dicke verdampft und darauf mit dem weingeistigen Auszuge gemischt, bei mässiger Wärme bis zur Trockne verdampft. Dieses Extract enthält nun alle in Wasser und Weingeist löslichen Bestandtheile des angewandten Opiums. Von dem auf diese Weise erhaltenen trockenen Opiumextract werden 2 Unzen in 40 Unzen rectific. Spiritus und 40 Unzen beim wässerigen Auszuge erhaltenen Opiumwasser gelöst und filtrirt.

60 Gran dieser Tinctur enthalten nach dem angegebenen Verhältniss stets 6 Gran Opiumextract.

Will man dieses Extract zur Bereitung des *Laud. liq. Syd.* (*Tinct. opii crocata*) benutzen, so kann der Safran, die Nelken und der Zimmt vorher mit Wein ausgezogen und in diesem aromatischen Weine, mit einer bestimmten Menge Opiumwasser gemischt, eine bestimmte Menge Opiumextract aufgelöst werden.

Einige Bemerkungen über die Prüfung des Leberthrans mittelst Schwefelsäure und Salpetersäure;

von

E. Volland.

Im Jahre 1848 theilte ich in diesem Archive*) eine Untersuchung mehrerer von Krämern eingekauften Leberthran-Proben, so wie des Berger blanken Leberthrans, von verschiedenen Materialisten in Bremen eingekauft, mit. Es hatten sich in diesen Artikel zwei Druckfehler eingeschlichen, welche später berichtigt wurden**).

Wiggers hat in seinem Jahresbericht***) einen Auszug meiner Mittheilungen gegeben. In diesen ist einer der berichtigten Druckfehler mit übergegangen. Dies ist

*) Archiv der Pharm. II. R. Bd. 53. p. 56—59.

**) Ebendasselbst. Bd. 53. p. 384.

***) Jahresber. üb. d. Fortschritte der Pharm. etc. von Prof. Scherer, Dr. Heidenreich und Prof. Dr. Wiggers. VIII. Jahrgang. p. 152 u. 153.

zu entschuldigen, da die Berichtigung an einer nicht in die Augen fallenden Stelle statt fand. Auffallen musste es mir aber, von Wiggers ganz missverstanden zu sein, indem derselbe mir Behauptungen unterlegt, die ich in jenem Artikel gar nicht ausgesprochen habe. Ausserdem glaubt Wiggers andere Folgerungen aus meinen Untersuchungen ziehen zu müssen, als ich gethan habe.

Deshalb ersuche ich die Redaction dies. Archivs, diesen Zeilen einen Platz in demselben zu gestatten als Erwiderung auf jene Mittheilungen von Wiggers.

Dieser sagt in seinem Jahresberichte: »Er (Volland) glaubt, dass Mouchon gar keinen ächten Gadusleberthran, sondern anstatt dessen vielleicht die unter dem Namen *Huile de poisson desinfectée* in Frankreich cursirende Mischung von Baumöl (muss heissen Brennöl) und mit Kali gereinigtem Thran, und anstatt Rochenleberthran wahren Gadusleberthran unter Händen gehabt haben könne.«

Die letztere von Wiggers mir zugeschriebene Vermuthung habe ich an keiner Stelle meiner früheren Mittheilungen ausgesprochen. — Welch ein Widerspruch läge auch darin, wenn ich erst behauptete, Mouchon habe gar keinen ächten Gadusleberthran unter Händen gehabt, und gleich darauf, er habe statt Rochenleberthran wahren Gadusleberthran unter Händen gehabt. Es sei mir gestattet, kurz auf meine früheren Mittheilungen zurückzukommen.

Die Leser werden sich vielleicht noch erinnern, dass Mouchon angiebt, dass concentrirte Schwefelsäure den Rochenthran hellroth und darauf dunkelviolet, den Gadusthran dagegen rasch schwarz färbe; dass Salpetersäure den Rochenthran nicht merklich verändere, den Gadusthran aber orangebraun färbe; endlich, dass Chlorgas die Farbe des Rochenthrans nicht verändere, aber den Gadusthran, so wie den Thran von Wallfisch, Sardellen u. s. w. rasch dunkelbraun färbe.

Ich hatte nun wiederholt Gadusleberthran von verschiedenen Materialisten mit den oben angeführten Rea-

gentien geprüft, und gefunden, dass dieser sich gerade so verhalte, wie der von Mouchon untersuchte Rochenthran, und nicht so, wie Mouchon dieses vom Gadusleberthran angiebt. Hieraus schloss ich denn, dass der von Mouchon untersuchte Gadusleberthran kein solcher gewesen sei, aber nicht, dass der von Mouchon untersuchte Rochenleberthran Gadusleberthran gewesen sei. In meinen früheren Mittheilungen heisst es hierüber wörtlich:

»Es scheint, dass Herrn Mouchon gar kein ächter »Leberthran von Gadusarten bei seinen Versuchen zu Gebote stand.«

Theils diese irrige Auffassung meiner Mittheilungen, theils die von der meinigen abweichende Ansicht Wiggers über die aus meiner Untersuchung zu ziehenden Schlüsse, veranlassen Wiggers dann zu folgenden Bemerkungen:

»Das Resultat ist also, dass die von Mouchon für »den Rochenthran angegebenen Reactionen auf den Gadus-»thran zu beziehen und für diesen richtig sind.« (Wo habe ich in meinen Mittheilungen nachgewiesen oder nachzuweisen gesucht, dass diese Reactionen auf den Rochenthran nicht zu beziehen und für diesen nicht richtig sind?) »Rochenthran stand Volland nicht zu Gebote. — Dieser »Thran ist bekanntlich noch keine Handelswaare, und die »Apotheker in einigen Theilen von Belgien und Frankreich bereiten sich ihren Bedarf selbst. Mouchon konnte »daher wohl ächten Rochenleberthran vor sich haben (ist auch gar nicht bezweifelt) gleich wie auch ächten Gadus-»thran, und Volland's Erklärung scheint mir deshalb »nicht so wahrscheinlich, als die Annahme, dass Mouchon die gefundenen Reactionen beider Thranarten verwechselt dem Druck übergeben habe.«

Das Resultat, welches ich aus den von mir mitgetheilten Untersuchungen folgern zu dürfen glaubte, war der Hauptsache nach folgendes:

4) Die von mir untersuchten Proben von gewöhnlichem Thran enthielten Jod, und der Jodgehalt eines Thranes kann deshalb nicht den Beweis liefern, dass man

Leberthran vor sich habe, welches mit den Versuchen von Marquard *) übereinstimmt, denen Gmelin **) widerspricht.

2) Der Gadusleberthran verhält sich gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorgas ebenso, wie der von Mouchon untersuchte Rochenleberthran, und nicht so, wie Mouchon dieses vom Gadusleberthran angiebt.

3) Die rothe und dann violette Färbung des Leberthrans beim Vermischen von einigen Drachmen desselben mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure rührt höchst wahrscheinlich von den Gallenbestandtheilen des Leberthrans her, und scheint somit Schwefelsäure ein gutes Reagens, um nachzuweisen, dass ein Thran von Lebern auf gewöhnliche Art bereitet sei und Gallenbestandtheile enthalte.

Die Annahme von Wiggers, dass Mouchon die Reactionen beider Thranarten verwechselt dem Drucke übergeben habe, ist sehr unwahrscheinlich. Alsdann müssten ja die Reactionen, welche er für den Gadusleberthran angiebt, für den Rochenleberthran richtig sein. Der Rochenleberthran wird aber von den Lebern der Raja-Arten bereitet, enthält deshalb auch höchst wahrscheinlich Gallenbestandtheile, und müsste ebenso wahrscheinlich durch Schwefelsäure erst violett gefärbt und nicht rasch schwarz werden, wie Mouchon dieses vom Gadusleberthran angiebt. Gobley, welcher selbstbereiteten Rochenleberthran mit Schwefelsäure prüfte **), bestätigt meine Vermuthung; er fand, dass dieser dadurch violett und dann roth wurde †).

*) Pfälz. Jahrb. Bd. 6. p. 398.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 31. p. 321.

**) Jahresber. etc. von Prof. Wiggers, 1845. p. 151 u. ebendas. 1849. p. 153. — Journ. de Pharm. et de Chim. Avril 1844. pag. 306.

†) Hier glaube ich die Vermuthung aussprechen zu müssen, dass Gobley das zuerst entstehende Violettroth mit dem rasch darauf folgenden Dunkelviolett als violette Färbung zusammenfasst, und die darauf folgende rothbraune Färbung als rothe Färbung bezeichnet hat. Beim Hinzufügen von einigen Tropfen

Die Annahme Wiggers' von einer Verwechslung beider Thranarten muss um so mehr auffallen, da er einige Zeilen weiter an diese Versuche von Gobley erinnert, und darauf sagt:

»Im Uebrigen erklärt Volland gewiss richtig die »Reaction des Gadusleberthrans mit Schwefelsäure aus den »darin enthaltenen Producten der Metamorphose des Bilins, »so dass also Schwefelsäure ein bequemes Mittel ist, dar- »zulegen, dass ein Thran von Lebern bereitet sei und Bestandtheile von metamorphosirter Galle enthalte.«

Die Annahme von Wiggers wird ferner auch dadurch unwahrscheinlich, dass weder Gadusleberthran, noch gewöhnlicher Fischthran nach den von mir mitgetheilten Versuchen durch Chlorgas merklich verändert wurden, und es deshalb unwahrscheinlich scheint, dass gut bereiteter Rochenleberthran durch dasselbe braun gefärbt werde, welches ebenfalls der Fall sein müsste, wenn Mouchon die Reactionen beider Leberthran-Arten verwechselt dem Drucke übergeben hätte.

Somit lag die Annahme nahe, dass Mouchon, welcher sich den Rochenleberthran leicht ächt verschaffen konnte, wirklich solchen ächt vor sich gehabt habe, und dass dieser sich so verhalte, wie Mouchon dieses gefunden hat, und gerade so wie der von mir untersuchte Gadusleberthran, fern aber die Annahme von einer Verwechselung der Reactionen beider Leberthran-Arten.

Da drängte sich mir bei meinen früheren Versuchen denn auch die Frage auf: was möchte Mouchon wohl als Gadusleberthran erhalten haben? Vielleicht gewöhnlichen Thran? Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich dieser (wenigstens die Sorte, welche mir zu Gebote stand, angeblich Südseethran) ähnlich, wie Mouchon dieses vom Gadusleberthran angiebt. Von Chlor-

Schwefelsäure zu Leberthran entsteht zuerst eine violettrothe, mehr oder weniger rasch in Dunkelviolettl übergehende Färbung, welche dann allmählig in Rothbraun, dann in Braunschwarz und zuletzt in Schwarz übergeht.

Anm. d. Verf.

gas wurde derselbe aber nicht merklich verändert, verhielt sich also gegen dies letzte Reagens nicht so, wie Mouchon dieses vom Gadusleberthran und vom Wallfisch- und Sardellenthran angiebt. Gewöhnlicher Thran war es also wahrscheinlich auch nicht gewesen, wenigstens jedenfalls nicht dieselbe Sorte, welche mir bei meinen Versuchen zu Gebote stand.

Da erinnerte ich mich der nachfolgenden Mittheilungen von Girardin und Preisser*), welche ich, da dieselben in diesem Archive noch nicht mitgetheilt sind und für einige Leser Interesse haben möchten, kurz nach dem Jahresbericht von Wiggers hier folgen lasse.

Nach Girardin und Preisser wird Fischthran mit sehr geringen Mengen Aetzlauge zusammengebracht, sogleich entfärbt, und die Masse theilt sich in zwei Schichten; die obere, die beinahe farblos ist, gleicht einem flüssigen klaren Oele, hat jedoch den Geruch nicht verloren. Die untere braun gefärbte abgelagerte Masse enthält den alkalischen und die festeren Theile des Thrans. Das abgesonderte Oel bedarf keiner weiteren Reinigung, und ist, wo der Geruch nicht schadet, zu allen technischen Zwecken anwendbar. Alle bisher bekannten Versuche vermochten noch nicht, dem Thran seinen Geruch zu benehmen. Die in Frankreich unter dem Namen *Huile de poisson désinfectée* verkauft werdende Mischung besteht aus so gereinigtem Thran und Brennöl. Um eine solche Mischung, wenn sie betrüglicher Weise gemacht wird, zu erkennen, bedient man sich des Chlorgases. Wenn nämlich ein Pflanzenöl mit einem kleinen Antheil thierischen Fettes vermischt ist, so wird hindurch strömendes Chlorgas sogleich eine braune Färbung bewirken, während dasselbe auf das unvermischte Oel von keiner Wirkung ist.

Diese Angaben veranlassten mich, durch Mischungen von Thran mit einigen Pflanzenölen Chlorgas zu leiten.

*) Bullet. de la Soc. d'encour. — Pfälz. Jahrb. Bd. 6, p 146. — Jahresber. über die Fortschritte der Pharm. im Jahre 1843 von Siebert, Martius und Scherer. p. 85.

Eine Mischung aus Leberthran mit ungereinigtem Rüböl wurde, wie ich früher mittheilte, braun gefärbt. Mischungen aus Leberthran mit gereinigtem Rüböl, so wie mit abgelagertem Mohnöl, wurden durch Chlorgas nicht verändert.

Durch diese Versuche wäre also die Angabe von Girardin und Preisser in ihrer allgemeinen Fassung als unrichtig nachgewiesen; wahrscheinlich ist dagegen, dass dieselbe für das *Huile de poisson desinfectée* des französischen Handels seine Richtigkeit habe, da die Angabe dieser Herren sich, wie es scheint, auf die Untersuchung dieser Handelswaare stützt, und eine Mischung aus ungereinigtem Rüböl und Leberthran ja auch durch Chlorgas gebräunt wurde.

Somit hielt ich mich denn überzeugt, dass das *Huile de poisson desinfectée*, namentlich wenn es aus ungereinigtem Rüböl und dem auf angegebene Art gereinigten Thran bereitet ist, die Reactionen gebe, welche Mouchon für den von ihm untersuchten Gadusleberthran angiebt. Keineswegs schloss ich daraus aber, dass Mouchon diese Mischung wirklich vor sich gehabt habe, da ja möglicher Weise auch noch andere Oelmischungen oder Oele dieselbe Reaction geben können. Ich erlaube mir die Worte meiner früheren Mittheilung, welche sich hierauf beziehen, und welche auch die erwähnten zwei Druckfehler enthalten, hier anzuführen:

»Sollte derselbe (Mouchon) vielleicht als Gadusleberthran die in Frankreich unter dem Namen *Huile de poisson desinfectée* verkauft werdende Mischung aus mit wenig »Aetzkalkilauge gereinigtem Thran und Baumöl (muss heißen Brennöl) erhalten haben? In dieser Mischung soll »hindurchströmendes Chlorgas sogleich eine blaue (muss heißen braune) Färbung bewirken.«

Diese Frage schrieb ich eigentlich nur nieder, um die Aufmerksamkeit anderer Pharmaceuten, namentlich in Frankreich, auf diesen Gegenstand zu leiten.

Uebrigens appellire ich mit Wiggers gern an französische Chemiker und Pharmaceuten, diese bittend, die

Versuche von Mouchon und mir zu wiederholen und das Resultat der Versuche zu veröffentlichen.

Nachschrift. — Vorstehende Bemerkungen schrieb ich bereits im Juni vorigen Jahres nieder. Im Augusthefte dieses Archivs findet sich im Monatsbericht *) eine Zusammenstellung dessen, was in der letzten Zeit über Leberthran geschrieben ist. Es sei mir erlaubt, auch zu diesen Mittheilungen einige Bemerkungen zu machen, namentlich so weit dieselben von der Prüfung des Leberthrans durch Schwefelsäure handeln. Im Anfange des erwähnten Aufsatzes heisst es:

»Zu bemerken ist zunächst, dass manche Producte, »die für Leberthran verkauft werden, ausschliesslich aus »der Leber, andere dagegen aus den Fettgeweben der Thiere »gewonnen werden; im ersteren Falle also Gallenbestandtheile sich darin finden müssen, die im letzteren fehlen.«

Ueber die Prüfung des Leberthrans mit Schwefelsäure heisst es dann ferner:

»Ueber die Prüfung des Thrans mit Schwefelsäure, »wobei man zu frischem Leberthran einen Tropfen Schwefelsäure setzt, und dadurch eine violette Färbung, die »bald in Gelb oder Rothbraun übergeht, erhält, hat Goble y angegeben, dass das aus Rochenlebern durch Kochen »mit Wasser ausgezogene Oel diese Reaction nicht habe, »sondern mit Schwefelsäure eine klare rothe Flüssigkeit »gebe. So verhält es sich mit dem *Cod-liver-oil*.«

Hierzu die Bemerkung, dass nach Wiggers Jahresbericht **) Goble y von dem durch gelindes Ausbraten erhaltenen Rochenleberthran angiebt, dass derselbe durch Schwefelsäure violett und dann roth gefärbt werde, und dass der Leberthran des Handels nicht durch Auskochen mit Wasser bereitet wird.

*) Archiv der Pharm. II. R. Bd. 59. p. 193—195.

**) Jahresbericht etc. von Prof. Wiggers. 1845. p. 151. — Journ. de Pharm. et de Chim. Avril 1844. p. 306.

Dann heisst es weiter:

»Irrthümlich hat man die violette Färbung, die übrigens nicht bei jedem Leberthran der rothen Färbung vorausgeht, einem Freiwerden von Jod zugeschrieben, was sich leicht widerlegt, da man in diesem Falle das Jod leicht mit Stärke müsste nachweisen können. Im Gegentheile ist Pereira der Meinung, dass jene Reaction einem der organischen Bestandtheile des Thrans, und zwar wie sich aus folgenden Betrachtungen ergibt, einem der Gallenbestandtheile des Oels zukomme. Die Färbung nämlich, welche die Pettenkofersche Gallenprobe ausmacht, ist dieselbe, wie die violette, die hier bei Leberthran, der nach de Jongh Gallenbestandtheile enthält, auftritt. Pettenkofer hat aber auch bemerkt, dass die violette Farbe durch Gegenwart überschüssiger Chloride in Braunroth übergeng. Diese Bemerkung ist beachtenswerth, da sich daraus erklären lässt, wenn manche Leberthran-Arten statt der violetten Färbung sogleich eine braunrothe annehmen.«

Zum Schluss heisst es:

»Die Schwefelsäure ist daher allerdings ein Reagens auf Leberthran, nur kann man dadurch nicht einen guten Leberthran von einem schlechten, oder überhaupt einem anderen unterscheiden. Sie charakterisirt nur solche Oele, die wirklich von Lebern und nicht von andern Theilen der Thiere stammen.«

Hier muss ich zuerst auf den Widerspruch aufmerksam machen, welcher darin liegt dass die Schwefelsäure diejenigen Oele charakterisiren soll, welche wirklich von Lebern gewonnen werden, während vorher der Verfasser durch die Gegenwart überschüssiger Chloride zu erklären sucht, dass manche Leberthran-Arten statt der violetten Farbe sogleich eine braunrothe Farbe annehmen sollen.

Wenn Letzteres wirklich der Fall ist, so wäre die violette Färbung durch Schwefelsäure doch nur ein Charakter für einige Oele, welche aus den Lebern gewonnen werden, und nicht für alle. Unwillkürlich drängen sich hier folgende Fragen auf:

Welche Leberthran-Arten enthalten denn so viel überschüssige Chloride, dass die Farbe auf Zusatz von Schwefelsäure gleich braunroth wird? Wusste der Verfasser auch bestimmt, dass der Leberthran, welcher durch Schwefelsäure gleich braunroth gefärbt wurde, von Lebern gewonnen war? oder war es vielleicht Leberthran des Handels, der aus den Fettgeweben der Thiere bereitet war? welcher letztere doch in der Pharmacie keine Anwendung als Leberthran finden darf. Auf alle diese Fragen lässt uns der Verfasser ohne Antwort. —

Aller blanke Leberthran, welchen ich von den verschiedensten Materialisten bezog und mit Schwefelsäure prüfte, nahm erst eine violette Farbe an, ging dann nach und nach in Braunroth und zuletzt in Schwarz über, wogegen aller Thran, welcher nicht von Lebern gewonnen war, und welchen ich zu prüfen Gelegenheit hatte, durch Schwefelsäure braunroth und dann schwarz gefärbt wurde.

So glaube ich denn, dass wir von jedem Thran, welcher uns als Berger Leberthran verkauft wird, verlangen können, dass er auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure zu einer kleinen Portion desselben anfangs eine violette Farbe annehme, und dass wir jeden zurückweisen können, welcher auf Zusatz von Schwefelsäure gleich braunroth wird. Dass der Thran ausserdem die chemischen und physikalischen Eigenschaften haben müsse, welche man von einem guten Leberthran fordern kann, versteht sich von selbst. Ueber das Verhalten des Leberthrans gegen Schwefelsäure vielleicht nächstens noch einige Bemerkungen.