von Wasser, Öl, Seife und Hautfragmenten bedienen sie sich eines Reagensglases von 60 bis 80 mm Länge und 15 bis 20 mm Durchmesser, in dessen Boden ein Loch geblasen ist. Auf den Boden legt man zunächst eine dünne Watteschicht, dann steckt man statt einer Extraktionshülse ein aschefreies Filter von 12 cm Durchmesser mit der Spitze nach unten in das Rohr, so dass die Spitze auf der Watte aufsteht. Dieses Filter füllt man mit zusammengerolltem, aschefreiem Filtrierpapier gut aus und bringt obenauf noch eine Watteschicht. Die ganze Vorrichtung wird getrocknet und tariert. Dann entfernt man die obere Watteschicht, lässt Degras auf das Filtrierpapier auftropfen, so dass er völlig aufgesaugt wird und die untere Watteschicht nicht erreicht; dann fügt man die obere Watteschicht wieder hinzu und bestimmt durch abermalige Wägung das Gewicht der Einwäge. Die Röhre wird nunmehr in einen Wassertrockenkasten gebracht; ihr unteres Ende wird mit einer Saugpumpe verbunden, die, unter schwacher Aspiration, heisse Luft durch das Loch im Boden von oben her durch das Reagensrohr hindurchsaugt. Man trocknet in dieser Weise bis zur Gewichtskonstanz, die in verhältnismässig kurzer Zeit erreicht wird. Dann bringt man das ganze Röhrchen in einen Soxhlet-Apparat und extrahiert mit Petroläther; das erhaltene Extrakt entspricht dem Ölgehalt des Degras. Nunmehr wird noch mit Alkohol extrahiert, wobei Seife in Lösung geht, deren Menge am besten durch Wägung des Röhrchens vor und nach dieser Extraktion ermittelt werden kann. Das Röhrchen enthält nun nur noch Hautfragmente und Achenbestandteile; letztere bestimmt man, indem man das Filter herausnimmt und einäschert; aus der Differenz ergibt sich dann noch der Gehalt an Hautfragmenten. — Den Degrasbildner bestimmten die Verfasser nach Jean, das heisst sie ermittelten lediglich die Oxyfettsäuren, deren Seifen nicht aussalzbar waren.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Kopaivabalsam. L. van Itallie und C. H. Nieuwland¹⁾ berichten über die Untersuchung von surinamensischem Kopaivabalsam. J. F. Pool²⁾ machte vor einigen Jahren über

¹⁾ Archiv d. Pharmazie **242**, 539.

²⁾ Jahresbericht d. Pharmazie 1897, S. 74—75.

den in Surinam als »hoepel« oder »hocperolie« bekannten Balsam von *Kopaifera guianensis*, den Kopaivabalsam Surinams, Mitteilung. Nach Pool findet der Balsam nur als Volksmittel Anwendung, da er seiner dünnflüssigen Konsistenz wegen in den Apotheken nicht gebraucht werden darf; nach seiner Ansicht sind alle Arten Kopaivabalsam ursprünglich dünnflüssig, die dickflüssigen Balsame sollen aus jenen durch Verharzung oder gar durch Verfälschung hervorgehen.

van Itallie und Nieuwland haben nun sieben Sorten des Surinambalsams untersucht, vier von diesen Proben waren dickflüssig, die anderen dünnflüssig. Die Balsame gaben bei der Untersuchung folgende Grenzwerte: Spezifisches Gewicht 0,9599—0,9611; Säurezahl 14,65—59,19; Verseifungszahl 25,2—77,4; Gehalt an ätherischem Öl 41—69,1 $\frac{0}{10}$. Als charakteristische Reaktion für den Surinam-Kopaivabalsam geben die Verfasser folgende an: Fügt man zu einer Mischung aus einem Tropfen Balsam und 1 cc Essigsäureanhydrid einen kleinen Tropfen Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung des Anhydrids schön blau; die von den Verfassern untersuchten Surinambalsame gaben alle diese Reaktion, während der Marakaibobalsam sie nicht gab.

Geruch und Geschmack des Surinambalsams sind denen des Marakaibo- und auch des Parabalsams ähnlich. Schüttelt man den Surinambalsam mit $\frac{1}{3}$ Volumen Ammoniakflüssigkeit von 10 $\frac{0}{10}$, so bildet sich eine Emulsion, aus welcher sich bei ruhigem Stehen nach einiger Zeit Öltropfen abscheiden. Gegen Chloralhydratlösung von 80 $\frac{0}{10}$ verhält sich der Balsam in der gleichen Weise, wie March¹⁾ für den gewöhnlichen Kopaivabalsam angibt. Beim Schütteln mit der Chloralhydratlösung scheidet sich an der Oberfläche ätherisches Öl ab, die Harzchlorallösung färbt sich nicht.

Durch Destillation mit Wasserdampf erhielten die Verfasser ein flüchtiges Öl. Gegen Ende der Destillation setzten sich in dem Kühlrohre farblose Kristalle ab, die man zunächst durch Pressen zwischen Filtrierpapier von dem anhängenden Öle befreit, dann mit Petroläther wäscht und schliesslich aus Ätheralkohol umkristallisiert. Die Kristalle sind farb- und geruchlos, sie verbrennen auf dem Platinblech ohne Rückstand, bei 80° fangen sie an zu sublimieren und sich gelb zu färben, ihr Schmelzpunkt liegt bei 113 bis 115°. Die Analyse liefert Zahlen, welche zu der Formel $C_{15}H_{26}O$ führen. Der Körper löst sich leicht in Äther, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol und Pyridin,

¹⁾ Archiv d. Pharmazie 240, 126.

in Wasser ist er unlöslich. Der Körper gibt die für cholestolartige Substanzen charakteristischen Reaktionen. Salkowski-Hesse'sche Reaktion; Chloroform farblos; Schwefelsäure gelb; Fluoreszenz nicht wahrnehmbar. Liebermann'sche Reaktion: Die Lösung einiger Milligramme des Körpers in 1 cc Essigsäureanhydrid färbt sich durch eine Spur Schwefelsäure nach einander rot, grün und gelb; die Lösung fluoresziert grün. Schulze-Mach'sche Reaktion: Erhitzt man einige Milligramme der Substanz mit einigen Tropfen einer Mischung von Ferrichlorid und Salzsäure, so werden die nicht gelösten Partikelchen violettrot-blau-missfarben; der so erhaltene Rückstand löst sich in Chloroform mit stahlblauer Farbe. Hinsichtlich der Untersuchung des ätherischen Öles muss ich auf das Original verweisen.

van Itallie und Nieuwland¹⁾ haben von Schimmel & Co. bezogene Kopaivabalsame der oben besprochenen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure unterzogen, welche folgendes ergab: Parabalsam lieferte eine dunkelblaugrüne, später dunkelblauviolette Farbe; Bahiabalsam eine blaue und Angosturabalsam eine dunkelviolette. Die Farbenreaktionen bei diesen Drogen haben demnach nur einen bedingten Wert.

Das D. A. B. IV sagt über die Prüfung des Kopaivabalsams unter anderem: Kopaivabalsam gibt mit Chloroform, Petroleumbenzin, Amylalkohol und absolutem Alkohol klare, allenfalls leicht opalisierende Lösungen. G. Weigel²⁾ bemerkt zu dieser Prüfungsvorschrift, dass er die von Caesar und Loretz, sowie von Gehe & Co.³⁾ bei der Untersuchung des Kopaivabalsams gemachten Erfahrungen nur teilen könne, dass namentlich die dickeren Balsamsorten, wie sie das D. A. B. IV dem spezifischen Gewichte nach verlangt, mit Petroleumbenzin keineswegs klare oder allenfalls nur leicht opalisierende, sondern meist trübe Lösungen geben, bei welchen sogar sehr häufig starke flockige Ausscheidungen auftreten. Weigel schlägt deshalb für die Prüfung der Löslichkeit des Kopaivabalsams in Petroläther folgende Fassung vor: Der Kopaivabalsam löst sich in ein bis zwei Teilen seines Volumens Petroleumbenzin klar auf, trübt sich aber auf weiteren Zusatz von Petroleumbenzin meist unter Flockenbildung.

Dohme⁴⁾ berichtete in einem Vortrage auf der Apotheker-Versammlung in Kansas über die Untersuchung von zwölf verschiedenen

1) Schimmel & Comp. Bericht, Oktober 1906, S. 18.

2) Pharm. Zentralhalle 45, 1.

3) Vergl. diese Zeitschrift 43, 524.

4) Pharm. Zentralhalle 46, 231.

Handelssorten von Kopaivabalsam, die er in Gemeinschaft mit H. Engelhardt ausgeführt hat. Das Untersuchungsmaterial entstammte dem amerikanischen Drogenmarkte. Die Untersuchungen bezogen sich auf:

1. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes; dasselbe betrug bei sechs Sorten Para-Balsam 0,923—0,975; bei einem Marakaibo-Balsam 0,983; bei einem Angostura-Balsam 0,991; bei einem Maranham-Balsam 0,976; bei einem Balsam aus Zentral-Amerika 0,976 und bei zwei afrikanischen Balsamen 0,966 und 0,990.

2. Zum Nachweis von Gurjunbalsam wurden folgende Prüfungen ausgeführt: 2 bis 4 Tropfen des Balsams sollen, mit 1 bis 2 cc einer Mischung von 1 Teil Schwefelsäure mit 25 Teilen Eisessig gemischt, keine rote oder violette Färbung geben; nach Ansicht des Verfassers sollen sich auf diese Weise 15 und mehr Prozent Gurjunbalsam nachweisen lassen. Schüttelt man den Balsam mit 3 bis 4 Volumen Wasser und mischt das wässerige Filtrat mit dem gleichen Volumen Salzsäure, so soll innerhalb 15 Minuten keine Rotfärbung auftreten. Diese Reaktion zeigt nach dem Verfasser 10 und mehr Prozente Gurjunbalsam an. Löst man einen Teil Balsam in 19 Teilen Schwefelkohlenstoff und mischt diese Lösung mit einer frisch bereiteten und erkalteten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Salpetersäure, so darf keine Rotfärbung auftreten. Die Reaktionsgrenze soll nach dem Verfasser bei 10 und weniger Prozenten Gurjunbalsam liegen. Mischt man 1 cc Balsam mit 3 cc Alkohol und 1 g Zinnchlorür und kocht, so soll bei Gegenwart von 10 und mehr Prozenten Gurjunbalsam eine rote, innerhalb dreissig Minuten in Violettblau umschlagende Färbung auftreten. Schüttelt man einen Teil Balsam mit 5 Teilen Wasser von 50° und erwärmt die Mischung im Wasserbade, so sollen sich zwei klare Schichten aber keine Emulsion bilden. Mischt man 6 bis 8 Tropfen Balsam mit 4 cc Essigäther und zwei Tropfen Schwefelsäure, so soll innerhalb fünfzehn Minuten keine Rotfärbung auftreten. Nach den Erfahrungen des Verfassers hat diese Reaktion keinen Wert. Für die empfindlichste Prüfung auf Gurjunbalsam hält der Verfasser die folgende: Man mischt 1 cc Eisessig mit 4 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,42 und überschichtet dieses Gemisch mit 4 Tropfen Balsam; bei Gegenwart von Gurjunbalsam soll eine rote Zone entstehen.

3. Zum Nachweise von Paraffin im Kopaivabalsam erwärmt man 1 Volumen Balsam mit 3 Volumen Alkohol; nach dem Erkalten und einstündigem Stehen sollen sich keine Öltropfen abscheiden.

4. Um Terpentin nachzuweisen, erhitzt man den Balsam, es darf kein Terpentingeruch auftreten.

5. Der Verfasser hält alle für den Nachweis von Kolophonium im Kopaivabalsam vorgeschlagenen Prüfungsmethoden für nicht zuverlässig; ebenso hält er die Löslichkeit des Balsams in organischen Lösungsmitteln für nicht ganz konstant und zuverlässig.

6. Um fette Öle im Kopaivabalsam nachzuweisen, kocht man 20 Tropfen Balsam 4 bis 5 Minuten lang mit 1 cc alkoholischer Natronlauge von 20 %; mischt man die Lösung nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Äther, so soll keine Gallerte entstehen.

7. Dohme hat eine grosse Anzahl von Bestimmungen der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen im Kopaivabalsam ausgeführt, nach seiner Ansicht hat die Bestimmung der Ester- und Verseifungszahl keinen Wert. Die Säurezahl hat nur wirklichen Wert, wenn die Abwesenheit von Kolophonium und Gurjunbalsam sicher festgestellt ist, da sich leicht Kombinationen dieser beiden Stoffe mit der verlangten Säurezahl herstellen lassen. Die Esterzahl hat nur bei einer Verfälschung mit fetten Ölen Wert, da sie dann erheblich zu hoch gefunden wird, bei vermindertem spezifischen Gewicht.

8. Zur Prüfung des Kopaivabalsams schlägt der Verfasser folgendes Verfahren vor: Man erhitzt den Balsam 48 Stunden auf dem Wasserbade, ein guter Kopaiva-Balsam muss über 50 % eines hellen, durchsichtigen und zerreiblich spröden Rückstandes hinterlassen. Gurjunbalsam hinterlässt hierbei unter 25 %. Der Rückstand hat bei Gurjunbalsam die Säurezahl 35 bis 40, bei Kolophonium dagegen die Säurezahl 157 bis 175.

Utz¹⁾ bestimmt zur Beurteilung von Kopaivabalsam den Brechungsindex mittels eines Abbe'schen Refraktometers bei 15°. Utz fand bei der Untersuchung verschiedener Handelsmarken Werte, die zwischen den Zahlen 1,5088 und 1,5288 lagen. Ein Zusatz von Gurjunbalsam zum officinellen Kopaivabalsam lässt sich durch die Bestimmung der Refraktion nicht erkennen, da beide Balsame annähernd das gleiche Brechungsvermögen haben. Die Bestimmung der Refraktion ist zweckmässig, wenn Verfälschungen des Balsams mit fetten Ölen und mit Terpentinöl vorliegen, da diese Öle einen wesentlich niedrigeren Brechungsindex besitzen.

Über die Prüfung von Kopaivabalsam auf Gurjunbalsam berichtet Ch. E. Vanderkleed²⁾. Der Verfasser bespricht einige

1) Schimmel & Co. Bericht, April 1906, S. 13.

2) Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 62, 109.

Methoden zum Nachweise von Gurjunbalsam im Kopaivabalsam und empfiehlt, die von Turner angegebene Methode in folgender Weise auszuführen: Man löst vier Tropfen des zu untersuchenden Balsams in 3 cc Eisessig, fügt einen Tropfen einer frisch bereiteten, wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (10%) hinzu und schichtet die Mischung über zwei Kubikzentimeter konzentrierte Schwefelsäure, an der Berührungsstelle tritt immer eine schwarze Färbung auf, aber bei Gegenwart von mehr als 2% Gurjunbalsam soll die überstehende klare Schicht gefärbt erscheinen.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Fettbestimmung. Für die quantitative Bestimmung von Fett und von unverseifbaren Substanzen in tierischem Material haben Muneo Kumagawa und Kenzo Suto¹⁾ ein neues Verfahren ausgearbeitet, in dem ausschliesslich die Menge der hohen Fettsäuren ohne Rücksicht darauf, zu welchen Verbindungen dieselben gehören, bestimmt werden. Die Verfasser konnten nämlich zeigen, dass alle Methoden zur Bestimmung von Fett, welche auf einfacher Extraktion beruhen, falsch sind. Alle diejenigen Methoden, welche besonders hohe Ausbeute liefern, wie die Alkoholmethode von Rosenfeld, Bogdanow u. s. w., zeigen in ihren Extrakten eine Verunreinigung in einer Grösse von $17,4-46\%$, und dabei bezüglich der hohen Fettsäuren ein Defizit von ungefähr 10% . Letzteres fand sich auch bei der Methode der Ätherextraktion, respektive Petrolätherextraktion, von Soxhlet, E. Voit, W. Glikin u. s. w. Die Verdauungsmethode von Pflüger-Dormeyer, welche diesen Verlust zu vermeiden bezweckte, liefert eine so beträchtliche Menge Beimengungen, dass dieselben $16,7-40\%$ der Fettarten entsprechen. Trotzdem entgehen auch bei dieser Methode über 10% der hohen Fettsäuren der Bestimmung. Die Verseifungsmethode von v. Liebermann-Székely, welche dem Prinzip nach richtig ist, leidet hingegen daran, dass sie eine viel zu grosse Menge niederer Fettsäuren mitbestimmt, welche unzweifelhaft aus der Zersetzung anderer Fleischbestandteile stammen. Auch bei dieser Methode entgehen ebenfalls etwa 9% der hohen Fettsäuren der Bestimmung. Ebenso hat

¹⁾ Biochem. Zeitschrift 8, 203.