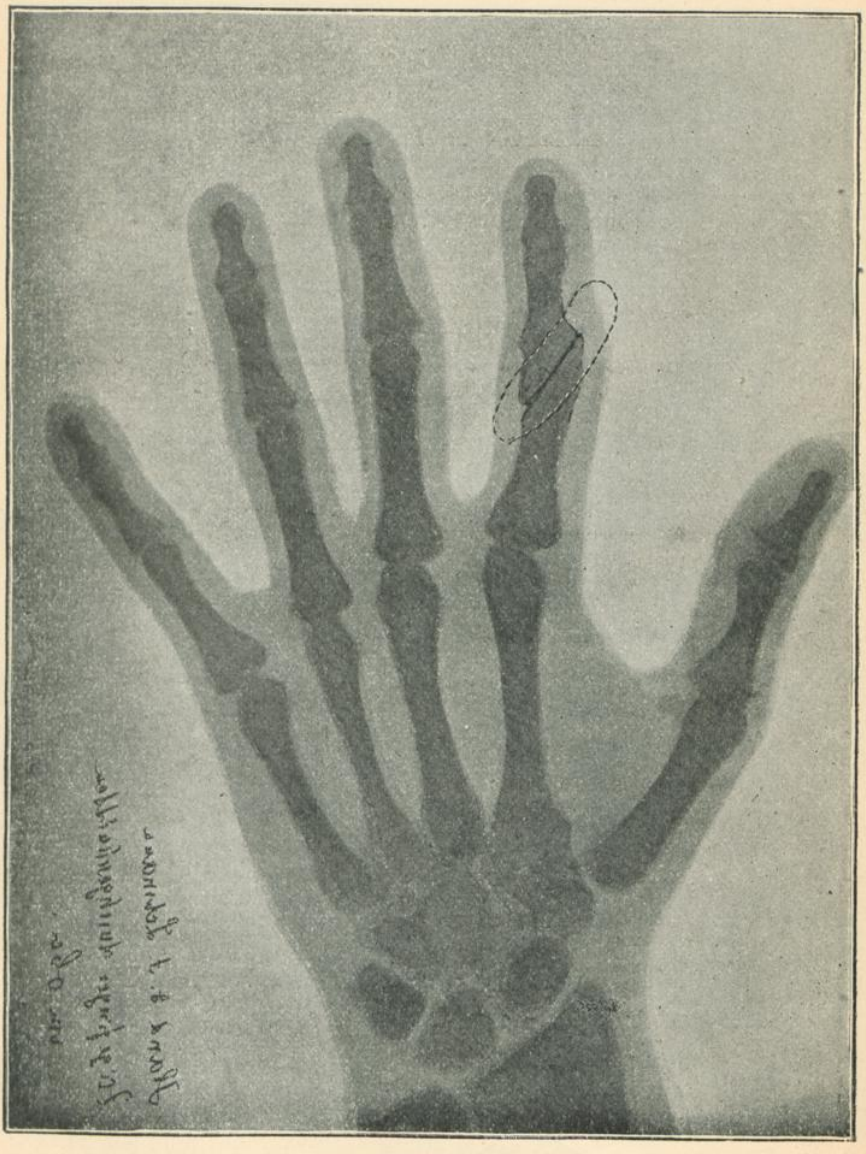
Kleiner Finger krumm; Handknochen durch stattgehabte Verletzung etwas verschoben; besonders am Goldfinger.



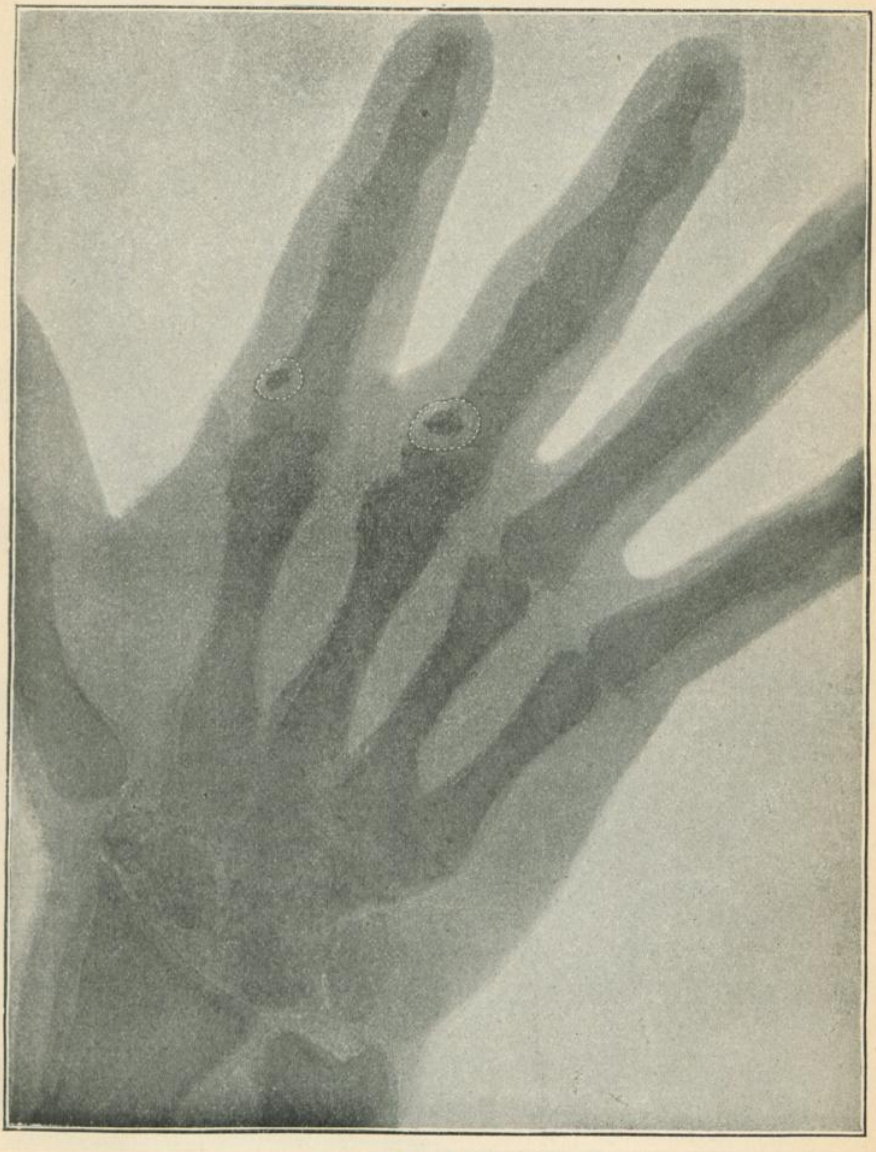
Frauenhand:
Fehlt ein Glied am Zeigefinger; dasselbe ist durch ein grosses Schneidemesser verloren gegangen.



Frauenhand:
Zeigefinger, mit einem Messer fast gänzlich durchgeschnitten, Knochenverletzung deutlich zu sehen.

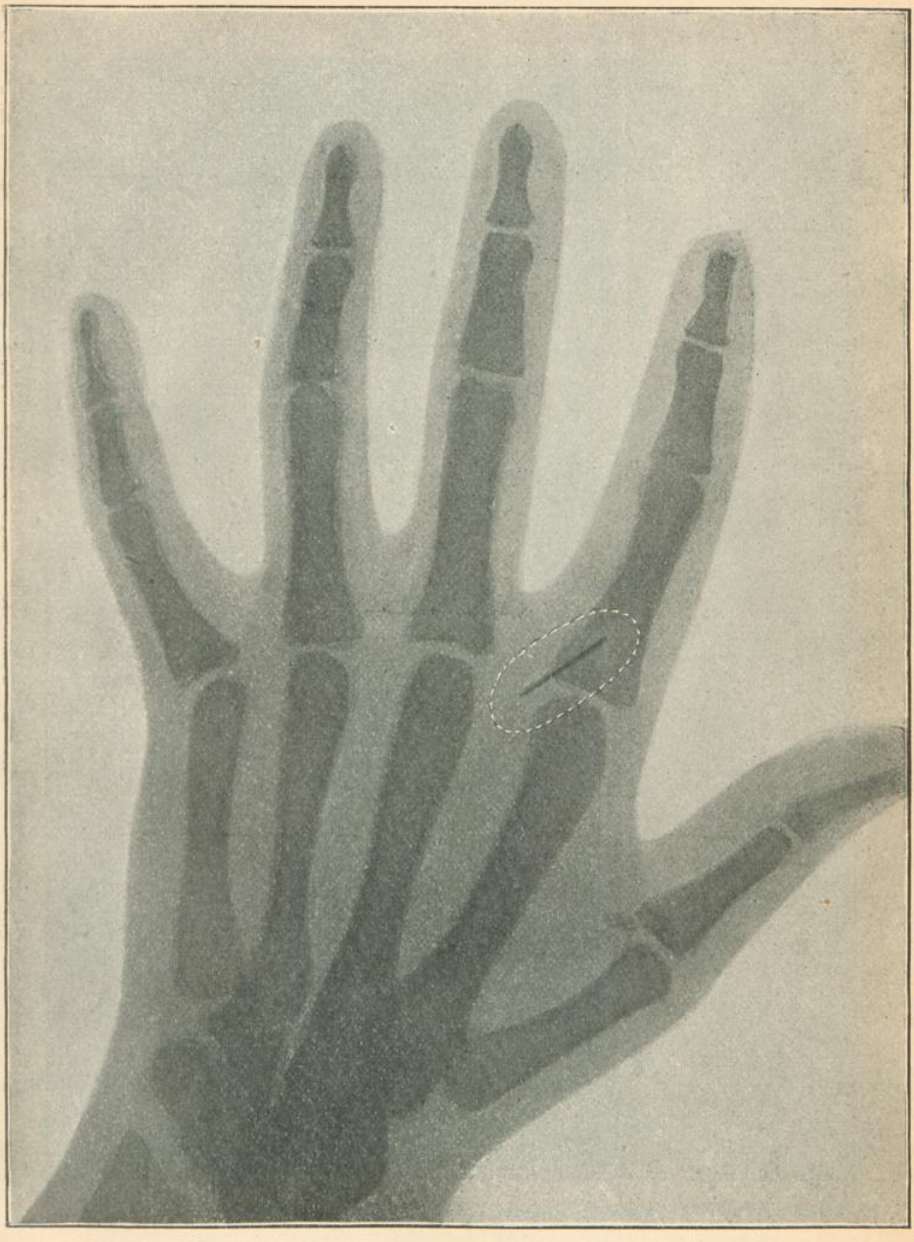


Frauenhand:
Dasselbe, wie voriges Bild, nur von der anderen Seite.

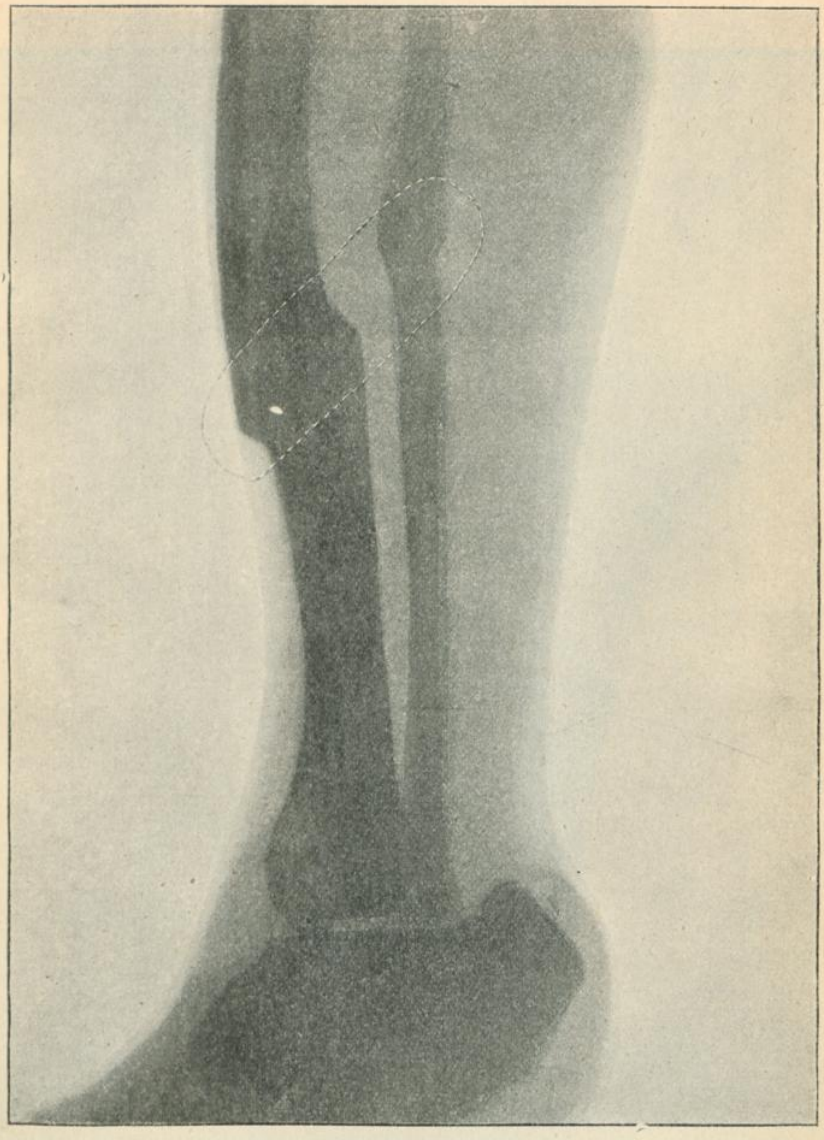


Männerhand

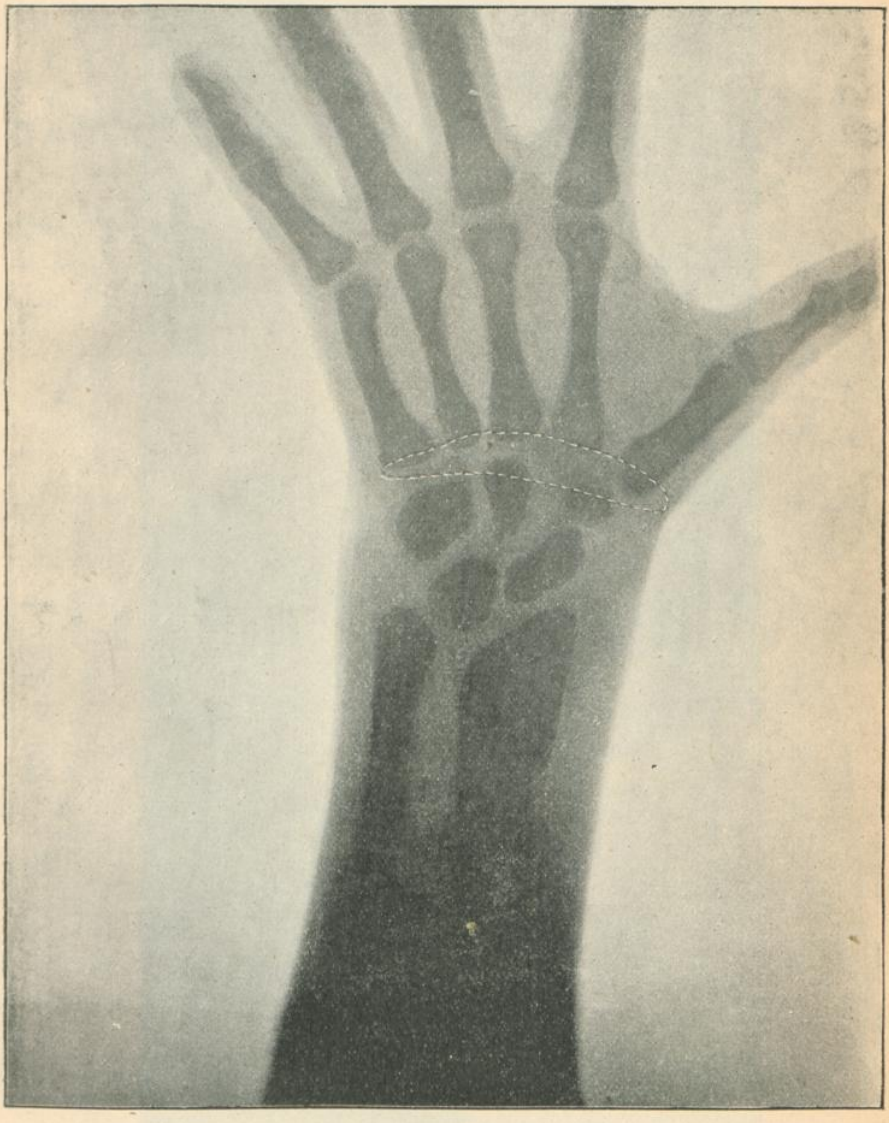
2 Eisensplitter in der Hand; nach dieser Photographie wurde die Operation erfolgreich ausgeführt.



Frauenhand:
Nadel in derselben; nach dieser Photographie wurde die Operation erfolgreich ausgeführt.

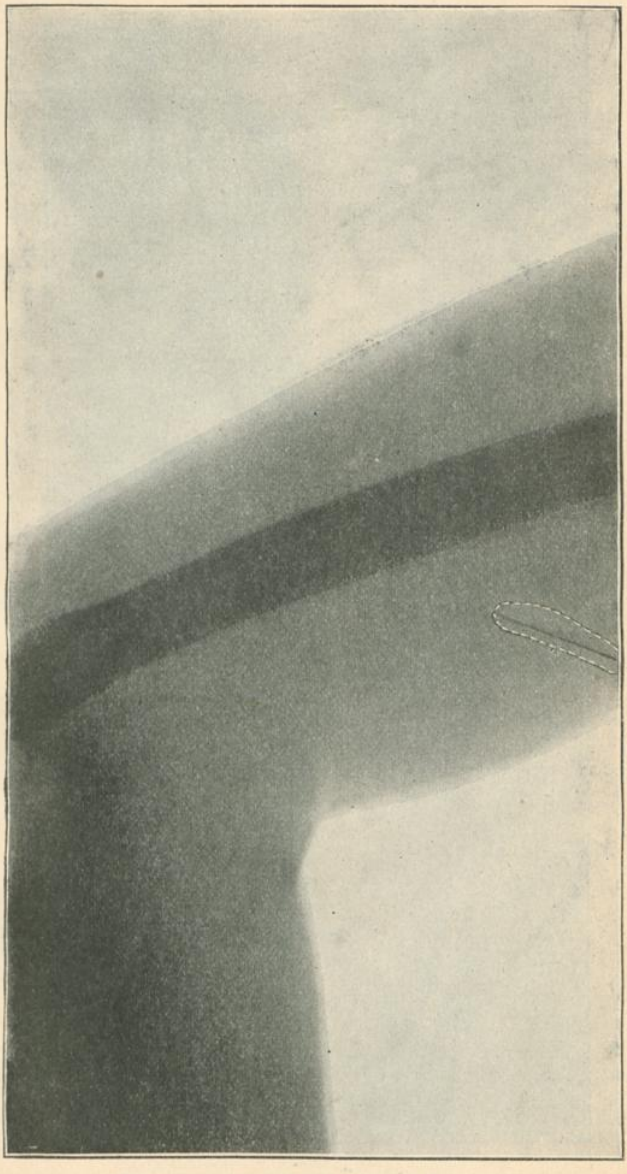


Männerbein: Doppelt gebrochen und geheilt.

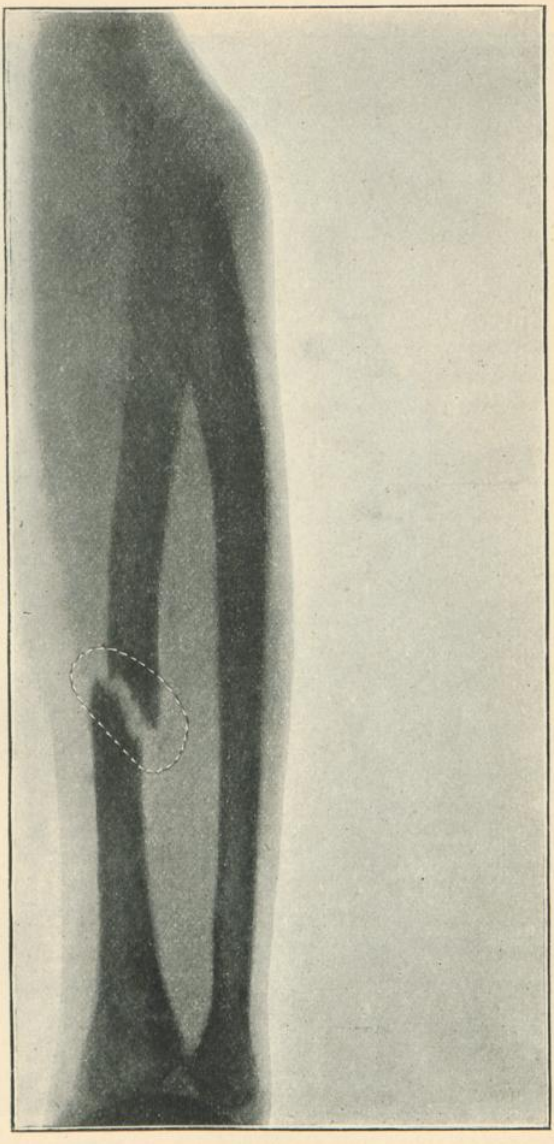


Männerhand:

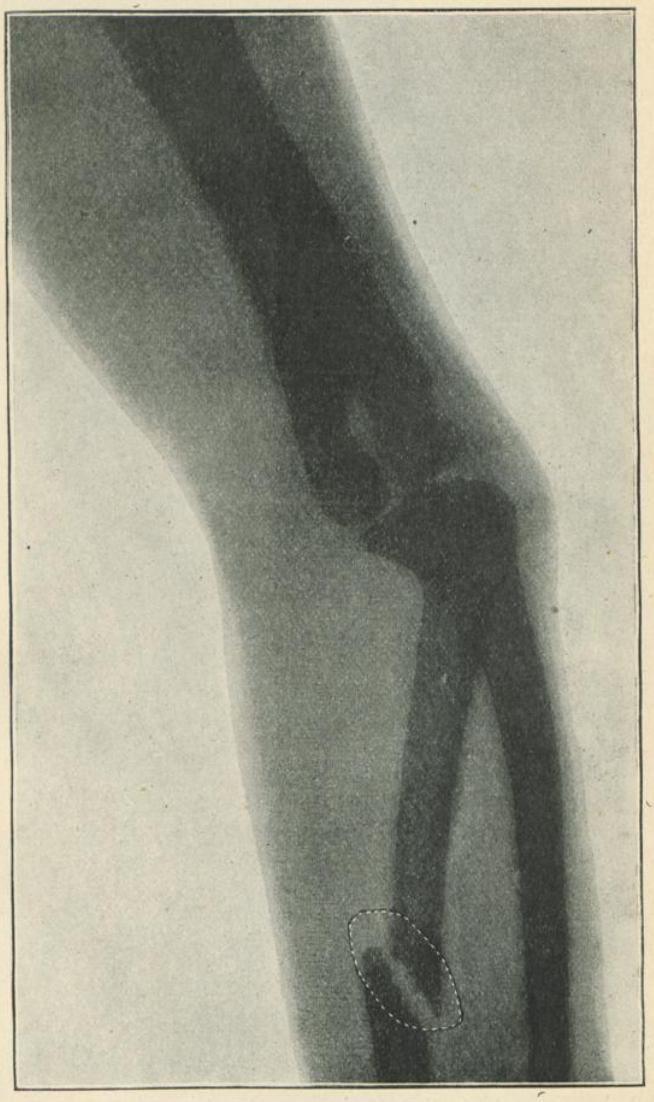
An der markierten Stelle gebrochen und geheilt, Knochen etwas verschoben.



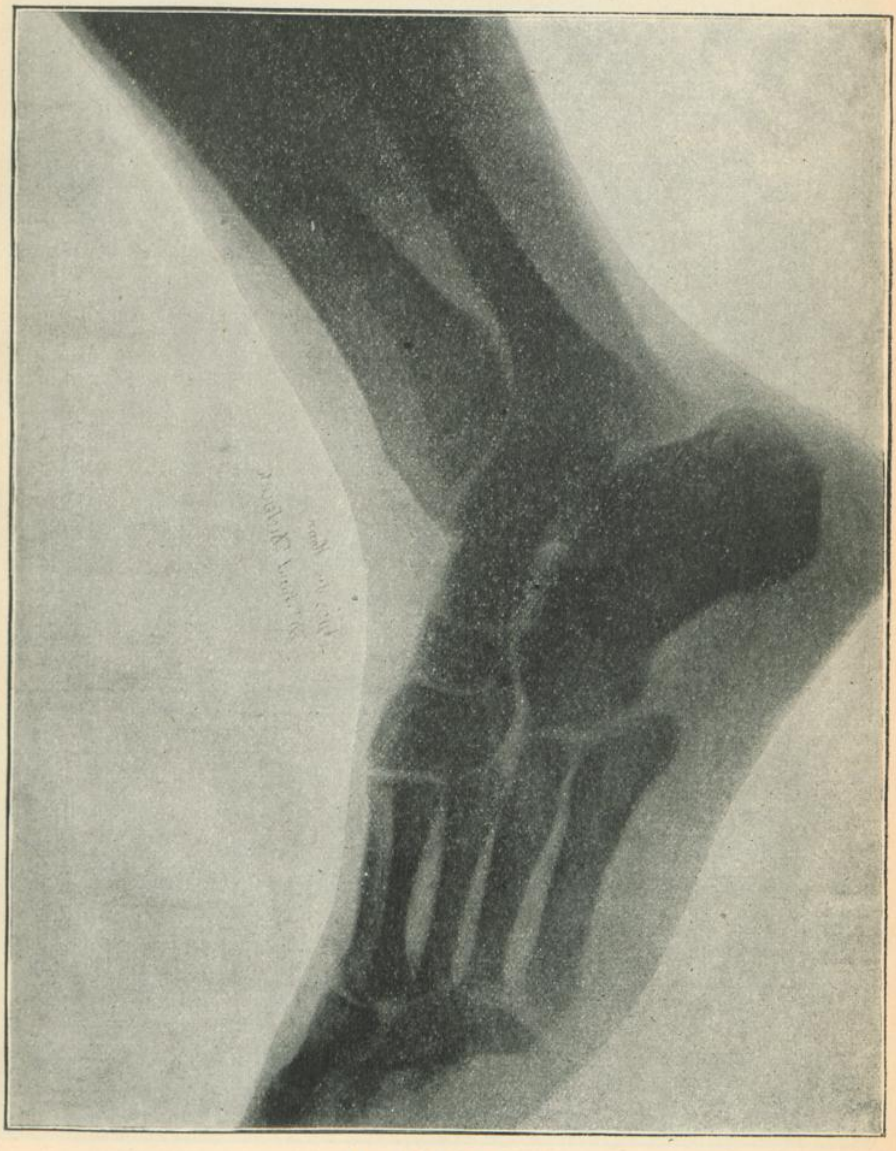
Männerarm: Nadel im Muskelfleisch.



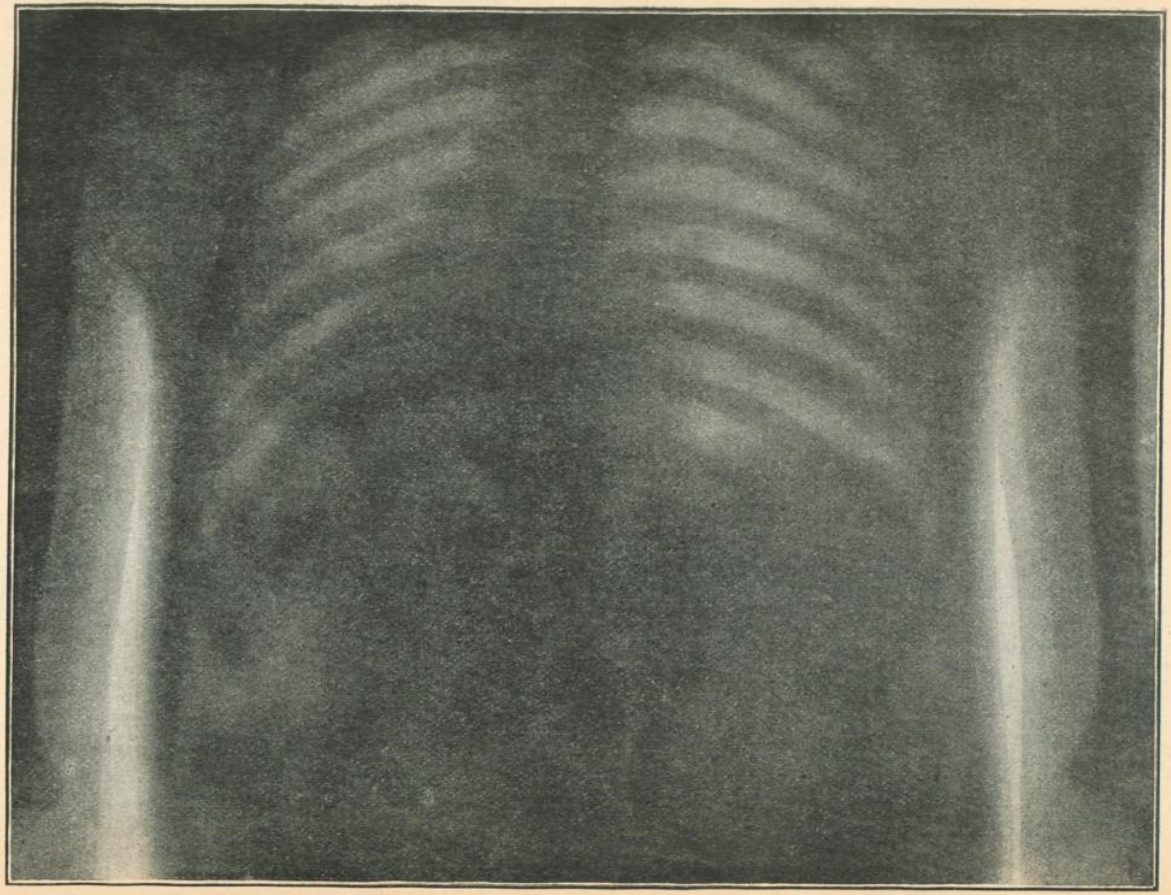
Männerarm: Schlecht geheilter Armbruch.



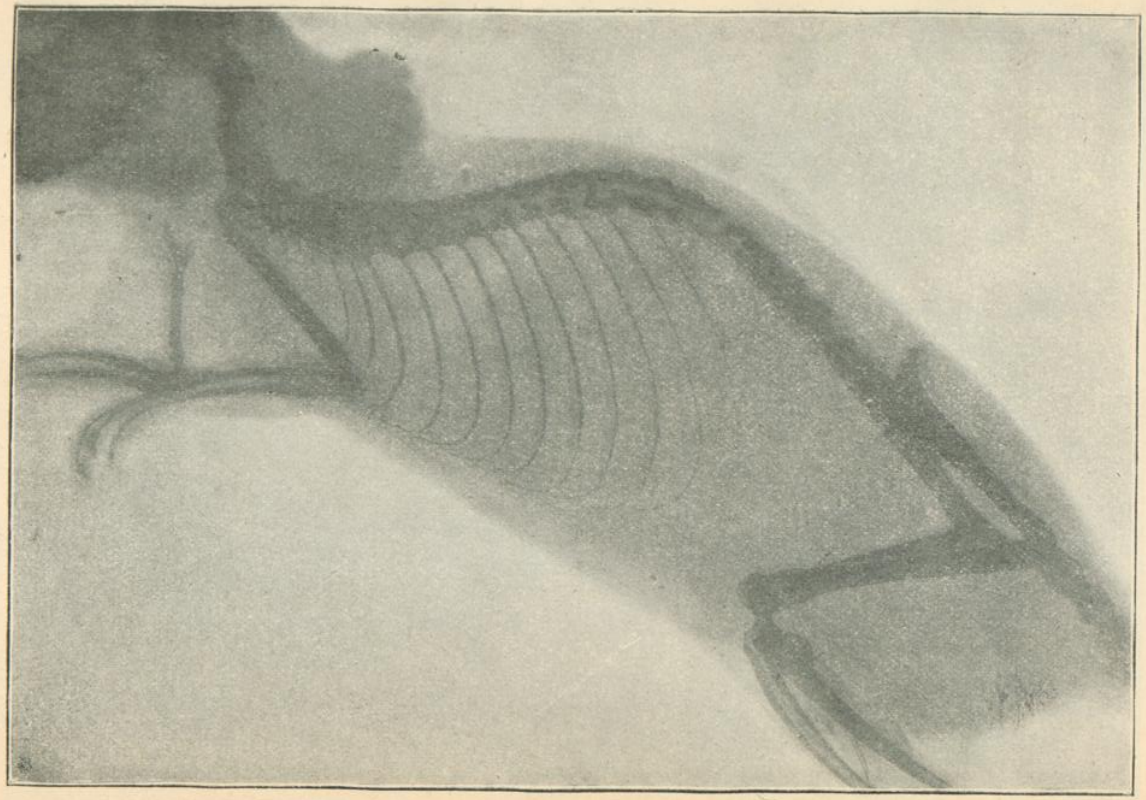
Männerarm: Schlecht geheilter Armbruch.



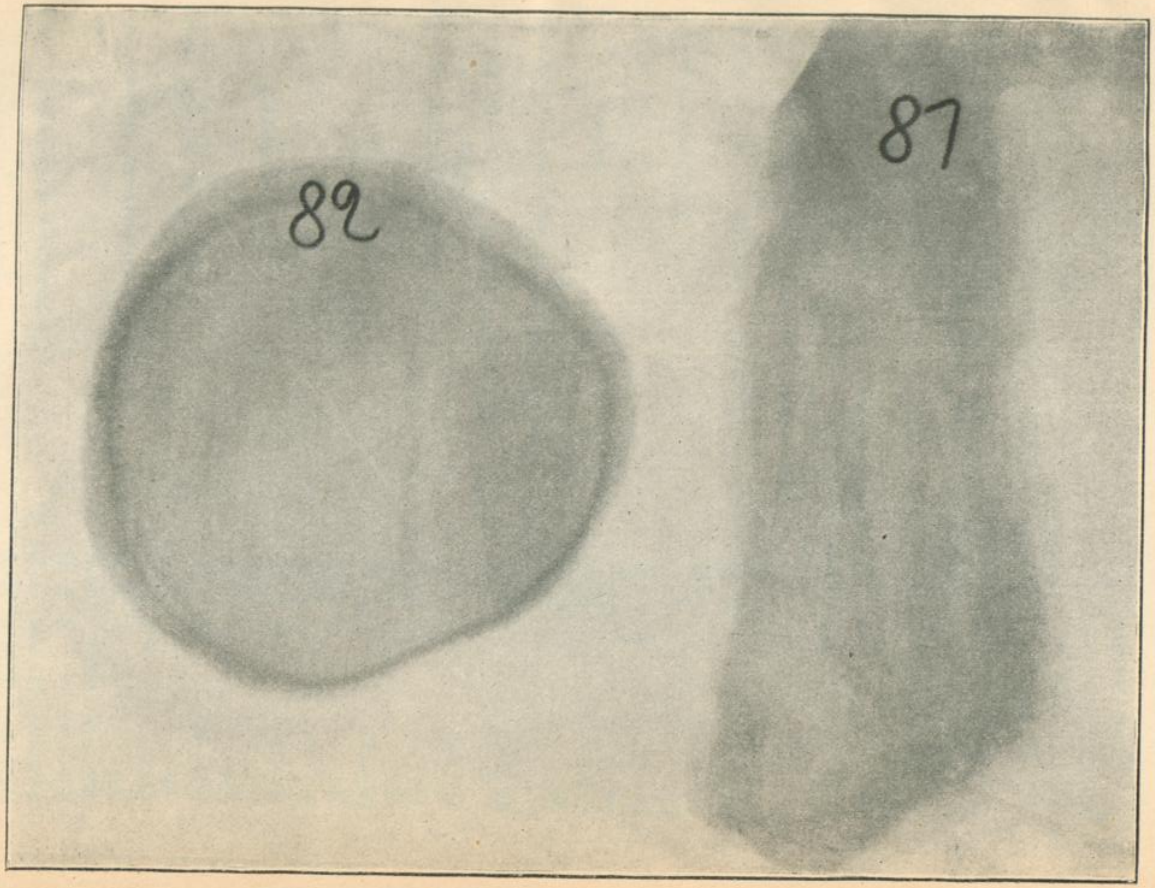
Männerfuss: Normal.



Brustkorb einer Frau, links als schwarzer Schatten das Herz.



Eine Ratte.



Pharmazeutische Hölzer: Lignum Santalinum album et rubrum.

Inhalts-Verzeichnis.

Abkürzungen: **A.-R.** = **Analysen-Resultate.**
M. u. A. = **Methoden und Anforderungen.**
kr. B. = **kritische Besprechungen.**
O.-A. = **Original-Arbeit.**

		Seite
Aceta	A.-R.	239
„	M. u. A.	365—366
Acetum aromaticum	A.-R.	239
„ „	M. u. A.	365
„ Digitalis	M. u. A.	365
„ Scillae	A.-R.	239
„ „	M. u. A.	366
Acetylprodukte, Über — und Acetylzahlen einiger Harze	O.-A.	39— 45
Acetylzahlen, Über Acetylprodukte und — einiger Harze	O.-A.	39— 45
Acidum oleïnicum crudum album	O.-A.	131
„ „ „ „	A.-R.	174
„ „ „ „	M. u. A.	334—335
„ „ „ flavum	O.-A.	130
„ „ „ „	A.-R. u. kr. B.	175—176
„ „ „ „	M. u. A.	334—335
„ stearinicum „	O.-A.	131
„ „ „	A.-R.	159
„ „ „	M. u. A.	330—331
Adeps lanae N. W. K.	A.-R.	160
„ „ „	M. u. A.	340
„ suillus amerikanisch	O.-A.	127
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	151—153
„ „ „	M. u. A.	331—332
„ „ selbst ausgelassen	O.-A.	126—127. 138—144
„ „ „ „	A.-R. u. kr. B.	145—150
„ „ „ „	M. u. A.	331—332
Albumen Ovi siccum	O.-A.	11— 27
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	27— 29
„ „ „	M. u. A.	306—307

		Seite
Alexendriner Sennesblätter	A.-R.	212
„ „	M. u. A.	353
Allgemeine, Resumé und — Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze	O.-A.	105—111
Aloë	A.-R. u. kr. B.	30— 31
„	M. u. A.	308
Aluminiumacetatlösung	A.-R. u. kr. B.	257
„	M. u. A.	378
Amerikanisch, Adeps suillus —	O.-A.	127
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	151—153
„ „ „	M. u. A.	331—332
Ammoniacum	M. u. A.	321—322
Ammoniakgummi	M. u. A.	321—322
Apparate, Röntgen —	O.-A.	396—403
Aqua Amygdalarum amararum	kr. B.	240
Arabischer Gummi	A.-R.	177
„ „	M. u. A.	341
Aromatischer Essig	A.-R.	239
„ „	M. u. A.	365
Asa foetida	M. u. A.	322—323
Aufnahmen, Photographische Röntgen —	O.-A.	403—405
„ , Reproduktionen interessanter —	O.-A.	409—448
Ausschmelzen; Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem —	O.-A.	138—144
Balsame	O.-A.	46— 74
„	A.-R. u. kr. B.	75
„	M. u. A.	309—312
Balsamum Copaïvae Maracaïbo	O.-A.	46 55
„ „ „	M. u. A.	309—310
„ „ Para	O.-A.	56— 62
„ „ „	M. u. A.	309—310
Balsamum Peruvianum	O.-A.	63— 73
„ „	A.-R. u. kr. B.	75
„ „	M. u. A.	310—311
„ tolutanum	M. u. A.	312
Beiträge zur Charakteristik seltener Harze	O.-A.	32— 38
„ zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden (Über Maracaïbo-Copaivabalsam)	O.-A.	46— 55
„ zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden (Über Para-Copaivabalsam)	O.-A.	56— 62
„ zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden (Über Sumatra-Benzoë)	O.-A.	76— 86
„ zur Verbesserung der Harzuntersuchungsmethoden (Über Siam-Benzoë)	O.-A.	87— 93

Seite

Belladonna-Wurzel . . . . . A.-R. . . . 215. 217
" " . . . . . M. u. A. 358
Benzoë Padang . . . . . M. u. A. . . 312—314
" Palembang . . . . . M. u. A. . . 312—314
" Penang . . . . . M. u. A. . . 312—314
" Siam . . . . . O.-A. . . . 87— 93
" " . . . . . M. u. A. . . 312—314
" Sumatra . . . . . O.-A. . . . 76— 86
" " . . . . . M. u. A. . . 312—314
Bienenwachse . . . . . O.-A. . . . 218—230
" . . . . . A.-R. u. kr. B. 231—235
" . . . . . M. u. A. . . 362—364
Bisabol-Myrrha . . . . . O.-A. . . . 103-104
" " . . . . . M. u. A. 326
Bitterkleeblätter . . . . . M. u. A. 353
Bittermandelwasser . . . . . kr. B. 240
Blätter und Kräuter . . . . . A.-R. 212
" " " . . . . . M. u. A. 353—354. 356
Bleiglätte . . . . . A.-R. 113
" . . . . . M. u. A. 327
Bleiverbindungen . . . . . A.-R. . . . 112—113
" . . . . . M. u. A. 327
Bleiweiss . . . . . A.-R. 112
" . . . . . M. u. A. 327
Blüten . . . . . M. u. A. 354
Brechwurzel . . . . . A.-R. u. kr. B. 215. 217
" . . . . . M. u. A. 359

Cacaobutter . . . . . O.-A. 128
" . . . . . A.-R. u. kr. B. 163—165
" . . . . . M. u. A. . . 336—337
Cascara Sagrada-Rinde . . . . . A.-R. 214
" " " . . . . . M. u. A. 356
Catechu Gambir . . . . . O.-A. . . . 114—121
" " . . . . . M. u. A. 328
" Pegu . . . . . M. u. A. . . 328—329
" -Rot, Über Gambir-Fluorescin u. Gambir — O.-A. . . . 114—121
Cera alba . . . . . M. u. A. 364
" flava . . . . . O.-A. . . . 218—230
" " . . . . . A.-R. u. kr. B. 231—235
" " . . . . . M. u. A. . . 362-363
" japonica . . . . . A.-R. 236
" " . . . . . M. u. A. 364
Ceresin . . . . . A.-R. 205
" . . . . . M. u. A. 348
Ceresinum flavum . . . . . A.-R. 205
" " . . . . . M. u. A. 348

		Seite
Cerussa	A.-R.	112
„	M. u. A.	327
Charta exploratoria	M. u. A.	367
„ sinapisata, feines Mehl	A.-R.	242
„ „ „ „	M. u. A.	367—368
„ „ grobes „	A.-R.	241
„ „ „ „	M. u. A.	367—368
Chinarinde	M. u. A.	357
Colia piscium	A.-R. u. kr. B.	122—123
„ „	M. u. A.	329
Colophonium	O.-A.	41
„	A.-R.	96
„	M. u. A.	314—315
Copaïvabalsam, Maracaïbo — D. A. III	O.-A.	46—55
„ „ „	O.-A.	73—74
„ „ „	M. u. A.	309—310
„ Para	O.-A.	56—62
„ „	M. u. A.	309—310
Copaïvabalsam, Die rationelle Prüfung des —	O.-A.	73—74
Copal, Zansibar —	O.-A.	43
„ „	O.-A.	94—95
„ „	M. u. A.	315
Cortex Cascarae Sagradae	A.-R.	214
„ „ „	M. u. A.	356
„ Cascarillae	A.-R.	214
„ „	M. u. A.	356—357
„ Chinae	M. u. A.	357
„ Condurango	A.-R.	214
„ „	M. u. A.	357
Dammar, Resina —	O.-A.	43
„	A.-R. u. kr. B.	97
„	M. u. A.	315
Dammarharz	O.-A.	43
„	A.-R. u. kr. B.	97
„	M. u. A.	315
Die rationelle Prüfung des Peru- und Copaïvabalsams	O.-A.	69—74
Doppeltkohlensaures Natron	A.-R.	180
„ „	M. u. A.	344
Drachenblut, Palmen —	O.-A.	42
„ „	M. u. A.	316—317
„ Sokotra —	O.-A.	42
„ „	M. u. A.	317
„ Sumatra —	O.-A.	42
„ „	M. u. A.	316—317
Durchleuchtung mittelst Röntgenstrahlen	O.-A.	403—405

		Seite
Einfache und zusammengesetzte Opiumtinktur	M. u. A.	389
Eingedickte Pflanzensäfte	A.-R.	279
„ „	M. u. A.	387—388
Eisenalbuminat	M. u. A.	375
Eisenalbuminat mit Natriumcitrat	M. u. A.	375
Eisenalbuminatliquor D. A. III	A.-R.	258
„ „	M. u. A.	380
„ klar süss	A.-R.	258
„ „ „	M. u. A.	380
„ trübe süss	A.-R.	259
„ „ „	M. u. A.	380
„ „ unversüsst	M. u. A.	380
Eisenextrakt	M. u A.	372
Eisenjodür-Sirup, 10 fach	A.-R.	278
Eisen-Manganpeptonat	M. u. A.	376
Eisen-Manganpeptonat-Liquor, unversüsst	A.-R.	260
„ „ „ „	M. u. A.	381
„ „ „ versüsst	A.-R.	261—264
„ „ „ „	M. u. A.	381
Eisenmangansaccharat	M. u. A.	377
Eisen-Mangansaccharat-Liquor	A.-R.	265—267
„ „ „	M. u. A.	381 382
Eisenpeptonat	M. u. A.	375
Eisenpeptonatliquor, unversüsst	A.-R.	259
„ „ „	M. u. A.	381
„ „ versüsst	A.-R.	259
„ „ „	M. u. A.	381
Eisenpräparate	A.-R.	252—253
„	M. u A	375—377
Eisensaccharat	M. u. A.	376
Eisensubacetat	M. u. A.	379
Eisentinktur, zusammengesetzte —	A.-R.	260
„ „	M. u. A.	382
Eisen- und Eisen-Mangan-Liquores	A.-R.	258—268
„ „ „ „ „	M. u. A.	379—382
Eiweiss	O.-A.	11— 27
„	A.-R.	27— 29
„	M. u. A.	306—307
Emplastra	A.-R.	243
„	M. u. A.	368
Entwicklung von Röntgen-Aufnahmen	O.-A.	405—406
Enzianwurzel	A.-R.	215—216
„	M. u. A.	359
Erfahrungen, Prakt., — a. d. Röntgen-Laborat.	O.-A.	395—408
Essig, aromatischer	A.-R.	239
„ „	M. u. A.	365
„ Fingerhut- —	M. u. A.	365

		Seite
Essig, Meerzwiebel- —	A.-R.	239
„ „	M u. A.	366
Essige	A.-R.	239
„	M. u. A.	365—366
Essigsaure Thonerdelösung	A.-R. u. kr. B.	257
„ „	M. u. A.	378
Extracta fluida	A.-R. u. kr. B.	244—245
„ „	M. u. A.	368—370
„ sicca	A.-R. u. kr. B.	246—251
„ „	M. u. A.	371—374
„ spissa	A.-R. u. kr. B.	246—251
„ „	M. u. A.	371—374
Extrakte, dicke	A.-R. u. kr. B.	246—251
„ „	M. u. A.	371—374
„ flüssige	A.-R. u. kr. B.	244—245
„ „	M u. A.	368—370
„ trockene	A.-R. u. kr. B.	246—251
„ „	M. u. A.	371—374
Extractum Aconiti	M. u. A.	371—371
„ Belladonnae	M. u. A.	371—372
„ Colae fluidum	O.-A.	193—202
„ „ „	M. u A.	369—370
„ Ferri pomatum	M. u. A.	372
„ Hyoscyami	M. u. A.	371—372
„ Malti	M. u. A.	373
„ Opii	M. u. A.	372
„ Strychni	M. u. A.	371—372
„ Tamarindorum	M. u. A.	374
Fenchel	M. u. A.	354—355
Ferrum	A.-R.	252—253
„	M. u. A.	375—377
Ferrum albuminatum solubile	M. u. A.	375
„ „ cum Natrio citrico	M. u. A.	375
„ oxyd. saccharatum	M. u. A.	376
„ peptonatum	M. u. A.	375
Festes Paraffin	M. u. A.	349
Ferro-Manganum	A.-R.	252—253
„ „	M. u. A.	375—377
Ferro-Manganum peptonatum	M. u. A.	376
„ „ saccharatum	M. u. A.	377
Fette und Fettsäuren	M. u. A.	330—333
Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren (Über kalte Verseifung von Fetten und Ölen)	O.-A.	124—133
Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren (Weiche Talgsorten in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten)	O.-A.	134—137

Seite

Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren (Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen) . . O.-A . . . 138—144
Fette und Öle nebst Fettsäuren und Ölsäuren . . A.-R. u. kr. B. 145—159
„ „ „ „ „ „ „ . M. u. A. . . 330—339
Fichtenharz, Rohes — . . . . . O.-A. 41
„ „ . . . . . A.-R. 98
„ „ . . . . . M. u. A. . . 318—319
Fingerhutessig . . . . . M. u. A. 365
Fliederbeeren . . . . . M u. A. 355
Flores Rosae . . . . . M. u. A. 354
Fluid-Extrakte . . . . . A -R. u. kr. B. 244—245
„ „ . . . . . M. u. A. . . 368—370
Flüssiges Pech . . . . . A.-R. 271
Folia Sennae Alexandrinae . . . . . A.-R. 212
„ „ „ . . . . . M. u. A. 353
„ Trifolii fibrini . . . . . M. u. A. 353
Fructus Juniperi . . . . . A.-R. 213
„ „ . . . . . M. u. A. 355
„ Foeniculi . . . . . M. u. A. . . 354—355
„ Rhamni catharticae . . . . . M. u. A. 355
„ Sambuci . . . . . M. u. A. 355
Früchte . . . . . A.-R. 213
„ . . . . . M. u. A. . . 354—355

Galbanumgummi . . . . . M. u. A. . . 323—324
Gambir-Catechu . . . . . O.-A. . . . 114—121
„ „ . . . . . M. u. A. 328
„ -Fluorescin und Catechu-Rot, Über — — O.-A . . . 114—121
Gelbe Roh-Ölsäure . . . . . O.-A. 130
„ „ „ . . . . . A.-R. u. kr. B. 175—176
„ „ „ . . . . . M. u. A. . . 334—335
„ Vaseline . . . . . A.-R. 208
„ „ . . . . . M. u. A. 349
Gelbes Wachs . . . . . O.-A. . . . 218—230
„ „ . . . . . A.-R. u. kr. B. 231—235
„ „ . . . . . M. u. A. . . 362—363
Gereinigter (deutscher) Honig . . . . . A.-R. u. kr. B. . . 269
„ „ . . . . . M. u. A 344
Gereinigtes Tamarindenmus . . . . . A.-R. 272
„ „ . . . . . M. u. A. 384
Gewöhnlicher Terpentin . . . . . O.-A. 40
„ „ . . . . . A.-R. u. kr. B. 101—102
„ „ . . . . . M. u. A. . . 320—321
Graue Quecksilberlanolinsalbe . . . . . A.-R. 255
Guajakharz in masse . . . . . O.-A. 42
„ „ „ . . . . . M. u. A . . 317—318

		Seite
Guajakharz durch Alkohol gereinigt	O.-A.	42
„ „ „ „	M. u. A.	317—318
„ in Thränen	M. u. A.	317—318
Gummiharze	O.-A.	103—104
„	M. u. A.	321—326
Gummi arabicum	A. R.	177
„ „	M. u. A.	341
Haematoxylin		305
Hammeltalg	O.-A.	125—126
„	A.-R.	156—158
„	M. u. A.	333
Harze	O.-A.	76— 95
„	A.-R. u. kr. B.	96—102
„	M. u. A.	312—321
„ Über Acetylprodukte u. Acetylzahlen einiger —	O.-A.	39— 45
„ Beiträge zur Charakteristik seltener —	O.-A.	32— 38
Harzuntersuchungsmethoden, Beiträge zur Verbesserung der —		
(Über Maracaïbo-Copaivabalsam)	O.-A.	46— 55
(Über Para-Copaivabalsam)	O.-A.	56— 62
(Über Sumatra-Benzoë)	O.-A.	76— 86
(Über Siam-Benzoë)	O.-A.	87— 93
(Über Zansibar-Copal)	O.-A.	94— 95
Harzöl	O.-A.	132
Hausenblase	A.-R. u. kr. B.	122—123
„	M. u. A.	329
Herabol-Myrrha	O.-A.	103—104
„ „	M. u. A.	325—326
Herstellung des Negativs und Positivs	O.-A.	405—407
Holztheer	A.-R. u. kr. B.	271
Hühnereiweiss	O.-A.	11— 27
„	A.-R. u. kr. B.	27— 29
„	M u. A.	306-307
Hydrargyrum extinctum	A.-R.	254
„ „	M. u. A.	378
Hydrastis-Wurzel	A.-R.	217
„ „	M. u. A.	361
Indikatoren		305
Infusum Sennae compositum triplex	A.-R.	255
„ „ „ „	M. u. A.	378
Japan-Wachs	A.-R.	236
„ „	M. u. A.	364
Jodeisensirup	A.-R.	278
Jodlösung, Hüblsche		304
„ Hübl-Wallersche		304
„ Normal		304

Seite

Kaliseife . . . . . M. u. A. 385
„ zu Seifenspiritus . . . . . M. u. A. 385
Kaskarill-Rinde . . . . . A.-R. 214
„ „ . . . . . M. u. A. . . 356—357
Katechu . . . . . O.-A. . . . 114—121
„ . . . . . M. u. A. . . 328—329
Kolafluidextrakt . . . . . O.-A. . . . 193—202
„ . . . . . M. u. A. . . 369—370
Kolanüsse . . . . . O.-A. . . . 181—193
„ . . . . . M. u. A. . . 344—346
Kolophon . . . . . O.-A. 41
„ . . . . . A.-R. 96
„ . . . . . M. u. A. . . 314—315
Kondurango-Rinde . . . . . A.-R. 214
„ „ . . . . . M. u. A. 357
Kopal . . . . . O.-A. 43
„ . . . . . O.-A. . . . 94— 95
„ . . . . . M. u. A. 315
Kräuter . . . . . A.-R. 212
„ . . . . . M. u. A. 356
Kreuzdornbeeren . . . . . M. u. A. 355
Kupfersulfatlösung 304

Lackmus . . . . . M. u. A. 342
Lanolimentum Hydrargyri cinereum . . . . . A.-R. 255
Lanolinum . . . . . M. u. A. 341
„ anhydricum . . . . . A.-R. 161
„ „ . . . . . M. u. A. 340
Lanolin, wasserfreies . . . . . A. R. 161
„ „ . . . . . M. u. A. 340
Lärchenterpentin . . . . . O.-A. 40
„ . . . . . A.-R. u. kr. B. 101—102
„ . . . . . M. u. A. . . 320—321
Leberthran . . . . . O.-A. 130
„ . . . . . A.-R. u. kr. B. 167—168
„ . . . . . M. u. A. 337
Leitsätze, Resumé und allgemeine — für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze . . . . . O.-A. . . . 105—111
Linteum sinapisatum . . . . . A.-R. 256
„ „ . . . . . M. u. A. . . 367—368
Liquor Aluminii acetici . . . . . A.-R. u. kr. B. . . 257
„ „ „ . . . . . M. u. A. 378
„ Ferri acetici . . . . . M. u. A. 379
„ Ferri albuminati D. A. III . . . . . A.-R. 258
„ „ „ „ . . . . . M. u. A. 380
„ „ „ klar dulcis . . . . . A.-R. 258

		Seite
Liquor Ferri albuminati klar dulcis	M. u. A.	380
„ „ „ trübe „	A.-R.	259
„ „ „ „ „	M. u. A.	380
„ „ „ „ unversüsst	M. u. A.	380
„ „ dialysati	M. u. A.	379
Liquores Ferri et Ferro-Mangani	A.-R. u. kr. B.	268
„ „ „ „	M. u. A.	379—382
Liquor Ferro-Mangani peptonati dulcis	A.-R.	261—264
„ „ „ „ „	M. u. A.	381
„ „ „ „ unversüsst	A.-R.	260
„ „ „ „ „	M. u. A.	381
„ „ „ saccharati	A.-R.	265—267
„ „ „ „	M. u. A.	381—382
„ Ferri oxychlorati	M. u. A.	379
„ Ferri peptonati dulcis	A.-R.	259
„ „ „ „	M. u. A.	381
„ „ „ unversüsst	A.-R.	259
„ „ „ „	M. u. A.	381
Lithargyrum	A.-R.	113
„	M. u. A.	327
Litteratur über die Kolanuss	O.-A.	203
„ „ Röntgen-Werke	O.-A.	407
Malzextrakt	M. u. A.	373
Manganum	A.-R.	252—253
„ saccharatum	M. u. A.	377
Manna	A.-R.	178
„	M. u. A.	342
Maracaïbo-Copaivabalsam	O.-A.	46— 55
„ „	M. u. A.	309—310
Mastix	M. u. A.	316
Medizinische Seife	M. u. A.	385
Meerzwiebelessig	A.-R.	239
„ „	M. u. A.	366
„ honig	A.-R. u. kr. B.	270
„ „	M. u. A.	382
„ saft	A.-R. u. kr. B.	270
„ „	M. u. A.	382
Mel crudum	A.-R. u. kr. B.	179—180
„ „	M. u. A.	343
„ depuratum	A.-R.	269
„ „	M. u. A.	344
Mennige	M. u. A.	327
Methylorange		305
Milchzucker	A.-R.	209
Minium	M. u. A.	327
Muskatbutter	O.-A.	131—132

		Seite
Muskatbutter	A.-R. u. kr. B.	166
„	M. u. A.	337—338
Mutterkorn	A.-R. u. kr. B.	210
„	M. u. A.	351
Myrrha, Herabol- —	O.-A.	103—104
„ „	M. u. A.	325—326
„ Bisabol- —	O.-A.	103—104
„ „	M. u. A.	326
Myrrhengummi	M. u. A.	325—326
Natrium bicarbonicum	A.-R.	180
„ „	M. u. A.	344
Negativ, Herstellung des —s und Positivs	O.-A.	405—407
Normalflüssigkeiten		303—305
Normal Ammoniak		303
„ Jodlösung		304
„ Kalilauge, wässerige		303
„ „ alkoholische		303
„ Kaliumbijodatlösung		304
„ Kochsalzlösung		304
„ Schwefelsäure		303
„ Silbernitratlösung		304
Nuces Colae	O.-A.	181—193
„ „	M. u. A.	344—346
Oelseife	M. u. A.	386
Olea	M. u. A.	335—339
Olibanum	M. u. A.	324—325
Olivenöl Bari	O.-A.	128
„ „	A.-R. u. kr. B.	169—172
„ „	M. u. A.	338—339
„ Baumöl	O.-A.	129
„ „	A.-R. u. kr. B.	169—172
„ „	M. u. A.	338—339
Oleum Cacao	O.-A.	128
„ „	A.-R. u. kr. B.	163—165
„ „	M. u. A.	336—337
„ Jecoris Aselli	O.-A.	130
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	167—168
„ „ „	M. u. A.	337
„ Olivarum Bari	O.-A.	128
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	169—172
„ „ „	M. u. A.	338—339
„ „ commune	O.-A.	129
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	169—172
„ „ „	M. u. A.	338—339
„ Nucistae	O.-A.	131—132

		Seite
Oleum Nucistae	A.-R. u. kr. B.	166
„ „	M. u. A.	337—338
„ resinosum	O.-A.	132
„ Ricini	O.-A.	129
„ „	A.-R.	173
„ „	M. u. A.	339
„ Sesami	A.-R.	173
Opium	A.-R.	204
„	M. u. A.	346—347
Opiumextrakt	M. u. A.	372
Opiumtinktur, Einfache und Zusammengesetzte —	M. u. A.	389
Oxymel Scillae	A.-R. u. kr. B.	270
„ „	M. u. A.	382
Ozokerit	A.-R.	206
„	M. u. A.	349
Öle und Ölsäuren	A.-R. u. kr. B.	162—176
„ „ „	M. u. A.	334—339
Padang-Benzoë	M. u. A.	312—314
Palembang-Benzoë	M. u. A.	312—314
Papiere, Reagens —	M. u. A.	367
Pasten	A.-R. u. kr. B.	297—298
„	M. u. A.	390
Para-Copaivabalsam	O.-A.	56—62
„ „	M. u. A.	309—310
Paraffinum	A.-R.	206—207
„	M. u. A.	349
„ aus Braunkohle	A.-R.	206
„ „ „	M. u. A.	349
Paraffine und Vaseline	A.-R.	205—208
„ „ „	M. u. A.	348—349
Paraffinum liquidum D. A. III	A.-R.	207
„ „ „	M. u. A.	348
„ „ album II	A.-R.	207
„ „ „ II	M. u. A.	348
„ „ flavum	A.-R.	207
„ „ „	M. u. A.	348
Pech, flüssiges	A.-R.	271
Paraffinum solidum	A.-R.	206
„ „	M. u. A.	349
Pegu Catechu	M. u A.	328—329
Penang-Benzoë	M. u. A.	312—314
Prüfung, Die rationelle — des Peru- und Copaïvabalsams	O.-A.	69—74
Perubalsam	O.-A.	63—73
„	A.-R.	75
„	M. u. A.	310—311

Seite
Perubalsam, Die rationelle Prüfung des — . . . . O.-A. . . . . 69—73
Pflanzensäfte . . . . . A.-R. 279
„ . . . . . M. u. A. . . 387—388
Pflanzenwachse . . . . . A.-R. 236
„ . . . . . M. u. A. 364
Pflaster . . . . . A.-R. 243
„ . . . . . M. u. A. 368
Phenolphtaleïn 305
Photographische Röntgen-Aufnahmen . . . . . O.-A. . . . 403—405
Pix liquida D. A. III . . . . . A.-R. 271
Positiv, Herstellung des —s . . . . . O.-A. . . . 405—407
Praktische Erfahrungen a. d. Röntgenlaborat. . . O.-A. . . . 395—408
Präparate . . . . . A.-R. u. kr. B. 239—298
„ . . . . . M. u. A. . . 365—390
Presstalg . . . . . O.-A. 127
„ . . . . . A.-R. 154
„ . . . . . M. u. A. 333
Pulpa Tamarindorum cruda . . . . . A.-R. 209
„ „ „ . . . . . M. u. A. 350
„ „ depurata . . . . . A.-R. 272
„ „ „ . . . . . M. u. A. 384
Pulver . . . . . A.-R. u. kr. B. 273—274
„ . . . . . M. u. A. 384

Quecksilber-Lanolinsalbe . . . . . A.-R. 255
„ -Verreibung . . . . . A.-R. 254
„ „ . . . . . M. u. A. 378

Radix Belladonnae . . . . . A.-R. . . . 215. 217
„ „ . . . . . M. u. A. 358
„ Gentianae . . . . . A.-R. . . . 215—216
„ „ . . . . . M. u. A. 359
„ Ipecacuanhae . . . . . A.-R. u. kr. B. 215. 217
„ „ . . . . . M. u. A. 359
„ Liquiritiae russica . . . . . A.-R. u. kr. B. 216—217
„ „ „ . . . . . M. u. A. 359
„ Ratanhiae . . . . . A.-R. 216
„ „ . . . . . M. u. A. 360
„ Rhei Sinensis . . . . . A.-R. u. kr. B. 216—217
„ „ „ . . . . . M u. A. 360
„ Senegae . . . . . A.-R. 216
„ „ . . . . . M. u. A. 360
Ratanhiawurzel . . . . . A.-R. 216
„ . . . . . M. u. A. 360
Reagenspapier . . . . . M. u. A. 367
Resina Dammar . . . . . O.-A. 43
„ „ . . . . . A.-R. u. kr. B. . . 97

		Seite
Resina Dammar	M. u. A.	315
„ Guajaci in masse	O.-A.	42
„ „ alkohole depuratum	O.-A	42
„ Pini	O.-A.	41
„ „	A.-R.	98
„ „	M. u. A.	318—319
Reproduktion interessanter Aufnahmen	O.-A.	408—448
Resumé und allgemeine Leitsätze für die Untersuchung der Balsame, Harze und Gummiharze	O.-A.	105—111
Rhabarberwurzel	A.-R. u. kr. B.	216—217
„	M. u. A.	360
Rhizoma Hydrastis Canadensis	A.-R.	217
„ „ „	M. u. A.	361
Ricinus-Öl	O.-A.	129
„ „	A.-R.	173
„ „	M. u. A.	339
Rinde, China —	M. u. A.	357
Rinden	A.-R.	214
„	M. u. A.	356—357
Rindstalg	O.-A.	134—144
„	A.-R.	155
„	M. u. A.	333
Roh-Honig	A.-R. u. kr. B.	179—180
„ „	M. u. A.	343
Rohe gelbe Ölsäure	O.-A.	130
„ „ „	A.-R. u. kr. B	175—176
„ „ „	M. u. A.	334—335
„ Stearinsäure	O.-A.	131
„ „	A.-R.	159
„ „	M. u. A.	330—331
„ weisse Ölsäure	O.-A.	131
„ „ „	A.-R.	174
„ „ „	M. u. A.	334—335
Rohes Fichtenharz	O.-A.	41
„ „	A.-R.	98
„ „	M. u. A.	318—319
„ Tamarindenmus	A.-R.	209
„ „	M. u. A.	350
Röntgenstrahlen, Praktische Erfahr. a. d. R. L.	O.-A.	395—408
Rosenblüten	M. u. A.	354
Russisches Süssholz	A.-R. u. kr. B.	216—217
„ „	M. u. A.	359
Saccharum lactis	A.-R.	209
Salben	A.-R. u. kr. B.	290—298
„	M. u. A.	390

		Seite
Sandarak	O.-A.	41
„	M. u. A.	316
Sanguis draconis Socotra	O.-A.	42
„ „ „	M. u. A.	317
„ „ Sumatra	O.-A.	42
„ „ „	M. u. A.	316—317
Sapo kalinus D. A. III	M. u. A.	385
„ „ ad spir. saponat.	M. u. A.	385
„ medicatus	M. u. A.	385
„ oleïnicus	M u. A.	386
„ stearinicus	M. u A.	386
Sapones	A.-R.	275—277
„	M. u. A.	385—386
Schweinefett, amerikanisch	O.-A.	127
„ „	A.-R. u. kr. B.	151—153
„ „	M. u. A.	331—332
„ selbst ausgelassen	O.-A. 126—127.	138—144
„ „ „	A.-R. u. kr. B.	145—150
„ „ „	M. u. A.	331—332
Schweinefett und Talg, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen	O.-A.	138—144
Schweineschmalz, amerikanisch	O.-A.	127
„ selbst ausgelassen	O.-A.	126—127
Sebum bovinum	O.-A.	134—144
„ „	A.-R. u. kr. B.	155
„ „	M. u. A.	333
„ ovile	O.-A.	125—126
„ „	A.-R. u. kr. B.	156—158
„ „	M. u. A.	333
Secale cornutum	A.-R. u. kr. B.	210
„ „	M. u. A.	351
Seifen	A.-R.	275—277
„	M. u. A.	385—386
Seignettesalzlösung		305
Semen Sinapis	A.-R.	211
„ „	M. u. A.	352
Senega-Wurzel	A.-R.	216
„ „	M. u. A.	360
Senf-Leinwand	A.-R.	256
„ „	M. u. A.	367—368
Senfpapier, fein	A.-R.	242
„ „	M. u. A.	367—368
„ grob	A.-R.	241
„ „	M. u. A.	367—368
Senfsamen	A.-R.	211
„	M. u. A.	352
Sennesblätter, alexandrinische	A.-R.	212

		Seite
Sennesblätter, alexandrinische	M. u. A.	353
Sesam-Öl	A.-R.	173
Siam-Benzoë	O.-A.	87— 93
„ „	M. u. A.	312—314
Sirupus Ferri jodati	A.-R.	278
Stearinseife	M. u. A.	386
Stinkasant	M. u. A.	322—323
Strychnostinktur	M. u. A.	389—390
Storax	A.-R. u. kr. B.	99—100
„	M. u. A.	319—320
Styrax	A.-R. u. kr. B.	99—100
„	M. u. A.	319—320
Succus	A.-R.	279
„	M. u. A.	387—388
„ Juniperi inspissatus	A.-R.	279
„ „ „	M. u. A.	387
„ Liquiritiae depuratus	A.-R.	279
„ „ „	M. u. A.	387—388
Sumatra-Benzoë	O.-A.	76— 86
„ „	M. u. A.	312—314
Süssholz, russisches	A.-R. u. kr. B.	216—217
„ „	M. u. A.	359
„ saft, gereinigter	A.-R.	279
„ „ „	M. u. A.	387—388
Talg, Schweinefett und —, ihre Veränderungen vor dem Ausschmelzen	O.-A.	138—144
Talgsorten, Weiche — in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten	O.-A.	134 137
Tamarindenmus, gereinigtes	A.-R.	272
„ „	M. u. A.	384
„ rohes	A.-R.	209
„ „	M. u. A.	250
Tamarindenextrakt	M. u. A	374
Terebinthina communis	O.-A.	40
„ „	A.-R. u. kr. B.	101—102
„ „	M. u. A.	320—321
„ veneta	O.-A.	40
„ „	A.-R. u. kr. B.	101—102
„ „	M. u. A.	320—321
Terpentin, gewöhnlicher	O.-A.	40
„	A.-R. u. kr. B.	101—102
„	M. u. A.	320—321
„ Lärchen- —	O.-A.	40
„ „	A.-R. u. kr. B.	101—102
„ „	M. u. A.	320—321
„ venetianischer	O.-A.	40

Seite
Terpentin, venetianischer . . . . . A.-R. u. kr. B. 101—102
„ „ . . . . . M. u. A. . . 320—321
Thonerdelösung, essigsaure — . . . . . A.-R. u. kr. B. . . 257
„ „ — . . . . . M. u. A. 378
Tincturae . . . . . A.-R. u. kr. B. 280—289
„ . . . . . M. u. A. . . 388—390
Tinctura Ferri composita . . . . . A.-R. 260
„ „ „ . . . . . M. u. A. 382
Tinctura Opii simplex und crocata . . . . . M. u. A 389
„ Strychni . . . . . M. u. A. . . 389—390
Tinkturen . . . . . A.-R. u. kr. B. 280—289
„ . . . . . M. u. A. . . 388—390
Tollkirschenwurzel . . . . . A.-R. . . . 215. 217
„ . . . . . M. u. A. 358
Tolubalsam . . . . . M. u. A. 312
Tropaeolin 305

Über die kalte Verseifung von Fetten und Ölen O.-A. . . . 124—133
Über die Untersuchung von Wachs auf heissem und kaltem Wege . . . . . O.-A. . . . 218—230
Über Gambir-Fluorescin und Catechu-Rot . . . O.-A. . . . 114—121
Über Hühnereiweiss . . . . . O.-A. . . . 11— 21
„ „ . . . . . O.-A. . . . 22— 27
Über Maracaïbo-Copaivabalsam . . . . . O.-A. . . . 46— 55
„ Para Copaivabalsam . . . . . O.-A. . . . 56— 62
„ Perubalsam . . . . . O.-A. . . . 63— 68
„ Siam-Benzoë . . . . . O.-A. . . . 87— 93
„ Sumatra-Benzoë . . . . . O.-A . . . 76— 86
Unguenta . . . . . A.-R. u. kr. B. 290—298
„ . . . . . M. u. A. 390
Unguentum Hydrargyri cinereum . . . . . M. u. A. 390

Vaselinum viscosum flavum . . . . . A.-R. 208
„ „ „ . . . . . M. u. A. 349
Vegetabilien . . . . . A.-R. u. kr. B. 212—217
„ . . . . . M. u. A. . . 353—361
Venetianischer Terpentin . . . . . O.-A. 40
„ „ . . . . . A.-R. u. kr. B. 101—102
„ „ . . . . . M. u. A. . . 320—321
Veränderungen, Schweinefett und Talg, ihre — vor dem Ausschmelzen . . . . . O.-A. . . . 138—144
Verhalten, Weiche Talgsorten in ihrem chemischen und physikalischen — . . . . . O.-A. . . . 134—137
Verriebenes Quecksilber . . . . . A.-R. 254
„ „ . . . . . M. u. A. 378
Verseifung, Über kalte — von Fetten und Ölen . O.-A. . . . 124—133

		Seite
Wacholderbeeren	A.-R.	213
„	M. u. A.	355
Wacholderbeermus	A.-R.	279
„	M. u. A.	387
Wachse	O.-A.	218—230
„	A.-R.	231—236
„	M. u. A.	362—364
Wasserfreies Lanolin	A.-R.	161
„ „	M. u. A.	340
Weiche Talgsorten in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten	O.-A.	134—137
Weisse Roh-Ölsäure	O.-A.	131
„ „ „	A.-R.	174
„ „ „	M. u. A.	334—335
Weisses Wachs	M. u. A.	364
Wiener Trank	A.-R.	255
„ „	M. u. A.	378
Wollfette	A.-R.	160—161
„	M. u. A.	340—341
Wollfett	A.-R.	160
„	M. u. A.	340
Wurzeln	A.-R. u. kr. B.	215—217
„	M. u. A.	358—360
Wurzelstöcke	A.-R.	217
„	M. u. A.	361
Zansibar-Copal	O.-A.	43
„ „	O.-A.	94— 95
„ „	M. u. A.	315
Zusammengesetzte Eisentinktur	A.-R.	260
„ „	M. u. A.	382

Druck von Johannes Pässler, Dresden-N.

Schluss der Annalen 1897.