Schichten der Salzlager in der Bildung begriffen waren. Ich habe wenigstens in hiesigen Wässern keine Spur von Kupfer gefunden.

Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat.

Von Ed. Marquis.

I. Welcher Smilaxsorte gebührt der Vorzug bei Anfertigung der in der Medicin gebräuchlichen Präparate?

Nach einem Zeitraum von 18 Jahren war mir kürzlich die angenehme Gelegenheit geboten, das Pharmaceutische Institut zu Dorpat in seiner würdigen Ausstattung und Vervollkommenung in Augenschein zu nehmen, wobei Herr Professor Dr. Dragendorff, auf meine Bitte in liebenswürdigster Weise eingehend, mich als Hospitirenden im Institut aufnahm und mir den Vorschlag zu meiner nachstehenden Arbeit machte.

Die meisten in der Literatur vorliegenden Analysen der Smilaxsorten behandeln fast ausschliesslich die Ermittlung und Bestimmung des aus dem Extracte gewonnenen Smilacins und des Stärkemehles der Wurzeln. Die unter einander abweichenden Methoden, welche die Chemiker dabei einschlugen, ergaben variirende Resultate.

Palotta*) war der Erste, welcher im Jahre 1824 das wirksame Princip der Sarsaparille darstellte und mit dem Namen Pariglin bezeichnete. Beinahe zu gleicher Zeit glaubte Folchi ein neues Princip, das Smilacin, in dieser Wurzel entdeckt zu haben. 1831 kündigte Thubeuf eine neue Substanz der Sarsaparille an, welche er Salseparin nannte; endlich machte Batka die Entdeckung einer Säure, Parilinsäure.

*) Buchn., Repertor. für die Pharm., II. Reihe. I Bd, 1835, S. 269.

Poggiale*) gab sich die Mühe, alle ebengenannten Substanzen, jede nach dem Verfahren ihres Entdeckers, in etwas grösserm Maassstabe und rein darzustellen, ihre Eigenschaften sorgfältig zu studiren, und sie der Elementaranalyse zu unterwerfen; er kam dadurch zu dem erwünschten Resultate, dass sie nicht nur in ihrem physischen und chemischen Verhalten, sondern auch in ihrer Zusammensetzung vollkommen gleich sind, und mithin ein und denselben Körper darstellen.**)

Ingenohl***) beschreibt die physikalischen Merkmale der gebräuchlichsten Sarsaparillsorten, ermittelt die Quantitäten Extract und Smilacin, welche man davon erhält und prüft das Verhalten der Auszüge gegen Reagentien. Die Sarsaparille von Veracruz gab am meisten Extract und Smilacin (72 Gran von 8 Unzen). Zur Ausziehung der Wurzel mit Wasser bewährte sich eine Temperatur von 40° am Besten.†)

Auch Pfaff und Canobbis haben Beide die Sarsaparille untersucht. Der grosse Unterschied zwischen den Resultaten dieser beiden Chemiker, vorzüglich rücksichtlich des Gehaltes an Stärkemehl, zeigt, dass sie sich verschiedener Sorten zu ihrer Untersuchung bedienten. Nach der Art ihres Verfahrens bei der Analyse musste ihnen das Parillin entgehen.††)

Folchi in Rom hat die Sarsaparille auf Smilacin geprüft. Die wässerige Auskochung mit Thierkohle behandelt, gab eine gelblich weisse krystallinische Substanz, welche in kaltem Wasser löslich, schwerlöslich in Alkohol war, den Veilchensaft grünte, anfangs fast geschmacklos schien, aber später brennenden Reiz der Schleimhäute bewirkte.†††)

*) Journal de Pharm. 1834. Nr. 10. p. 553.

**) Journal de Pharmacie l'Octobre 1834. p. 553: Sur le principe actif de la salsepareille.

***) Buchner's Repert. für d. Pharm. 1848. II. R., 50. Bd. S. 523.

†) Archiv der Pharm. XLIII. 230.

††) Brandes, Archiv des Apothekervereins. Band XVIII. S. 277.

†††) Brandes, Archiv des Apoth. - Ver. Bd. XVIII. S. 277.

Nach Thubeuf*) wird die Wurzel mit warmem Alkohol ausgezogen, der Alkohol ($\frac{7}{8}$ Theile) abdestillirt, der Rückstand mit Thierkohle behandelt und nach 24 bis 48 Stunden filtrirt. Es setzt sich das Salseparin in Form eines körnigen Pulvers ab, welches man von Neuem in Alkohol löst und umkrystallisirt. Die alkoholischen Mutterlaugen dampft man zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und filtrirt, um ihn von den fetten, harzigen und färbenden Theilen, welche er enthält, zu befreien. Die wässerige Flüssigkeit wird ebenfalls zur Trockene gebracht, das Rückständige in Alkohol gelöst und zur Krystallisation abgedampft. Es krystallisirt in kleinen, strahlenförmig zusammengehäuftten Nadeln, ist weiss und geruch- und geschmacklos, wenn es wasserfrei ist, besitzt aber einen bitterlich scharfen, nauséuseux Geschmack, wenn man es in Wasser oder Spiritus auflöst. Es ist schwerer als Wasser, unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, weniger aber in kaltem Alkohol. Kochender Aether löst es ebenfalls; vollständig wird es von flüchtigen, weniger von fetten Oelen aufgenommen. Die Auflösungen bräunen sehr schwach die Curcumatinktur, haben keine Einwirkung auf Lackmustinktur, den Veilchensaft grünen sie und schäumen leicht.

Den Procentgehalt an Smilacin**) in den Wurzeln bestimmten:

	de Vera- cruz,	de Lima,	de Caracas,	Lisbo- nens.,	de Hon- duras.,	Jamai- censis.
Adrian	1,688	1,458	1,292	1,125	1,083	1,042
Ingenohl	1,880	—	—	1,410	1,100	—

Leider sind mir gerade die Originalabhandlungen dieser Autoren nicht zugänglich, so dass ich keine Auskunft über die Art, wie sie ihre Analysen ausgeführt haben, geben kann.

Guilliermond***) hat die Ausbeute an wässerigem Extract aus den Sarsaparillewurzeln bestimmt; er erhielt aus 120 g. Sarsaparille mit 240 g. Wasser ausgezogen:

*) Buchner's Repert. für d. Pharm. II. Reihe. I. Bd. 1835. S. 269.

**) Wigger's Handbuch der Pharmacognosie. 1846. S. 154.

***) Buchner's Repert. für d. Pharmacie. IV. Bd. S. 103.

A. Durch Einweichung und Auspressen	20 g. Extract.
B. Durch Verdrängung	17 „ „
C. Durch Einweichung und Verdrängung	19 „ „
Aus 300 g. pulverisirter Sarsaparille mit 600 g. Wasser:	
A. Durch Einweichen und Auspressen	58 g. Extract.
B. Durch Verdrängung	54 „ „
C. Durch Einweichung und Verdrängung	52 „ „

Prof. J. Trapp*) berichtet über angestellte Untersuchungen mit aus genau gleich grossen Sarsaparillemengen von Jamaica und Honduras bereiteten wässerigen Abkochungen, um den Unterschied beider Sorten, betreffs ihrer physischen Eigenschaften, des Verhaltens zu gewissen Reagentien und des Quantum an Extract, vergleichend hervorzuheben. Er fand Folgendes:

Die Abkochung der Jamaica war intensiv braunroth gefärbt.

Der Geruch und Geschmack bedeutend intensiver

Von Eisenchlorid wird sie fast schwarz gefärbt.

Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt einen starken Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit erscheint fast farblos.

Essigsaures Uranoxyd fällt einen flockigen Niederschlag; die darüber stehende Flüssigkeit bleibt intensiv roth gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure auf den holzigen Theil der gespaltenen Wurzel gebracht, färbt den Durchschnitt derselben intensiv roth.

Die Abkochung der Honduras war hellbraun gefärbt.

als von dieser.

Dasselbe Reagens bewirkt kaum eine Veränderung.

Dasselbe Reagens giebt einen starken Niederschlag; doch bleibt die Flüssigkeit braun gefärbt.

Dasselbe Reagens zeigt keine merkliche Veränderung.

Dasselbe mit dieser Sorte unternommen, lässt nur einen kleinen Theil des Wurzel-durchschnittes schwach röthlich erscheinen.

*) Pharmaceut. Zeitschr. für Russland. Jahrg. VI, 1867. S. 721.

Aus 12 Unzen Wurzelsubstanz resultirten 3 Unzen 7 Drachmen wässeriges Extract von rothbrauner Farbe.

Aus einer gleichen Menge dieser Wurzel wurden 2 Unzen 6 Drachmen eines wässrigen, braun gefärbten Extracts erhalten.

Da in den Lehrbüchern die Smilaxsorten mit chemischen Analysen, und zwar mit einer vergleichenden, die Werthe speciell ausdrückenden Uebersichtlichkeit der hauptsächlichen Bestandtheile noch nicht näher bedacht sind, und die Schätzbarkeit der verschiedenen Sorten bisher noch gewöhnlich nach dem Gehalte an Stärkemehl bestimmt wird, jedoch pharmakologischen Versuchen Aschenbrenners und Anderer zufolge die im Handel vorkommende billige Veracruz als die wirksamste und an Smilacin reichhaltigste sich herausgestellt haben soll, *) nichts desto weniger aber gerade diese Sorte in den Apotheken verworfen wird, so glaube ich durch meinen Beitrag eine Lücke ausgefüllt zu haben, um auch die zunächst sich aufdrängende und vielfach angeregte Frage, welcher Smilaxsorte der Vorzug gegeben werden kann, einer Beurtheilung und Entscheidung näher zu bringen.

Die zur Untersuchung benutzten Drogen waren mir durch Herrn Professor Dr. Dragendorff aus den Sammlungen des Pharmaceutischen Instituts zu entnehmen freigestellt und begleitete mich sein freundlicher, anleitender Rath während meiner Arbeit.

Zugleich hatte ich durch die Gefälligkeit des Herrn Obergärtners Stelling vom botanischen Garten die Freude, auch ein Quantum einer daselbst cultivirten *Smilax aspera* **)

*) Lehrbuch der Pharmacognosie v. A. Wigand 1874, S. 84.

**) Ueber *Smilax Aspera*. Buchner's Repertor. für d. Pharm. 1839. II. Reihe. 16. Bd. S. 268. Nach Hr. Garden besitzt die Wurzel zwei auffallende Merkmale, nemlich einen aromatischen, an Pflsichblüthe erinnernden Geruch und beim Kauen einen angenehmen mandelartigen Geschmack. Das Extract giebt eine in Prismen krystallisirte Substanz, welche einen starken, stechenden Geschmack nebst Ekel, ja sogar Schwindel verursachen soll. Der Stoff ist in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich, sehr leicht in Alkohol, desgleichen in Aether, in äthe-

zu erhalten, die ich neben der *Smilax china**) mit in den Kreis meiner Untersuchungen zog.

Ueberhaupt waren folgende lufttrockene Sarsaparilla- resp. Smilaxsorten zur Analyse verwandt:

* S. Honduras (1874 eingekauft), recht mehlig und fett.

S. Honduras vom Jahre 1865, sehr mager ohne mehligte Rinde.

S. Caracas (1868 eingekauft), ziemlich dick aber meistens ohne deutliche mehligte Rinde.

S. Italica, von Wiggers an Dragendorff geschenkt.

S. Lissbonensis, zwei Sorten, von denen eine aus dem Jahre 1866 stammt, die andere bereits seit 15 bis 20 Jahren in den Sammlungen des Pharmaceutischen Institutes liegt. Letztere sehr mager und im Rauche getrocknet.

rischen und fetten Oelen, sowie in concentrirter Schwefelsäure löslich. Die wässrige Auflösung reagirt schwach sauer. Bei einer Wärme von 32° R. schmilzt die krystallinische Substanz und beim Erkalten oder bei Berührung mit einem Glasstabe erstarrt sie wieder; bei 52° verwandelt sie sich in Dampf und noch unter dem Siedepunkte des Wassers verflüchtigt sie sich vollständig. Gardon schliesst aus diesen Eigenschaften, dass die krystallinische Substanz zu den Säuren gehöre und nennt sie Smilaxperasäure. (London med. gaz. vol. XX, pag. 800.).

*) Zur Kenntniss der Chinawurzel von Dr. H. Reinsch. Jahrbuch für prakt. Pharmacie v. Herberger und Winkler. VIII. Bd. 1844. p. 291. Auf Amylum wurde durch Jodtinktur geprüft und nachgewiesen, dass es sich so verhält wie gewöhnliches Amylum. Nach ihm sind in der Wurzel enthalten: 1)

Smilacin, Zucker, Gerbsäure und harziger Farbstoff	2,8.
Gerbsäure, Gerbsäure-Absatz, gummiger Farbstoff, krystallisirbarer Stoff	4,8.
Wachsartiger Stoff	0,3.
Balsamisches Harz	0,4.
Pflanzenleim, stärkeartiges Skelett, Salze von Kali, Kalk u. Mangan	2,6.
Stärke und Salze, durch heisses Wasser ausgezogen	23,5.
Stärke und Gerbsäure, durch Kali ausgezogen	34,0.
Pflanzenfaser	20,0.
Wasser	11,6.

1) Wigger's Pharmacy novie 1864. S. 145.

** S. Jamaica, (1865 eingekauft), dunkelbraun (nicht rothbraun), sehr reich an Fibrillen.

S. Veracruz ohne Knolle, 1874 aus einer hiesigen Apotheke bezogen.

S. Veracruz ohne Knolle, eine ungewaschene Drogue, 1865 angekauft.

S. Veracruz schon circa 15 — 20 Jahren vorrätig mit der Knolle, von welcher die Nebenwurzeln getrennt, jedes besonders untersucht wurde,

Smilax aspera und

Smilax China.

* Guibourt *) hält die Sarsaparilla von Honduras für die beste Sorte, Pfaff dagegen für eine schlechtere.

** Prof. J. Trapp erwähnt: **) die Sarsaparilla von Jamaica des englischen Handels ist die einzige Sorte der von der British Pharmacopoeia von 1864 aufgenommenen Sarsaparilla.

Rücksicht nahm ich bei meinen Untersuchungen auf den Gehalt an Feuchtigkeit, Extract, Smilacin, Stärkemehl, Schleim, Zucker und Asche, die ich mittelst der später zu beschreibenden Methoden quantitativ ermittelte. Auch auf ihre Smilacinreaktionen und auf die Färbungen der resultirenden Auszüge etc. wurde besondere Rücksicht genommen.

Um später öftern Wiederholungen einzelner Manipulationen vorzubeugen, sei mir gestattet, in Kürze zu bemerken, dass alle Trocknungen der Substanzen bei 110° C. vollzogen wurden,

dass nach Abzug der vorher gewogenen, in Arbeit gebrachten Geräthschaften, als: Platintiegel, Gläser, Kölbchen, Abrauchschälchen, Filter etc., der Kürze wegen nur das resultirende absolute Gewicht hier angegeben ist,

dass, wenn nicht ausdrücklich eine andere Stärke angegeben ist, der in Arbeit genommene Spiritus 80 % haltig war,

dass das Digeriren der Substanz mit Spiritus und Abdestilliren des Letztern stets auf dem Dampfbade vollzogen wurden,

*) Brandes Archiv des Apoth.-Vereins. Bd. XVIII. S. 277.

**) Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrg. VI. S. 722.

dass der Uebersichtlichkeit halber die Resultate der mit den verschiedenen Objecten ausgeführten Einzelbestimmungen in tabellarischer Form und schliesslich das Resultat der ganzen Untersuchung gleichfalls tabellarisch zusammen gestellt werden soll,

und dass ich von einigen Sorten, von denen mir reichlicheres Material zu Gebote stand, zwei Analysen ausgeführt habe, mir dadurch auch zugleich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit der gewählten Untersuchungsmethode zu verschaffen. Wo dies geschehen ist, führe ich die Ergebnisse meiner Arbeit unter I und II an.

Ausführung der Analyse.

1. Feuchtigkeitsbestimmung.

Die gröblich gepulverte, lufttrockene Substanz wurde, nachdem sie zwischen Klammergläsern abgewogen worden, so lange im Trockenofen bei 110° erhitzt, bis nach Abkühlung derselben und Wägung das Gewicht constant blieb.

Sorte.	In Arbeit genommen.	Die Gewichts- differenz als Feuchtigkeits- gehalt berechn.	Feuchtig- keit in %.
Honduras 1874, I.	1,116 g.	0,116 g.	10,39
„ „ II.	1,0 „	0,103 „	10,3
„ 1865.	1,007 „	0,104 „	10,32
Caracas 1868, I.	1,015 „	0,114 „	11,33
„ „ II.	1,0 „	0,112 „	11,2
Italica 1865.	0,755 „	0,084 „	11,12
Lissbonensis alt.	1,067 „	0,124 „	11,62
„ 1866.	1,011 „	0,111 „	10,97
Jamaicens. 1865, I.	1,030 „	0,115 „	11,16
„ „ II.	0,428 „	0,049 „	11,19
Veracruz ohne Knolle 1874 aus einer hiesi- gen Apotheke	1,0 „	0,107 „	10,7
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	1,0 „	0,098 „	9,8
Veracruz alt a) Knolle	1,011 „	0,082 „	8,11
„ „ b) Neben- wurzeln	1,002 „	0,091 „	9,08
Smilax aspera	1,0 „	0,091 „	9,1
„ China	1,005 „	0,126 „	12,53

2. Bereitung des weingeistigen Auszuges und des spirituösen Extractes aus der Wurzel.

Die gröblich gepulverte Substanz wurde in einem Kölbchen mit 50 C.C. Weingeist übergossen und nach Verschluss des Kölbchens mit einem durchbohrten Pfropfen, der ein 6 bis 8 Fuss langes Glasrohr trug, im Dampfbade 24 Stunden lang digerirt. Die Flüssigkeit wurde durch vorsichtiges Abgiessen und Filtriren von dem Wurzelrückstande getrennt, auf letzteren wieder 50 CC. Weingeist gegeben, das Kölbchen mit dem Glasrohrstöpsel versehen, abermals 24 Stunden digerirt, dann filtrirt und endlich noch ein drittes Mal mit 50 CC. Spiritus ganz wie oben erwähnt behandelt. Die rückständige mit Weingeist ausgewaschene Wurzelsubstanz im Kölbchen mit dem Filter wurden mit A bezeichnet und zur fernern Bearbeitung aufgehoben.

Der Weingeist wurde durch Destillation in einem vorher gewogenen Kölbchen abgezogen und das erhaltene Extract im Dampfbade so lange getrocknet, bis es nach Abkühlung und Wägung constantes Gewicht besass.

Sorte.	In Arbeit genomm.	Farbe und Leichtfiltrir- barkeit der Tinctur.	Extractmenge und Farbe.	Extract in %.
Honduras 1874, I.	5,0 g.	hellgelb, filtrirt sehr langsam	0,279, gelbbraun	5,5
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,272, desgl.	5,44
„ 1865.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,669, braun	13,38
Caracas 1868, I.	5,0 „	goldgelb, filtr. leicht	0,481, braun	9,62
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,471, desgl.	9,42
Italica 1865.	3,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,253, hellbraun	8,43
Lissbonensis alt.	5,106 g.	gelbbraun, filtr. leicht	0,468, dunkelbraun	9,16
„ 1866.	5,0 g.	hellgelb, filtr. leicht	0,433, braun	8,66
Jamaicensis 1865, I.	5,0 „	rothbraun, filtr. sehr leicht	0,617, tief roth- braun	12,34
„ „ II.	5,0 „	desgleichen	0,611, desgl.	12,22
Veracruz ohne Knol- le 1874, aus einer hiesigen Apoth.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,460, gelbbraun	9,2
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewasch. Drogue.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,740, rothbraun	14,8
Veracruz alt, a) Knolle.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,392, gelbbraun	7,84
b) Nebenwurzeln.	5,0 „	gelb, filtrirt leicht	0,461, braun	9,22
Smilax aspera.	5,0 „	braungelb, filtr. leicht	0,698, dunkelbraun	13,98
„ China.	5,0 „	hellgelb, filtr. leicht	0,177, gelbbraun	3,54

3. Bearbeitung des spirituösen Extractes.

a) Prüfung auf Zucker.

Das trockene spirituöse Extract wurde mit 5 CC. kaltem destillirten Wasser versetzt und 24 Stunden unter bisweiligem Umschütteln macerirt, hierauf durch ein kleines Filter filtrirt, mit kaltem destillirten Wasser so lange nachgewaschen, bis die durchlaufenden Tropfen farblos erschienen und, auf einer Glasplatte erhitzt, keinen bemerkbaren Rückstand hinterliessen. Das erhaltene Filtrat wurde auf 50 CC. verdünnt und mit Fehling'scher Kupferprobe flüssigkeit geprüft.

Die Reaction auf Zucker war nur bei drei Sorten: Caracas, Veracruz und Smilax aspera deutlich hervortretend, doch immer noch so gering, dass ich von einer quantitativen Bestimmung abstehe und nur qualitative Prüfungen unternahm, zugleich aber auch die Färbung der bis zum Sieden erhitzten Flüssigkeit notirte. Die Caracassorte gab bei der ersten Prüfung keinen röthlichen Beleg im Abrauchschälchen, dagegen resultirte beim zweiten Mal ein solcher, der mit destillirtem Wasser abgewaschen und mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure befeuchtet sich darin sofort klar löste und auf Zusatz von Aetzammoniakflüssigkeit die tiefblaue Kupferfärbung annahm. Von allen Sorten enthielt die Smilax aspera relativ am Meisten Zucker.

Smilaxsorte.	Farbe der abfiltrirten wässrigen Flüssigkeit 50 CC.	Reaction auf Zucker und Färbung der bis zum Sieden erhitzten Mischung.
S. Honduras 1874, I.	gelbbraun	keine Reaction, Farbe schmutzig braun.
„ „ II.	gelbbraun	keine Reaction, Farbe schmutzig braun.
Honduras 1865.	braun	keine Reaction, Farbe braun.

Smilaxsorte.	Farbe der abfiltrirten wässrigen Flüssigkeit 50 CC.	Reaction auf Zucker und Färbung der bis zum Sieden erhitzten Mischung.
Caracas 1868, I.	braun	Trübung ohne Niederschlag, Farbe dunkelbraun.
„ „ II.	braun	Spuren v. Zucker, Farbe dunkelbraun.
Italica 1865	gelbbraun	keine Reaction, Farbe braun.
Lissbonensis alt	braun	keine Reaction, Farbe braun.
Lissbonensis 1866	gelbbraun	keine Reaction, Farbe braun.
Jamaicensis 1865, I.	tief rothbraun	schwache Trübung ohne Abscheidung eines Niederschlages, Farbe rothbraun.
„ „ II.	tief rothbraun	desgleichen.
Veracruz ohne Knolle 1874, a. ein. hies. Apoth.	rothbraun	Spuren v. Zucker, Farbe dunkelbraun.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Droge	rothbraun	keine Reaction, Farbe rothbraun.
Veracruz alt, a) Knolle	braun	keine Reaction, Farbe braun.
„ „ b) Nebenwurzeln	braun	keine Reaction, Farbe braun.
Smilax aspera	dunkelbraun	deutliche Reaction von Zucker, Farbe dunkelbraun.
Smilax China	gelb	keine Reaction, Farbe braun.

b) Smilacinbestimmung.

Der spirituöse, — nach dem Behandeln mit destillirtem Wasser —, zurückgebliebene Extractrest (im Filter und Kölbchen) wurde mit kochendem Spiritus so lange ausgezogen, bis alles Lösliche vollständig erschöpft war und die vom Filter abfließenden Tropfen weder mit Schwefelsäure auf Smilacin reagirten, noch überhaupt einen Rückstand hinterliessen. Auf dem Dampfbade wurde hierauf der spirituöse Auszug in vorher gewogenem Gläschen mit parallel senkrechter Wan-

dung bis zur Trockene gebracht und der Rückstand nach constanter Gewichtsanzeige berechnet.

Zunächst muss ich constatiren, dass das nach dieser Methode dargestellte Smilacin allerdings durch Spuren von Harz bräunlich gelb gefärbt erscheint, dass aber immerhin die Deutlichkeit seiner Schwefelsäure-Reaction in keiner Weise beeinträchtigt ist. Die Asperasarsaparille war auch hier wieder die an Harz reichhaltigste.

Smilaxsorte.	Smilacin.	Smilacin in %.	Nach Abzug des Smilacins in Wasser lösliche Antheile des spirituösen Extractes vorhandene sonstige Bestandtheile.
Honduras 1874, I.	0,027 g.	0,54	4,96 %.
„ „ II.	0,029 „	0,58	4,86 „
Honduras 1865.	0,063 „	1,26	12,12 „
Caracas 1868, I.	0,075 „	1,5	8,12 „
„ „ II.	0,080 „	1,6	7,82 „
Italica 1865.	0,026 „	0,86	7,57 „
Lissbonensis alt	0,043 „	0,86	8,30 „
Lissbonensis 1866.	0,043 „	0,86	7,80 „
Jamaicensis 1865, I.	0,084 „	1,68	11,66 „
„ „ II.	0,089 „	1,78	10,44 „
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	0,071 „	1,42	7,78 „
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	0,075 „	1,5	13,3 „
Veracruz alt, a) Knolle	0,062 „	1,24	6,60 „
„ „ b) Neben- wurzeln	0,074 „	1,48	7,74 „
Smilax aspera	0,256 „	5,12	8,86 „
Smilax China	0,034 „	0,68	2,86 „

Nach vollständiger Beseitigung des Smilacins mit kochendem Alkohol restirten ganz geringe Mengen eines auf den Filtern flockenartig anhaftenden braunen Rückstandes, der sich in Aether, Chloroform und Petroleumäther nicht löste.

c) Smilacin - Reaction.

Es entstand nach Befeuchten des trockenen, bräunlich gelben Smilacins mit concentrirter Schwefelsäure (sechs Tropfen) folgender Farbenwechsel:

Anfangs rothbraun, allmählig übergehend in braunroth bis kirschroth mit seitlich eingefassten blauen und violetten Stellen bei allen Sorten.

Die durchsichtige flüssige Schicht war gefärbt nach Verlauf von

Smilaxsorte.

	1 Stunde	2 Stunden	3 Stunden	4 Stunden	5 Stunden	8 Stand.
Honduras 1874, I.	violett braunroth.	braunroth, blau u. violett vorherrschend.	schmutzig blauviolett.	schmutzig violettgrau.	fast schwarzgrau mit schmutzig violetten Stellen.	bräunlich schwarze Färbung. desgl.
" " II.	desgl.	braunroth mit viol. u. blau gemischt.	desgl.	desgl.	schwarzgrau violett.	desgl.
" 1865.	violett braunroth.	braunroth mit viol. u. blau gemischt.	schmutzig blau, violett u. braun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau violett.	desgl.
Caracas 1868, I.	dunkel violettroth.	dunkel violettroth.	dunkelroth, mehr blau u. violett.	violett, blaugrau.	schwarzgrau mit schmutzig violetten Stellen.	desgl.
" " II.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Italica 1865.	violett braunroth.	rothbraun u. violett.	viol. mit rothbraun.	schmutz. viol. grau.	schwarzgrau, viol.	desgl.
Lissbonensis alt.	violett braunroth.	rothbraun in violett übergehend.	blau u. violett mit rothbraun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau mit schmutzig violett.	desgl.
" 1866.	violett braunroth.	braunroth mit viol. u. blau gemischt.	schmutzig blau, violett u. braun.	schmutzig violettgrau.	schwarzgrau, violett.	desgl.
Jamaicensis 1865, I.	violett u. kirschroth.	dunkel kirschroth mit violettem Ton.	dunkelroth in blau u. violett sich mischend.	violett mit blaugrau.	schmutzig violett in schwarzgrau übergehend.	desgl.
" " II.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
Veracruz ohne Knolle 1874 aus einer hies. Apotheke.	violett kirschroth.	dunkel kirschroth, mehr blau u. violett vorherrschend.	dunkelroth, schmutzig blau u. violett.	braunroth u. violett mit blau u. grau gemischt.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewaschen. Drug.	violett kirschroth.	dunkel kirschroth, mehr blau u. violett vorherrschend.	dunkelroth, schmutzig violett u. blau.	braun u. violett mit blaugrauer Mischung.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
Veracruz alt, a) Knolle.	tief braunroth in viol. sich mischend.	braunroth, mehr mit blau u. violett gem.	dunkelroth und schmutzig violett.	braun u. violett mit blau u. grau.	schmutzig violett in grau übergehend.	desgl.
b) Nebenwurzel.	intensiv braunroth mit violettem Ton.	braunroth mit blau u. violett.	dunkelroth mit violett und schmutzig blau gemischt.	bräunlich violett in grau übergehend.	violettgrau in schwarz übergehend.	desgl.
Smilax aspera.	braunroth u. blauviolett.	dunkel rothbraun mit violett.	schmutzig violettbraun in graublau übergehend.	violettgrau.	schwarzgrau.	desgl.
" china.	braunroth u. violett.	dunkel rothbraun mit violett.	dunkel viol. u. grau mit braun gemischt.	schmutzig violettgrau.	violettgrau, fast schwarz.	desgl.

d) Einige Eigenschaften des in Wasser löslichen Antheils vom spirituösen Extract.

Das braun gefärbte wässerige Filtrat röthete schwach blaues Lackmuspapier.

Mit neutralem essigsauern Bleioxyd entstand ein hellgrauer Niederschlag; basisch essigsaurer Bleioxyd bewirkte dasselbe, die überstehende Flüssigkeit wurde farblos. Salpetersaurer Silberoxyd gab einen graubräunlichen Niederschlag, der sich weder in Essigsäure, noch in Salpetersäure löste.

Die Flüssigkeit wurde durch Eisenoxyduloxydlösung schwach dunkel gefärbt; nur in dem Jamaicaauszug entstand eine schwärzliche, olivenartige Färbung. Salpetersaurer Quecksilberoxydul gab einen grau gelben Niederschlag. Gegen Quecksilberchlorid, Jodtinktur und Kupferoxydlösung verhielt sich die Flüssigkeit negativ. Es dürfen demnach als wesentliche Bestandtheile dieses Auszuges - neben Chloriden Salze der gewöhnlichen Pflanzensäuren und nur bei der Jamaica-Sarsaparilla, wie bereits Trapp angegeben, grössere Mengen Gerbstoff aufgeführt werden.

4. Darstellung des wässerigen Extractes und Bestimmung des darin enthaltenen Schleimes.

Die rückständige Wurzelsubstanz im Kölbchen nebst Filter mit A bezeichnet (siehe oben Ziffer 2) wurde eine Woche hindurch und zwar bei täglich erneuertem Aufguss mit je 25 CC. kaltem destillirten Wasser macerirt und abfiltrirt, wobei vor jedesmaliger Beschickung die im Filter anhaftende, beim Filtriren zugeschwemmte Wurzelsubstanz durch vorsichtiges Abnehmen dem betreffenden Kölbchen zurückerstattet war. Um dem Verderben vorzubeugen, wurde das gewonnene Filtrat täglich in vorher abgewogenem Abrauchschälchen auf dem Dampfbade zur Trockene eingedickt. Nach vollständigem Erschöpfen der Wurzel mit destillirtem Wasser wurde der Auszug auf 50 CC. gebracht und die Farbe desselben notirt.

Hierauf wurde im Dampfbade verdunstet und der trockene Rückstand gewogen. Es resultirte Nachstehendes:

Smilaxsorten.	Farbe des wässerigen Auszuges auf 50 CC. concentrirt.	Extractmenge.	Extract in %.
Honduras 1874, I.	braun	0,130 g.	2,6
" " II.	braun	0,128 "	2,56
Honduras 1865.	hellbraun	0,349 "	6,98
Caracas 1868, I.	dunkelbraun	0,155 "	3,1
" " II.	dunkelbraun	0,159 "	3,18
Italica 1865.	gelb	0,134 "	3,36
Lissbonensis alt	dunkelbraun	0,246 "	4,81
Lissbonensis 1866.	hellbraun	0,250 "	5,0
Jamaicensis 1865, I.	dunkelrothbraun	0,487 "	9,74
" " II.	dunkelrothbraun	0,491 "	9,82
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	rothbraun	0,375 "	7,5
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungew. Drogue	rothbraun	0,355 "	7,1
Veracruz alt, a) Knolle	hellbraun	0,160 "	3,2
" " b) Neben- wurzeln	rothbraun	0,505 "	10,1
Smilax aspera	rothbraun	0,196 "	3,92
Smilax China	hellgelb	0,165 "	3,3

Dieses wässrige Extract wurde wiederum in 3 CC. destillirtem Wasser gelöst, mit 15 CC. Alkohol von 85% gemischt und das ausgeschiedene Präcipitat auf ein vorher gewogenes und bei 110° C. getrocknetes Filter gebracht, mit Weingeist so lange nachgewaschen, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen weder gefärbt waren, noch, auf Glas verdampft, einen Rückstand hinterliessen, dann bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet und dasselbe notirt.

Sowohl die Farbe des mit Alkohol ausgewaschenen Schleimes, als auch die der resultirten spirituösen Waschflüssigkeit sind nachstehend in Aufnahme gebracht. Aus der spirituösen Waschflüssigkeit wurde der Alkohol zum grössten Theile durch Abdestilliren getrennt, der Rückstand mit destillirtem Wasser bis auf 25 CC. verdünnt und mit Fehling'scher Kupferlösung auf Zucker geprüft; doch lieferten sie alle negative Resultate.

Smilaxsorte.	Farbe des ausgekauten Schleimes.	Gewicht des getrockneten Schleimes.	Schleimgehalt in %.	Farbe der Waschlösung-keit auf 25 C. C. verdünnt.	Nach Abzug des Schleims berechnen sich als sonstige Bestandtheile des wässrigen Extractes.
Honduras 1874, I.	schmutzig graugelb.	0,102 g.	2,04	gelblichweiss.	0,56 %
" " II.	schmutzig graugelb.	0,105 "	2,1	gelblichweiss.	0,46 "
" 1865.	schmutzig graugelb.	0,213 "	4,26	gelb.	0,27 "
Caracas 1868, I.	schmutzig braungelb.	0,125 "	2,5	hellgelb.	0,60 "
" " II.	schmutzig braungelb.	0,125 "	2,5	hellgelb.	0,68 "
Italia 1865.	schmutzig graubraun.	0,081 "	2,7	gelblichweiss.	0,66 "
Lissbonensis alt.	graubraun.	0,220 "	4,3	gelb.	0,51 "
" 1866.	schmutzig graubraun.	0,173 "	3,46	gelb.	1,54 "
Jamaicensis 1865, I.	dunkel rothbraun.	0,425 "	8, 5	braungelb.	1,24 "
" " II.	dunkel rothbraun.	0,422 "	8,44	braungelb.	1,38 "
Vera Cruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apoth.	schmutzig graubraun.	0,194 "	3,08	hellbraun.	4,42 "
Vera Cruz 1865 ohne Knolle ungewaschene Droge.	schmutzig graubraun.	0,203 "	4,06	hellrothbraun.	3,04 "
Vera Cruz alt, a. Knolle.	schmutzig gelbbraun.	0,091 "	1,82	hellgelb.	1,38 "
" " b. Nebenwurz.	schmutzig kaffeebraun.	0,419 "	8,38	rothgelb.	1,72 "
Smilax aspera.	schmutzig graubraun.	0,107 "	2,14	gelb.	1,78 "
" China.	schmutzig graubraun.	0,114 "	2,28	hellgelb.	1,02 "

Der durch Alkohol ausgeschiedene und getrocknete Schleim, aus abermals frisch bereiteten wässerigen Wurzel-
auszügen, wurde mit Natriummetall geglüht, hierauf ausge-
laugt, filtrirt, mit Eisenoxyduloxylösung und Salzsäure ver-
setzt; es entstand nur eine hellgrün blaue Färbung, so dass
die dem Schleim beigemengten Spuren von Pflanzenalbumin
fast als Null zu betrachten sind. Die vom Schleim abfiltrirte
Flüssigkeit reagirte neutral.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul entstand ein flocki-
ger braungelber Niederschlag.

Basisch essigsaures Bleioxyd gab einen voluminösen
braungelben Niederschlag; ein ähnlicher wurde gebildet von
neutralem essigsauren Bleioxyd. Schwefelsaures Eisenoxydul-
oxyd bewirkte braune Trübung und Niederschlag. Auf die
Flüssigkeit wirkten nicht ein: Salpetersaures Silberoxyd, schwe-
felsaures Kupferoxyd, Quecksilberchlorid und Jodtinktur.

5. Schleimeinäscherung und Gewichtsmenge des aschefreien Schleims.

Es wurden die sub. Ziff. 4 rückständigen Filter mit dem
Schleim im vorhergewogenen Platintiegel eingäschert und so
lange geglüht, bis constantes Gewicht sich herausstellte. Die
in nachstehendem Verzeichnisse angeführten Zahlen des
Aschengehaltes sind nach Abzug des Filtergewichtes in
Rechnung gebracht.

Smilaxsorte.	Filter und Schleimge- wicht.	Aschenge- halt.	Asche in %.	Farbe der Asche.
Honduras 1874, I.	0,102 g.			
„ „ II.	0,105 „	0,021 g.	0,42	grauweiss
Honduras 1865.	0,213 „	0,020 „	0,40	gelbgrau
Caracas 1868, I.	0,125 „			
„ „ II.	0,125 „	0,010 „	0,20	hellgrau

Smilaxsorte.	Filter und Schleimgewicht.	Aschengehalt.	Asche in %.	Farbe der Asche.
Italica 1865.	0,081 g.	0,005 g.	0,16	gelbgrau.
Lissbonensis alt	0,220 „			
Lissbonensis 1866.	0,173 „	0,057 „	1,14	grau.
Jamaicensis 1865, I.	0,415 „			
„ „ II.	0,422 „	0,068 „	1,38	gelbgrau.
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	0,194 „	0,024 „	0,48	gelbgrau.
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewasch.				
Drogue	0,203 „	0,019 „	0,38	graugelb.
Veracruz alt, a) Knolle	0,091 „	0,012 „	0,24	grau.
„ „ b) Nebenwurzel	0,419 „	0,026 „	0,52	gelbgrau.
Smilax aspera	0,107 „	0,030 „	0,6	hellgrau.
				bräunlich-
Smilax China	0,114 „	0,005 „	0,1	grau.

In dieser Gruppe blieben leider vier Posten (bei der Sarsaparilla von Honduras, Caracas, Lissabon und Jamaica) unausgefüllt, indem die betreffenden Schleimfilter durch unvorhergesehene Umstände verunglückten. Die betreffenden Lücken sind indess durch Parallelbestimmungen ergänzt, so dass im Wesentlichen und Ganzen dadurch kein besonderer Abbruch entstanden ist.

6. Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in den Smilaxsorten.

In der sub Ziff. 4 rückständigen Wurzelsubstanz wurde der Stärkegehalt bestimmt und zwar durch Ueberführung desselben in Zucker vermittelt 50 CC. vierprocenthaltiger verdünnter Schwefelsäure und achtstündigen Erhitzens auf dem Dampfbade, bis keine Reactionseinwirkungen weder mit Jodtinktur auf Amylum, noch mit Alkohol auf Dextrin wahr-

nehmbar waren. Jede der erhaltenen Lösungen wurde kalt durchfiltrirt und mit destillirtem Wasser auf 100 CC. verdünnt. Sie besaßen eine hellgelbe Farbe.

Durch Titriren mit Fehling'scher Probelösung erfolgte bei dreimal wiederholtem Versuch der Verbrauch an Zuckerflüssigkeit für je 10 CC. schwefelsauren Kupferoxydes, anzeigend 0,05 Traubenzucker oder 0,045 Stärke, in nachstehenden CC. Mengen:

Smilaxsorte.	CC. Verbrauchsmengen der Zuckerlösung für 10 CC. Fehling'scher Probelösung.	Stärkemehlgehalt in %.
Honduras 1874, I.	2,0 CC.	45,0
" " II.	2,0 "	45,0
Honduras 1865.	14,4 "	6,25
Caracas 1868, I.	3,8 "	23,68
" " II.	3,8 "	23,68
Italica 1865.	7,4 "	20,27
Lissbonensis alt	4,3 "	20,49
Lissbonensis 1866.	6,3 "	14,34
Jamaicensis 1865, I.	20,5 "	4,39
" " II.	20,5 "	4,39
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke	13,0 "	6,92
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewaschene Drogue	13,0 "	6,92
Veracruz alt, a) Knolle	29,0 "	3,1
" " b) Nebenzurzel	9,6 "	9,37
Smilax aspera	6,0 "	15,0
Smilax China	3,0 "	30,0

7. Bestimmung des Aschengehaltes.

Die gröblich gepulverte Wurzel sub. Ziff. 1 im vorher gewogenen Platintiegel vollständig eingeäschert und geglüht,

bis keine Gewichtsabnahme ferner zu beobachten war, war gefärbt und besass an Gewicht:

Smilaxsorte.	In Arbeit genommen.	Gewicht der Asche	Asche in %.	Farbe der Asche.
Honduras 1874, I.	1,116 g.	0,053 g.	4,74	graugelb.
„ „ II.	1,0 „	0,048 „	4,8	graugelb.
„ 1865.	1,007 „	0,062 „	6,15	braungelb.
Caracas 1868, I.	1,015 „	0,043 „	4,23	graugelb.
„ „ II.	1,0 „	0,042 „	4,2	graugelb.
Italica 1865.	0,755 „	0,031 „	4,1	hellgraugelb.
Lissbonensis alt.	1,067 „	0,069 „	6,46	grau.
„ 1866.	1,011 „	0,044 „	4,35	braungelb.
Jamaicensis 1865, I.	1,030 „	0,084 „	8,15	bräunlichgrau.
„ „ II.	0,438 „	0,036 „	8,21	bräunlichgrau.
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apoth.	1,0 „	0,068 „	6,8	gelbgrau.
Veracruz 1865 ohne Kn., ungewasch. Drogue	1,0 „	0,124 „	12,4	graugelb.
Veracruz, a) Knolle „ b) Nebenwurzel	1,011 „	0,033 „	3,26	graugelb.
„ „	1,002 „	0,069 „	6,88	hellgrau.
Smilax aspera	1,0 „	0,043 „	4,3	gelbgrau.
„ China.	1,005 „	0,016 „	1,59	graubraun.

Behufs einer vergleichenden Uebersicht der hauptsächlichsten Bestandtheile dieser Sarsaparillsorten habe ich nachstehende Tabelle angefertigt, in welcher die gefundenen Werthe für jeden Bestandtheil, in Procenten berechnet, ausgedrückt sind.

Die Mengen sind in Procenten ausgedrückt.

Sarsaparilla.	Feuchtigkeit.	Spirtuöses Extract.	Smilacin.	In Wasser lös- liche Anthelle des spiritulösen Extractes.	Wässriges Extract.	Schleim.	Asche des Schleimes.	In Alkohol lös- liche Anthelle des wässrigen Extractes.	Stärke.	Zucker.	Asche der Wurzelsubstanz.
Honduras 1874, I.	10,39	5,5	0,54	4,96	2,6	2,04		0,56	45,0		4,74
" " II.	10,3	5,44	0,58	4,86	2,56	2,1	0,42	0,46	45,0		4,8
" 1865.	10,32	13,38	1,26	12,12	6,98	4,26	0,4	2,27	6,25		6,15
Caracas 1868, I.	11,33	9,62	1,5	8,12	3,1	2,5		0,60	23,68		4,23
" " II.	11,2	9,42	1,6	7,82	3,18	2,5	0,2	0,68	23,68	Spuren	4,2
Italica 1865.	11,12	8,43	0,86	7,57	3,36	2,7	0,16	0,66	20,27		4,10
Lissbonensis alt.	11,62	9,16	0,86	8,30	4,81	4,3		0,51	20,49		6,46
" 1866.	10,97	8,66	0,86	7,80	5,0	3,46	1,14	1,54	14,34		4,35
Jamaicensis 1865, I.	11,16	12,34	1,68	11,66	9,74	8,5		1,24	4,39		8,15
" " II.	11,19	12,22	1,78	10,44	9,82	8,44	1,38	1,38	4,39		8,21
Veracruz ohne Knolle 1874, aus einer hiesigen Apotheke:	10,7	9,2	1,42	7,78	7,5	3,08	0,48	4,42	6,92	Spuren	6,80
Veracruz 1865 ohne Knolle, ungewaschene Droge.	9,8	14,8	1,5	13,3	7,1	4,06	0,38	3,04	6,92		12,4
Veracruz alt, a) Knolle.	8,11	7,84	1,24	6,60	3,2	1,82	0,24	1,38	3,1		3,26
" b) Nebenwurzel.	9,8	9,22	1,48	7,74	10,1	8,38	0,52	1,72	9,37		6,88
Smilax aspera.	9,1	13,98	5,12	8,86	3,92	2,14	0,6	1,78	15,0	Spuren	4,3
" China.	12,53	3,54	0,68	2,86	3,3	2,28	0,1	1,02	30,0		1,59

Da das specifisch Wirksame in den Sarsaparillwurzeln wahrscheinlich nur dem Smilacingehalte zuzuschreiben ist, so wäre nach den aufgezeichneten Resultaten sowohl der Veracruzsorte, als der billigsten von allen, als auch der Sarsaparille von Jamaica, das Wort zu reden. Bevorzugte Anwendung hat erstere in Amerika, England und Frankreich gefunden, und letztere in England.

Dorpat, Januar 1875.

Prüfung der Marantastärke.

Von K. Calmberg, Apotheker in Darmstadt.

Nach der Pharmacopöe soll die Marantastärke mit zehn Theilen einer Mischung aus 2 Th. Salzsäure und 1 Th. Wasser, nach 10 Minuten langem Schütteln keine Gallerte bilden, — eine Prüfung, die ich kürzlich zum erstenmale vornahm.

Zwei Proben, direct aus England, von gut renommirtem Hause bezogener Marantastärke, wurden mir von einem Droguisten zur Untersuchung übersandt, und als die eine schneller wie die andere, fast momentan, sich mit der Säure, nach vorschriftsmässiger Behandlung in Schleim verwandelte, bezog ich noch aus 5 Apotheken Muster, welche ausnahmslos ebensowohl, wie die, die ich in meiner Apotheke vorrätzig habe, zur Gallerte wurden. Da ich nun nach der äusseren Beschaffenheit alle diese Sorten, mit Ausnahme einer einzigen, die aus derselben Quelle stammt, aus der ich unlängst das schlechte Pfeffermünzöl erhielt, für ächt halte, indem sie namentlich unter dem Mikroskop (bei 500 maliger Vergrösserung), wenn auch nur bei Licht, deutlich die characteristische, fast gleich grosse Körnerbildung zeigen, so muss hier ein ganz bedeutender Irrthum vorliegen, oder leider zur Feststellung der in der Pharmacopöe aufgenommenen Prüfungsmethode, gerade eine Arrow-root-Sorte, die innerhalb 10 Minuten keinen Schleim gab und auch nur grade diese eine Sorte allein,