**Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische
und pharmaceutische Chemie der Herzogl. techn.
Hochschule in Braunschweig.**

Von H. Beckurts.

**Experimentelle Untersuchungen über die Wert-
bestimmung der Harze und Balsame.**

Von H. Beckurts und W. Brüche.

Die Prüfung der Harze und Balsame war bis vor kurzem auf die Beurteilung ihres äusseren Ansehens, des Geruchs und des Geschmacks, auf Bestimmung des specifischen Gewichts, der Härte, des Schmelzpunkts und wenige andere spezielle Verfahren beschränkt. Wohl mit der Erste, welcher in der Erkenntnis der Unzulänglichkeit dieser Kriterien sich eingehender mit der Untersuchung der Harze und Balsame beschäftigte, war E. Hirschsohn*), dessen Arbeiten sich hauptsächlich auf die Löslichkeit der Harze in Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther und auf das Verhalten dieser Harzlösungen zu Reagentien, wie Bleiacetat, Ferrichlorid, Ammoniak, Natriumkarbonat, Essigsäure und Jodlösung beziehen. M. v. Schmidt und F. Erban**) ferner Mills***) und zu fast gleicher Zeit A. Kremel****) wandten die in neuerer Zeit von Köttsdorfer und v. Hübl zur Untersuchung der Fette

*) Beiträge zur Chemie der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame. Dissertation Dorpat 1877; Pharm. Jahresb. 1877, 36.

**) Sitzungsab. d. Mathem.-Naturw. Klasse der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften, Wien 1886, 94, II, 917.

***) Journ. of the Society of Chemic. Industrie 5, 221.

****) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889, 28.

gebräuchlichen Methoden auf Balsame, Gummiharze und Harze an und fanden, daß viele derselben sich durch konstante Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen charakterisieren. Die von den genannten Forschern, zu denen sich in neuerer Zeit noch E. Dieterich†) gesellt hat, erhaltenen Werte zeigen aber, wie aus den Literatur-Angaben hervorgeht, unter einander noch erhebliche Abweichungen, sodaß an ihre Verwertung bei Normierung der an die Harzdrogen zu stellenden Anforderungen noch nicht gedacht werden kann. Dazu sind noch möglichst umfassende Untersuchungen mit notorisch reinem Material verschiedener Provenienz erforderlich. In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sind neben der Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl die von dem Arzneibuche vorgeschriebenen, sowie andere Prüfungsmethoden hervorragenderer Bedeutung berücksichtigt worden. Wo im Laufe der Arbeit Zahlen angeführt werden, sind dies stets Mittelwerte zweier oder mehrerer nahezu übereinstimmender Untersuchungen. Die Untersuchungsobjekte entstammen zum größten Teil der pharmakognostischen Sammlung, sowie hervorragenden Droghäusern, zum kleineren Teile Apotheken. Die Provenienz der letzteren entstammenden Harzdrogen ist in der Arbeit stets als unbekannt bezeichnet.

I. Balsame.

Balsamum Copaivae.

Verfälschungen des Copaivabalsams mit anderen Balsamen, mit Harzen und fetten Oelen kommen häufig vor, sind aber schwierig mit Sicherheit nachweisbar. Zu den von der Pharm. Germ. Ed. II übernommenen Prüfungsvorschriften auf Terpenthin, fette Oele und Gurjunbalsam hat das neue deutsche Arzneibuch noch die Prüfung auf Esterverbindungen als einen der Jetztzeit entsprechenden Prüfungsmodus aufgenommen.

Aus der umstehenden Tabelle sind die unter Anwendung der vom deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Prüfungsmethoden bei der Untersuchung von sechs Balsamen unbekannter und 11 Balsamen bekannter Provenienz erhaltenen Resultate zusammengestellt.

†) Helfenb. Annalen 1888, 1889, 1890.

Nummer	Bezeichnung der Handelssorte	Spezif. Gew. bei 15 0	Beschaffen- heit des Ver- dampfungs- rück- standes	Verhalten der CSalösung zu Salpetersäure u. Schwefelsäure	Wasserprobe Beschaffenh. der		Zur Rückti- trierung verbr. cem ¹ /4N- Salz- säure
					oberen Schicht	unteren Schicht	
1	unbekannt.	0,985	normal.	normal.	blank.	trübe.	19,60
2	desgl.	1,00	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
3	desgl.	0,990	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
4	desgl.	0,995	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
5	desgl.	0,970	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,60
6	desgl.	0,968	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
7	Maracaibo direkt imp.	0,991	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,60
8	Angostura direkt imp.	1,022	desgl.	desgl.	blank, Schaum- ring.	desgl.	19,90
9	Bahia direkt imp.	0,962	desgl.	anfangs rötlich, dann schwach violett.	blank.	desgl.	19,90
10	desgl.	1,031	desgl.	rötlich mit violetter Schimmer.	trübe, starker Schaum.	desgl.	18,80
11	Maracaibo via New-York.	0,995	desgl.	anfangs rötlich, dann violett.	blank.	desgl.	19,90
12	Carthagena direkt imp.	0,988	desgl.	normal.	desgl.	desgl.	19,90
13	Maranham London.	0,956	desgl.	desgl.	blank, starker Schaum.	desgl.	19,90
14	Para direkt imp.	0,984	desgl.	desgl.	blank.	desgl.	19,90
15	Maracaibo.	0,973	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	18,50
16	Para.	0,949	desgl.	schwach violett.	desgl.	desgl.	19,70
17	Ostindicum.	0,955	desgl.	dunkel violett.	starke Trübung	desgl.	19,90

Bemerkenswert ist das bislang noch niemals beobachtete hohe spezifische Gewicht — nämlich 1,031 — des direkt importierten Bahia-Balsams (No. 10), der aber ebenso wie der Angosturabalsam (No. 8) mit dem spec. Gew. 1,022 und der Maracaibobalsam (No. 11) auf Grund des sonstigen chemischen Verhaltens beanstandet werden muß, während sich gegen die Balsame No. 2 mit dem spec. Gew. 1,00, No. 5 mit dem spec. Gew. 0,995 und No. 7 mit dem spec. Gewicht 0,991 nichts Stichhaltiges einwenden läßt. Die Balsame (No. 13, 16, 17) mit niederem spezifischem Gewicht, als das Arznei-

buch angiebt, kommen wegen sonstiger Unzuverlässigkeit nicht in Betracht. Da nun von den vorkommenden Verfälschungsmitteln durchschnittlich

Terpentinöl	ein spec. Gew.	0,855—0,865
Gurjunbalsam	„ „ „	0,955—0,975
Ricinusöl	„ „ „	0,950—0,970
Kolophonium	„ „ „	1,070—1,100
Sassafrasöl	„ „ „	1,070—1,090
Fette Oele	„ „ „	0,910—0,930

besitzen, so wird man ev. Verfälschung mit Sassafrasöl, Terpentinöl, Colophonium und fetten Oelen in den weitaus meisten Fällen aus dem spec. Gew. ersehen können, wohingegen Verfälschungen mit Gurjunbalsam und Ricinusöl bei nur geringer Geschicklichkeit des Fälschers durch eine günstige Kombination der Verhältnisse wohl schwerlich aus dem spec. Gew. dürfte erkannt werden können.

Hinsichtlich der Verdampfungsmethode ergaben die Versuche, daß 10 % Ricinusöl enthaltender, sonst normaler Copaivabalsam einen schmierigen, bei Berührung mit dem Finger backenden Harzrückstand ergab.

Die vom Arzneibuche wiederum rezipierte Flückiger'sche Methode zur Erkennung ev. vorhandenen Gurjunbalsams (Verhalten der Lösung in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure) ergab einen Hinweis auf obige Verfälschung bei Balsam:

No. 9	Bahia, direkter Import
No. 10	Bahia, direkter Import
No. 11	Maracaibo, via New-York
No. 16	Para.

Bei keinem dieser Balsame konnte aber aus dem Verhalten zu Petroläther auf Gurjunbalsam geschlossen werden. Die Lösungen von je 1 Teil derselben in 5 T. Petroläther setzten nach einiger Zeit nur wenige lockere Flocken ab, während bei Gegenwart von nur 5 % Gurjunbalsam eine starke Trübung unter schliesslicher Bildung eines dicken, voluminösen Niederschlages hätte entstehen müssen. Bedenkt man nun, daß ein nur 5 % Gurjunbalsam enthaltender Kopaivabalsam durch sein Verhalten zu Petroleumäther und durch die Flückiger'sche Reaktion als mit Gurjunbalsam verfälscht erkannt wird, und daß die Balsame 9, 10 und 11 bei der Flückiger'schen Reaktion zuerst eine rötliche, dann schwachviolette Färbung

zeigten und dabei gegen Petroläther sich normal verhielten, so muss man mit Hager diese Prüfung als unzuverlässig bezeichnen, da es Kopaivabalsame giebt, welche eine ähnliche Reaktion geben, die sich nur insofern von der des Gurjunbalsams unterscheidet, als der violetten Färbung eine rotbraune vorausgeht. Nur eine sofort eintretende rein violette Färbung bei Ausführung der Flückiger'schen Reaktion gestattet also den Schluss auf die Gegenwart von Gurjunbalsam.

Bei Ausführung der sogenannten Wasserprobe des Arzneibuches wurde bei Balsam No. 10, Bahia, direkter Import eine Färbung der Balsamschicht und Schaumbildung, bei No. 8, Angostura, direkter Import Schaumbildung und bei Balsam No. 13, Maranhão, via London eine anhaltende Schaumbildung beobachtet. Während das Arzneibuch nichts von einem sich bildenden Schaum sagt, sondern nur das Blanksein sowohl der Balsamschicht, als auch der wässerigen Schicht verlangt, muss nach neueren Erfahrungen auch das Auftreten von Schaum als ein Hinweis auf eine eventuell vorliegende Verfälschung gelten, denn die Balsame No. 8, 10 und 13 sind auf Grund des Ausfalls anderer Prüfungen entschieden zu beanstanden. Dagegen bedarf die Forderung einer blanken Balsamschicht, wie einer blanken wässerigen Schicht, wohl dahin einer Richtigstellung, dass nur eine obere blanke Balsamschicht verlangt wird, denn wie anderen Autoren, z. B. Hager und Will, ist es auch uns nicht gelungen, bei notorisch reinen Balsamen eine blanke wässerige Schicht zu erhalten. Diese Trübung der wässerigen Schicht ist auch ganz natürlich, wenn man den Gehalt des Balsams an ätherischem Oel berücksichtigt.

Die Ergebnisse der ausgeführten Bestimmungen von Säure-, Ester-, Verseifungs- u. Jodzahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Zur Orientierung sei nochmals bemerkt, dass die Säurezahl die Menge Aetzkali in Milligrammen ausdrückt, welche ein Gramm Balsam oder Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung gebraucht; die Verseifungszahl die in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche von einem Gramm Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird, darstellt und die Differenz zwischen beiden Zahlen die Esterzahl ist, d. i. diejenige in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche zur Verseifung der Esterverbindungen erforderlich ist. Die Jodzahl endlich ist die in

Prozenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Bestimmung der Säurezahl wird 1 g des Balsams oder gepulverten Harzes in 95procentigem Alkohol gelöst, die Lösung mit Phenolphthalein versetzt und mit Halb-Normal-Kalilauge bis zur Rötung titriert. Bei solchen Harzen, welche nur zum Teil in Alkohol löslich sind, ist ein Abfiltrieren des ungelösten Rückstandes nicht erforderlich, da es gleichgiltig ist, ob man das Filtrat oder die Lösung samt dem Rückstand titriert. Lagen Harze vor, welche durch Sand oder Holzstücke verunreinigt waren, oder sonst fremde Einschlüsse enthielten, so wurde bei den in Alkohol vollkommen löslichen Harzen die alkoholische Lösung durch ein zuvor gewogenes Filter filtriert, der auf diesem bleibende Rückstand mit Alkohol nachgewaschen, bei 100° getrocknet und sein Gewicht von dem des in Arbeit genommenen Harzes abgezogen.

In Alkohol nicht oder nur unvollkommen lösliche Harze dieser Art wurden unter Zusatz von Aether, oder mittelst Terpentinöl in Lösung übergeführt, die Lösung abfiltriert und mit dem Rückstande wie beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird die Lösung von 1 g des zu untersuchenden Balsams oder Harzes in Alkohol mit 25 ccm $\frac{1}{2}$ Norm. alkoholischer Kalilauge 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht und der Alkaliüberschuss mit $\frac{1}{2}$ Normalsäure zurücktitriert. Zur Ermittlung der Jodzahl löst man 1 g des Balsams oder Harzes in 50 ccm Alkohol in einer Schüttelflasche, versetzt mit 25 ccm oder soviel der Hübl'schen Jodlösung, bis das Gemisch nach längerem Stehen rotbraun bleibt und titriert den Jodüberschuss nach 24 Stunden nach vorherigem Zusatz von 10procentiger Jodkaliumlösung mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Natriumthiosulfatlösung zurück.

No.	Provenienz	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	unbekannt.	78	5	83,7	157,6
2	desgl.	90,7	10	100,7	153
3	desgl.	87,6	0	87,6	148,3
4	desgl.	98,1	0	98,1	149,1
5	desgl.	93,8	5	98,8	140,8
6	desgl.	99,9	0	99,9	145,4
7	Maracaibo direkt imp.	95,8	5	100,8	145,1
8	Angostura direkt imp.	99,6	0	99,6	114
9	Bahia direkt imp.	73	0	73	208
10	Bahia direkt imp.	97,5	15,2	112,7	111,2
11	Maracaibo via New-York.	98	0	98	140
12	Carthagena direkt imp.	88,9	0	88,9	143,2
13	Maranham London.	71,5	0	71,5	166,7
14	Para direkt imp.	87,5	0	87,5	148,1
15	Maracaibo	79,3	19,7	99	— ¹⁾
16	Para	38,1	2,9	41,0	155,7
17	Ostindicum.	8,7	0	8,7	151,0

Das deutsche Arzneibuch verlangt die gänzliche Abwesenheit oder die Anwesenheit nur sehr geringer Mengen von Esterverbindungen, ausgehend von der Thatsache, daß der Copaivabalsam wohl freie Säuren, aber keine Ester enthält, und dementsprechend bei einer ganzen Reihe von Balsamen solche gar nicht oder doch nur in geringer Menge konstatiert werden konnten, während der Gurjunbalsam erhebliche Mengen von Estern neben Säure enthält. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden von uns bei einzelnen Balsamen Esterzahlen in der Höhe von 5—19 beobachtet. Entsprechen diese Balsame den Anforderungen des Arzneibuches? Zur Beantwortung dieser Frage schliessen wir bei unseren

¹⁾ Ging leider verloren.

Betrachtungen die Balsame No. 9, 10, 13 und 16 von der weiteren Erörterung aus, da gegen diese auf Grund anderer Prüfungsmoden Einwendungen zu machen sind, und diese deshalb bei der Beurteilung unverfälschter Balsame nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Von den übrigbleibenden Balsamen enthalten nur No. 1, 5, 7 und 15 Esterverbindungen, die Esterzahl beträgt bei den drei ersten 5, bei dem letzten Balsam 19,7. Mit dem Arzneibuch gesprochen, wurden zur Rücktitrierung der Zwecks Zersetzung von Esterverbindungen zugesetzten 20 cem $\frac{1}{4}$ Normalkalilauge nach dem Kochen verbraucht bei:

No. 1	cm	19,60	$\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure
No. 5	"	19,60	" " "
No. 7	"	19,60	" " "
No. 15	"	18,50	" " "

Ohne Bedenken erachten wir die Balsame 1, 5 und 7 noch für zulässig, zumal alle anderen Prüfungsmethoden normale Beschaffenheit derselben anzeigen. Ueber den Balsam No. 15 mit der Esterzahl 19,7 lässt sich auf Grund der bislang vorliegenden Erfahrungen Bestimmtes nicht sagen. Das sonst normale Verhalten auch dieses Balsams lässt die Annahme einer Verfälschung schwer aufkommen, sondern vermuten, dass die relativ hohe Esterzahl auf eine von anderen Balsamen abweichende natürliche Zusammensetzung, zurückzuführen sei. Die Erfahrung, dass es echte unverfälschte Balsame mit und ohne Esterverbindungen giebt, zwingt unbedingt zur Normierung der höchst zulässigen Esterzahl.

Ausser der Bestimmung der Esterzahl sind auch Säure- und Verseifungszahl für die Beurteilung des Copaivabalsams von Bedeutung. Die Bestimmung der Säurezahl giebt uns Anhaltspunkte zur Unterscheidung der einzelnen Handelssorten, da dieselbe bei dem Parabalsam erheblich kleiner, als wie bei dem Maracaibobalsam ist, und gestattet nicht nur eine stattgehabte Verfälschung, sondern auch in vielen Fällen die Art der Fälschung festzustellen. Kolophonium und Terpentin besitzen eine weit höhere Säurezahl, Fette Oele, die durch Kalilauge verseift werden, erhöhen die Ester- und Verseifungszahlen, Gurjunbalsam, ebenso Mineralöle, welche gegen Kalilauge indifferent sind, geben sich durch eine starke Erniedrigung der Säure- und Verseifungszahlen zu erkennen. Das einzige nicht

durch die Verseifungszahl zu erkennende Verfälschungsmaterial ist venetianischer Terpenthin, welcher innerhalb der für Copaivabalsam gültigen Grenzen liegende Säure- und Verseifungszahlen besitzt.

Nach den von uns gesammelten Erfahrungen muß ein Balsam von normaler Beschaffenheit zwischen 75 und 100 liegende Säurezahlen geben, womit auch die Beobachtungen anderer Forscher übereinstimmen, während die Esterzahl nicht höher als 10 (vielleicht auch 20?) sein darf.

Die nachstehende Tabelle enthält Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Copaivabalsams und einiger gebräuchlicher Fälschungsmittel, wie solche von verschiedenen Autoren bisher ermittelt wurden.

Namen der Droge	Schmitt & Erban			Kremel			Dieterich			Mills			Beckurts, Brüche		
	Säurezahl	Esterzahl	Verseif.-zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseif.-zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseif.-zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseif.-zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseif.-zahl
Colophonium . .	146	21	167	157-173	0	—	157-176	0	0	179	8	187	173-186	7-12	179-193
Tereb. venet. . .	69	29	98	70	0	—	78	0	—	—	—	—	76-101	8-6	81-101
Bals. Copaiv. ost. s. Gurjun . . .	—	—	—	5,8-20	0	—	6,5-7,4	10,3-11,2	16,8-18,6	—	—	—	8,7	0	—
Balsam. Copaiv. Para	—	—	—	29,6	0	—	52-53	0	—	—	—	—	38-87	2	40-87
Bals. Capaiv. Maracabo	—	—	—	73-76	0	—	73,7-94,3	6,5-7	84,2-100,8	—	—	—	87-98	5-19,7	83-112

Höchst befriedigende Resultate wurden von uns bei Beurteilung des Balsams auf Grund der Jodzahl erhalten. Die Aufnahmefähigkeit für Jod wurde nach der bekannten Methode für fette Oele bestimmt, indem circa 0,5 g Balsam in 10 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit 25 ccm Jodlösung versetzt wurde, worauf nach 24 Stunden mit Natriumthiosulfatlösung das überschüssige Jod zurücktitriert ward.

Die Balsame No. 8, 9, 10 und 13 wichen, wie die Zahlen der vorletzten Tabelle (S. 70) lehren, hinsichtlich der Jodzahlen erheblich von den noch restierenden Balsamen ab, sie zeigen der Reihe nach die folgenden Jodzahlen: 114, 208, 111, 166. Waren diese Balsame bereits auf Grund anderer Prüfungen als unnormale erkannt, so brachte jetzt die Bestimmung der Jodzahl einen neuen Beweis für

die Richtigkeit der aus anderweitigen Prüfungen gezogenen Schlussfolgerungen.

Die Jodzahlen der übrigen Balsame bewegen sich innerhalb der verhältnismässig engen Grenze 140—160, so daß man recht wohl die Forderung des Nichtüberschreitens dieser Grenzen bei einem normalen Copaivabalsam stellen kann. Da beispielsweise Terebinth. venet. die Jodzahlen 143 (Schmidt und Erban), 135 (Beckurts, Brüche), Kolophonium 115,7 (S. & E.) 118 (B. & Br.) besitzen, so sind Verfälschungen mit diesen durch die Jodzahlen recht wohl nachzuweisen.

Bestätigen sich diese Angaben an weiterem Untersuchungsmaterial verschiedener Handelssorten, so dürfte die Bestimmung der Jodzahl bei Prüfung des Copaivabalsams in Zukunft eine wichtige Rolle zu spielen berufen sein.

Die Resultate der vorstehend geschilderten Untersuchungen des Copaivabalsams lassen sich dahin zusammenfassen, daß man zur Begutachtung der Echtheit und Unverfälschtheit des Copaivabalsams genügenden Aufschluß erhalten wird, wenn die Bestimmung des spec. Gewichtes, die Verdampfungsprobe, das Verhalten der Lösung des Balsams in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure, die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie der Jodzahl bei der Prüfung Berücksichtigung finden.

Balsamum Peruvianum.

Das deutsche Arzneibuch hat das im allgemeinen über Perubalsam Gesagte unverändert aus der Pharm. Germ. II hinübergenommen. Dasselbe ist geschehen mit der Behandlung des Balsams mit wechselnden Mengen Schwefelkohlenstoff als Prüfung auf Benzol und Gurjunbalsam, ebenso mit der Prüfung durch Ammoniak, nur daß hierbei die Zeitangabe „24 Stunden“ weggefallen ist. Die Petroleumbenzinprobe ist insofern modifiziert aufgenommen worden, als das Arzneibuch den Verdampfungsrückstand des ganzen Filtrats, nicht, wie die Pharm. Germ. II vorschrieb, 30 Tropfen des Dekantates mit Salpetersäure versetzen läßt. Fast unverändert ist die Schwefelsäureprobe aus der Pharm. Germ. II hinübergenommen, während die Kalkprobe (zum Nachweis fetter Oele und saurer Harze) wohl als Ersatz für die fortgefallene Destillation des Balsams mit Wasser neu hinzugekommen ist.

Die Resultate, die ich bei der Untersuchung von 6 Balsamen unbekannter und von 9 Balsamen bekannter Provenienz nach Vorschrift des deutschen Arzneibuches erhielt, sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Nummer	Provenienz	Spez. Gew. bei 15°	Löslichkeit in Spiritus 1 + 1	Verhalten zu CS ²	Verhalten zu NH ³	Verhalten zu Kalkhydrat	Verhalten zu H ² SO ⁴	Salpetersäureprobe	Prüfung nach Denner
1	unbekannt.	1,138	normal.	normal.	normal.	normal.	normal.	grün, dann rot.	normal.
2	desgl.	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	krümlig, nicht hart.	desgl.	grün, dann schmutzig braun.	desgl.
3	desgl.	1,144	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	blau, grün, dann rot.	desgl.
4	desgl.	1,141	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	bläulich, dann schmutzig braun.	desgl.
5	desgl.	1,142	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	normal.	normal, Harz schwimmt auf dem Chloroform.
6	desgl.	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	schwach violett.
7	direkt April 1890.	1,143	desgl.	desgl.	desgl.	normal.	desgl.	desgl.	normal.
8	direkt September 1890.	1,139	desgl.	desgl.	desgl.	krümlig, nicht hart.	desgl.	intensiv blau.	violett.
9	direkt August 1890.	1,143	schwache Opalescenz	desgl.	desgl.	normal.	desgl.	blaugrün.	normal.
10	aus 2. Hand zweifelhaft.	1,140	normal.	desgl.	desgl.	hart.	desgl.	blaugrün.	desgl.
11	desgl.	1,138	schwache Opalescenz	desgl.	nach 15 Minuten konstanter Schaumring	hart.	desgl.	blau.	desgl.
12	via Havre.	1,141	desgl.	desgl.	normal.	normal.	desgl.	blaugrün.	schwarzbraun.
13	via Bremen.	1,118	desgl.	desgl.	Schaum noch nach 30 Minuten.	erhärtert unter Copaivageruch.	desgl.	schmutzig bläulich.	rot, Copaivageruch.
14	Pharmakopoe-Ware.	1,139	normal.	desgl.	normal.	normal.	desgl.	blaugrün.	normal.
15	direkt.	1,142	desgl.	desgl.	desgl.	krümlig, nicht hart.	desgl.	schwach blaugrün.	violett.

Balsamum Peruvianum No. 5 gemischt mit 10 Proz.

N a m e	Spez. Gew. bei 15°	Löslichkeit in Spiritus 1 + 1	Ver- halten zu CS ²	Verhalten zu NH ³	Ver- halten zu Kalk- hydrat	Ver- halten zu H ² SO ⁴	Salpeter- säureprobe	Prüfung nach Denner
Ol. Ricini	1,123	normal.	normal.	normal.	normal.	Harz weich.	intensiv grün.	normal.
Styrax dep. . . .	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	krüm- lich, nicht hart.	normal.	intensiv blau, in rotbraun über- gehend.	violett- röthlich.
Bals. Copaiv. . .	1,125	desgl.	desgl.	nach 30 Minuten noch konst. Schaum.	hart.	desgl.	blau.	fleisch- farben.
Bals. tolu. . . .	1,147	desgl.	dunkel.	normal.	normal.	desgl.	grünblau.	normal.
Tereb. venet. . .	1,125	desgl.	normal.	nach 30 Minuten noch kon- stanter Schaum.	desgl.	elastisch, aber brüchig.	intensiv blau.	fleisch- farben.

Es entsprechen, wie aus dieser Tabelle ersichtlich, nur die Balsame No. 5, 6 und 7 den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches, während die übrigen 12 Balsame von der Verwendung in Apotheken auszuschliessen wären. Es ist kaum anzunehmen, daß dies Verhältnis der Wirklichkeit entspricht. Schließt man zunächst die Balsame No. 10, 11 und 13, gegen die auf Grund anderer Prüfungsmethoden Einwendungen zu machen sind, von weiterer Betrachtung aus, so muß es auffällig erscheinen, daß alle anderen Balsame, auch die unzweifelhaft echten, die modifizierte Salpetersäureprobe des Arzneibuches nicht aushalten. Zieht man sodann weiterhin in Betracht, daß die Resultate anderer, im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung angeführten Untersuchungen den Beweis für die Unverfälschtheit der Balsame ergaben, so dürfte die Schlussfolgerung gestattet sein, daß auch die modifizierte Salpetersäureprobe des Arzneibuches für die Praxis zu scharf ist. *) Kommen auch im Handel Balsame vor, die diese Reaktion aushalten, und wurde auch von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, daß die modifizierte Salpetersäureprobe von echtem Balsam ausgehalten wird, so ist damit noch lange nicht der Beweis erbracht, daß ein Balsam, der bezüglich dieser Prüfung in Stich läßt, nicht echt ist. Ja, es scheint sogar eine Eigenart einer großen Anzahl der seit den letzten Jahren

*) Vergl. auch Handelsb. von Gehe & Co. 1891, April, 10.

im Handel befindlichen Balsame zu sein, einen Petroleumbenzinauszug zu geben, dessen Verdampfungsrückstand, mit Salpetersäure befeuchtet, sich bläulich bis blaugrün färbt — allerdings in bedeutend geringerem Maße, wie die verfälschten Balsame.

Im übrigen ist es nach unseren Beobachtungen einerlei, ob man den Verdunstungsrückstand des nach einigen Minuten Stehenlassens abgegossenen Dekantates oder des Filtrats mit Salpetersäure versetzt. Eine Abschwächung der Methode ist nur in dem Fortbleiben des Erwärmens zu erblicken, während im Verdunsten des ganzen Filtrats (gegenüber 30 Tropfen des Dekantates) andererseits wieder eine Verschärfung zu beobachten ist. So lange nun der positive Beweis, daß alle die Salpetersäurereaktion nicht aushaltenden Balsame gefälscht sind, nicht erbracht ist, sollte man unseres Erachtens von diesem Prüfungsverfahren ganz absehen, wenngleich selbst kleine Mengen von Styrax, Terpentin, Kolophonium und Copaivabalsam sich durch dasselbe nachweisen lassen.

Die spezifischen Gewichte der Balsame bewegten sich mit Ausnahme desjenigen von No. 13 in den vorgeschriebenen Grenzen. Gemische von Perubalsam mit je 10 Proz. Styrax und Tolubalsam, Ricinusöl, Copaivabalsam und venetianischem Terpenthin zeigten, bis auf das mit Styrax und Tolubalsam hergestellte Gemisch eine starke Erniedrigung des spezif. Gewichts, so daß man aus letzterem unter Umständen auf eine event. Verfälschung mit Ricinusöl, Copaivabalsam und Terpenthin, sofern dieselben in einer Menge von 5—10% vorhanden sind, schliessen kann.

Das Verhalten der Balsame und Balsammischungen zu einem gleichen Volum 90prozentigen Alkohols ergab keine Anhaltspunkte, da sowohl die reinen Balsame, wie die Mischungen sämtlich blanke, einige schwach opalisierende Lösungen gaben.

Ebensowenig zeigte das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff etwas besonders Beachtenswertes, nur daß das mit 10% Tolubalsam hergestellte Balsamgemisch einen Schwefelkohlenstoffauszug gab, der dunkler gefärbt war, als alle anderen Auszüge.

Das Resultat der Schwefelsäureprobe war bei allen Balsamen ein normales; das Balsamgemisch mit Ricinusöl ergab ein weiches, das mit venetianischem Terpenthin ein elastisches, aber brüchiges Harz. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß ev. zur Erkennung einer vorliegenden Verfälschung die Färbung und Be-

schaffenheit des über die Mischung von Balsam und Schwefelsäure gegossenen kalten Wassers nach dem Umrühren Verwendung finden kann. So lieferte z. B. der mit venetianischem Terpenthin verschnittene Balsam annähernd dasselbe Waschwasser, wie der Balsam No. 11, der in mancher Hinsicht eine Verfälschung mit Terpenthin als wahrscheinlich erscheinen liefs. Ebenso stimmte das Waschwasser des Copaiva- und Perubalsamsgemisches mit dem von Balsam No. 13 überein, dessen Gehalt an Copaivabalsam definitiv erwiesen war.

Die Ammoniakschüttelprobe wurde in einem 10 mm weiten Reagierrohre unter Anwendung von 100 kräftigen Schüttelschlägen ausgeführt. Nur bei Balsam No. 13 wurde ein starker, nach 30 Minuten noch konstanter Schaum und bei No. 11 ein starker, nach fünfzehn Minuten bis zum konstanten Schaumring zurückgehender Schaum erhalten. Dafs die Weite des Reagierrohres und die Anwendung der Kraft beim Schütteln auf das Resultat einen grofsen Einflufs haben, ist natürlich. Ratsam wäre es, diese beiden Punkte und die Zeitdauer, während welcher die Beobachtung eines ev. entstehenden Schaumes geschehen mufs, zu normieren, um individuellen Ansichten in dieser Beziehung aus dem Wege zu gehen.

In Anschlufs an diese von dem Deutschen Arzneibuch angegebenen Prüfungen unterwarf ich sämtliche Balsame und Balsamgemische auch der Denner'schen Prüfungsmethode.¹⁾ In der Praxis dürfte derselben nur dann eine Bedeutung zukommen, wenn es darauf ankommt, einen als verfälscht erkannten Balsam auf einen ev. Gehalt an Benzoe, bz. Styrax zu untersuchen. Jedoch konnten wir nach der Denner'schen Methode nicht solche zufriedenstellende Resultate erhalten, als man wohlberechtigter Weise auf Grund des sehr umständlichen und verhältnismäfsig langwierigen Verfahrens erwarten kann.²⁾ So wurde zum B. bei dem mit 10% Styrax versetzten Balsam keine ausgesprochene violette, sondern nur eine schwach violette, ins rötliche übergehende Färbung des Chloroforms erhalten. Andererseits resultierte bei Balsam 6, 8 und 15 eine schwache violette bis violette Chloroformlösung, und zwar stimmten

¹⁾ Pharm. Centralhalle 1887.

²⁾ E. Dieterich gelang der Nachweis von 5% Benzoe, nicht aber der von 5% Styrax im Perubalsam. Auch wurde bei dem 5% Benzoe enthaltenden Perubalsam eine rote, aber nicht violette bis blaue Färbung erhalten. (Helf Annal. 1888, 46.)

diese 3 Balsame eigentümlicherweise in Bezug auf ihr Verhalten zu Kalkhydrat überein; sie gaben nach dem Erkalten ein Kalkgemisch, das krümlich, aber weich und nach dem Wortlaut des Arzneibuches nicht zu beanstanden war. Ebenso hielten diese 3 Balsame sämtliche an sie gestellte Forderungen, No. 6 sogar die Salpetersäurereaktion aus.

Die bei Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie der Jodzahl erhaltenen, recht günstigen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

No.	Provenienz	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	unbekannt	42,4	206,8	249,2	40,0
2	desgl.	61,6	198,0	259,6	41,56
3	desgl.	55,8	185,4	241,2	40,26
4	desgl.	49,8	199	248,8	—
5	desgl.	58,4	194,4	252,8	41,6
6	desgl.	59,6	194,7	254,3	38,89
7	direkt April 1890.	51,1	202,8	253,9	39,93
8	direkt September 1890.	55,6	191,8	247,4	38,01
9	direkt August 1890.	53,5	197,8	251,3	39,67
10	aus 2. Hand zweifelhaft.	65,5	174,8	240,3	41,59
11	desgl.	58,7	187,3	245,9	50,15
12	via Havre.	59,7	196,7	256,4	38,53
13	via Bremen.	63,2	155	218,2	56,30
14	Pharmakopoe- Ware.	56,9	176,1	233	40,63
15	direkt.	62,1	186,4	248,5	41,16

Balsamum Peruvianum No. 5, gemischt mit 10 Proz.

von	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Oleum Ricini. . . .	58,3	160	213,3	48,1
Styrax dep.	55,4	169	224,4	53
Bals. Copaiv.	58,2	177,5	235,7	59,8
Bals. Tolut.	72,7	173,2	245,9	50,5
Tereb. venet.	48,5	180	228,5	56,6

Während die Bestimmung der Häbl'schen Jodzahl bei der Prüfung der Perubalsame noch keine Verwendung gefunden, ist der von Kremel empfohlene, auf der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen basierende Prüfungsmodus schon zu öfterem Anlaß zu Untersuchungen und diesbezüglichen Veröffentlichungen gewesen. Die Resultate, welche die verschiedenen Autoren hiermit erhielten, sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Kremel	40,4—49,4	181,1—199,2	230,2—240,0
Dieterich	50,4—58,8	196,0—201,6	246,9—254,8
Gehe	17,7—36,7	212,7—258,8	240,5—283,0
Beckurts }	42,4—61,8	185,4—206,8	241,2—259,6
Brüche }			

Beim Vergleiche dieser Zahlen findet man, daß die von Gehe und Dieterich gefundenen Zahlen gut mit den von uns gefundenen übereinstimmen, sofern man nur die Verseifungszahlen in Betracht zieht; wogegen zwischen den Säure- und Esterzahlen so große Differenzen bestehen, daß man wohl schwerlich von einer Übereinstimmung sprechen kann. Die Zukunft muß lehren, ob diese großen Differenzen in einer verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen Balsame oder aber in einer verschiedenen Ausführung der Methode selbst zu suchen sind. Bei der Feststellung der obigen Zahlen wandten wir zur Titration einmal eine ca. 10 % spirituöse, mit 5 T. Wasser versetzte Balsamlösung, das andere mal eine nach dem Vorgange von Dieterich etwa 10prozentige spirituöse Lösung an, beide mal unter Anwendung von Phenoephthalein als Indikator. Bezüglich der Verseifungszahlen wurden unter Benutzung der Restmethode ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Nicht so günstig war das Verhältnis zwischen Säure- und Verseifungszahlen. Die Abweichungen waren sehr erhebliche. Auf Grund zahlreicher Versuche gelangten wir zu dem Resultate, daß bei der Titration der 1prozentigen spirituellen Lösung vor der 10prozentigen mit Wasser verdünnten Lösung ganz entschieden der Vorzug zu geben ist, sofern es darauf ankommt, genaue Bestimmungen der Ester- und Säurezahlen auszuführen. Die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe verhindern, mit Wasser in Berührung, einen exakten Farben-

umschlag des Phenolphthaleins. Es tritt zunächst eine bräunliche, dann braunrote und eine bei größerem Phenolphthaleinzusatz und Überschufs von Ätzkali deutlich erkennbare Rotfärbung auf, eine reine Rosafärbung konnte niemals beobachtet werden. Diese den Eintritt der Endreaktion verdunkelnden Zwischenfärbungen wurden bei Anwendung einer 1prozentigen spirituösen Lösung vermieden.

Aus den Versuchen von Gehe und von uns geht weiter hervor, daß die Verseifungszahl 240 als niedrigst zulässige Grenze eines echten Perubalsams anzusehen ist. Betreffs der höchst zulässigen Grenze läßt sich aus den Untersuchungen nur ersehen, daß dieselbe über 300 nicht hinausgeht. Im Übrigen bedarf es hierbei gar keiner Norm, denn sämtliche in Betracht kommende Verfälschungsmittel besitzen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, bei weitem niedere Verseifungszahlen, als der Perubalsam selbst. So haben Verseifungszahlen nach:

N a m e	Schmidt & Erban	Kremel	Dieterich	Williams	Beckurts, Brüche
Colophonium . .	167	157—173	157—176	179	179—193
Benzoe	164,6	156—196	175	148	190
Styrax dep. . . .	191,0—205,6	137	200	—	195
Terebinth. venet. .	96,4—102,6	70	78,4	—	85
Ol. Ricini	—	—	—	—	180
Bals. Copaiv. Mar.	—	73—76	86	—	75—100
Bals. Copaiv. Para	—	29,6	53	—	41—87
Gurjunbalsam . .	—	5,8—20	16,8—18,6	—	8,7
Bals. Tolutan. . .	—	154—159	186	—	180
Tereb. commun. .	—	124—128	108	—	110

Zu gleicher Zeit geht aus dieser Tabelle hervor, daß eine jede zufällige oder in betrügerischer Absicht geschehene Untermischung eines der aufgeführten Mittel die Verseifungszahl des Perubalsams verschiedenartig stark herabdrücken würde. Eine Bestätigung dieser Annahme ergaben die Verseifungszahlen der oben erwähnten Balsamgemische. So zeigte der mit Oleum Ricini versetzte Balsam die Verseifungszahl 213,3, der mit Styrax 224,4, derjenige mit Copaivabalsam 177,5, der mit Tolubalsam 245,9 und endlich der mit Terebinth. venet 228,5.

Zieht man in Betracht, daß ein Balsam mit der Verseifungszahl 252,8 zur Darstellung der Balsamgemische verwandt wurde, so ist ersichtlich, daß namentlich unter Zuhilfenahme anderer Prüfungsmethoden entschieden werden kann, ob ein verfälschter Balsam vorliegt. Die mit 10% Tolubalsam versetzte Balsamprobe erbringt andererseits aber den Beweis, daß die Feststellung der Verseifungszahl allein nicht zur Erkennung eines echten, unverfälschten Balsams genügt, sofern man 240 als niedrigst zulässige Grenze gelten läßt.

Weit günstiger für die Beurteilung der Perubalsame gestaltet sich die Feststellung der Jodzahl, worauf noch von keiner Seite hingewiesen ist. Die Jodzahlen allein genügen unter Umständen schon, eine Verfälschung erkennen zu lassen. Die Ausführung der Bestimmung der Jodzahlen ist dieselbe wie bei fetten Ölen. In Arbeit genommen werden 0,3—0,5 g Balsam. Die Einwirkung der Jodlösung auf die Balsamlösung in Chloroform wird auf 24 Stunden ausgedehnt, nach welcher Zeit die Jodzahl constant ist. Bei der Titration des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfat ist in sofern Vorsicht geboten, als durch die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe die Erkennung der Endreaktion erschwert wird. Nach einigen Versuchen erhält man die erforderliche Übung, um die Endreaktion scharf erkennen zu können.

Ein Blick auf die von uns erhaltenen Resultate zeigt, daß bei sämtlichen Balsamen, mit Ausnahme von 12 und 13, welche auf Grund von dieser Prüfungsmethode schon zu beanstanden waren, die Jodzahl sich innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen 38,01 bis 41,59 bewegen. Wenn nun berücksichtigt wird, daß nach v. Schmitt und Erban*)

	Kolophonium die Jodzahl	115,7
	Benzoe " "	56,0
	Storax " "	143,6
	Tereb. venet " "	143,6
ferner		
	Oleum Ricini " "	84,4
	Maracaib. Copaivabalsam " "	160,0
	Para Copaivabals. " "	155,0
	Gurjunbalsam " "	150,0
	Tolubalsam " "	165,0

*) l. c.

also bei weitem höhere Jodzahlen besitzen, und daß demnach jeder mit einem der genannten Mittel verfälschten Balsame eine höhere Jodzahl als ein normaler unverfälschter Balsam aufweisen muß, so würden die mit dem oben erwähnten Balsamgemischen von uns angestellten Versuche und die dabei erhaltenen Resultate nur einen Beweis davon geben, daß die Bestimmung der Jodzahl beim Perubalsam nicht nur einen Hinweis auf ev. Verfälschungen, sondern einen direkten Beweis von dem Vorhandensein oder der Abwesenheit eines solchen ergeben.

Es bleibt abzuwarten, wie sich andere Handelssorten gegenüber den von mir gemachten Angaben bezüglich der Jodzahlen stellen. Bestätigen sich unsere Erfahrungen, dann dürfte ein nicht unwesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete zu verzeichnen sein.

Auf Grund der in dem vorstehenden beschriebenen Untersuchungen kann man aus der Bestimmung der Verseifungs- und Jodzahl, so wie des spec. Gewichts, aus dem Verhalten zum Ammoniak und zu Kalkhydrat einen genügend sicheren Schluß ziehen, ob ein unverfälschter echter oder ein betrügerischen Manipulationen unterworfenen Balsam vorliegt. Copaivabalsam und venetianischer Terpentin, Tolubalsam und Benzoe werden die Säurezahl erhöhen, Gurjunbalsam und Ricinusöl werden dieselbe erniedrigen. Die Jodzahl wird durch Kolophonium, Benzoe, Styrax, venet. Terpentin, Ricinusöl, Copaivabalsam, Gurjun- und Tolubalsam erhöht werden.

Balsamum Tolutanum.

Eine Prüfung des Tolubalsams auf Verfälschungen schreibt das deutsche Arzneibuch nicht vor; die vorgeschriebenen Prüfungen des Verhaltens von Tolubalsam zu Wasser und zu Wasser und Aetzkalk sind Identitätsreaktionen zum Nachweis freier Säuren- und Esterverbindungen. Von Verfälschungsmitteln ist bislang nur Kolophonium beobachtet worden. Die unseres Wissens zuerst von Schmidt angegebene Methode gestattet noch nach unseren Versuchen den Nachweis von 5 Proz. Kolophonium im Tolubalsam, besitzt also hinreichende Empfindlichkeit. Zur Ausführung der Prüfung läßt man 0,5 g Balsam mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff unter bisweiligem Umschütteln 30 Minuten stehen, filtriert und verdunstet das Filtrat in der Porzellanschale. Kolophonium giebt sich im Verdunstungsrück-

stande schon durch den Geruch zu erkennen, sowie durch die grüne Färbung, wenn man in die Lösung des Rückstandes einige Tropfen Schwefelsäure einfließen lässt. Bei Prüfung von 5 Tolubalsamen unbekannter Provenienz und einer Mischung von Tolubalsam mit 10 Prozent Kolophonium wurden die nachstehenden Resultate erhalten.

Numer	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	Verhalten des Verdampfungs-rückstandes der Schwefelkohlenstoff-lösung zu Eisessig u. H ² SO ⁴	1) Säurezahl	1) Esterzahl	1) Verseifungszahl	Jodzähl
1	ohne nähere Bezeichnung.	1,091	0,30	normal.	125	60	185	158
2	desgl.	1,10	1,20	desgl.	115	63	178	168
3	desgl.	1,101	0,40	desgl.	130	58	188	165
4	desgl.	1,098	0,90	desgl.	106	71	177	170
5	desgl.	1,092	0,25	desgl.	135	55	190	153
1	No. 1m. 10 Proz.	1,097	0,32	grüne Färbung.	138	53	191	153
6	Colophonium.							

Darnach muß die Verwendbarkeit der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen, sowie der Jodzahlen bei der Prüfung des Tolubalsams auf Kolophonium auf solche Balsame beschränkt bleiben, welche mehr als 20 Proz. des letzteren enthalten. In diesen lässt sich aber der Gehalt an Kolophonium bequemer und einfacher durch die Schmidt'sche Reaktion nachweisen. Das Verhalten eines Tolubalsams bei dieser Reaktion, ferner spec. Gewicht und Aschenbestimmung müssen daher zur Zeit als die einzigen Hilfsmittel zur Erkennung eines reinen Balsams angesehen werden,

Terebinthina laricina.

Bei Untersuchung von sieben verschiedenen Handelssorten auf spezifisches Gewicht, Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzähl wurden die in nachstehender Tabelle niedergelegten Resultate erhalten. In wie weit diese bei der Wertbestimmung von Perubalsam und Copaivabalsam, als deren Verfälschungsmittel der

¹⁾ Kremel fand die Säurezahl 100—127, die Esterzahl 26,7—58,7, die Verseifungszahl 154—160.

venetianische Terpentin beobachtet ist, von Wichtigkeit sind, ist schon in dem Vorstehenden erörtert worden.

No.	Spez. Gewicht bei 15°	Säurezahl ¹⁾	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl
1	1,091	85	—	85	143,6
2	1,121	76	5	81	141,0
3	1,160	81	—	81	149,0
4	1,100	94	3	97	138,0
5	1,180	101	—	101	146
6	1,190	98	—	98	137
7	1,060	93	6	99	145

Styrax.

Es gelangten zur Untersuchung sechs sogenannte rohe Styraxsorten, welche noch keiner reinigenden Manipulation unterworfen gewesen waren. Dieselben gaben die folgenden Daten:

No.	Spez. Gewicht bei 15°	Löslichkeit im gleichen Volum Alkohol in Proz.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl
1	1,116	61	80	113	193	49
2	1,121	72	91	120	211	54
3	1,113	62	68	112	180	60
4	1,113	66	69	153	222	51
5	1,120	71	75	130	205	55
6	1,118	64	93	115	208	50

Es schwankt sonach das spec. Gew. zwischen 1,113 und 1,121 und nimmt mit der Höhe des spec. Gewichts die Löslichkeit in Weingeist zu.

Es scheint sonach, daß die Höhe des spec. Gewichts durch einen höheren Gehalt an Wasser bedingt wird; es ist dies ein Umstand, welcher durchaus erklärlich erscheint, wenn man bedenkt, daß das im Styrax enthaltene Wasser stets größere oder geringere Mengen anorganische Salze gelöst enthält. Der Prozentgehalt der in Weingeist löslichen Anteile stimmt recht gut, ebenso wie die gefundenen

¹⁾ Kremel fand die Säure- und Verseifungszahl zu 68—70,3.

Säure-, Ester- und Verseifungszahlen mit den von Dieterich*) gefundenen Werten überein. Nach Dieterich schwankt der Gehalt an in Weingeist löslichen Anteilen zwischen 56 und 75 Proz., die Säurezahl zwischen 59 und 87 Proz., die Esterzahl zwischen 83—163 und die Verseifungszahl zwischen 174—198**).

Durch Bestimmung der Ester-, Verseifungs- und Jodzahl ist es möglich, Verfälschungen des Styrax mit Coniferenharz nachzuweisen, weil letzteres keine oder doch nur minimale Ester Mengen besitzt, und weit größere Mengen Jod aufzunehmen vermag. Eine genaue Kenntnis der Säure- und Esterzahlen ist auch deshalb von Wichtigkeit, weil durch dieselben die Verfälschung des Perubalsams mit Styrax zu erkennen ist. Allerdings muß zugestanden werden, daß der Nachweis einer solchen Verfälschung durch geschickte Operationen des Fälschers unter Benutzung von Perubalsam und Styrax mit möglichst hohen Verseifungszahlen unmöglich gemacht werden kann, jedoch dürften solche glücklichen Kombinationen ebenso selten sein, als es Perubalsam mit zum Ausgleich der Differenz genügend hohen Verseifungszahlen ist.

II. Hartharze.

Benzoe.

Unter den im europäischen Handel vorkommenden Benzoesorten ist die Siam-Benzoe die geschätzteste, welche auch allein vom deutschen Arzneibuche zum pharmaceutischen Gebrauche zugelassen ist. Während zur Beurteilung der Güte der Benzoe das Arzneibuch nur ein gutes Aussehen, Löslichkeit in fünf Teilen Weingeist und einige Identitätsreaktionen verlangt, wird man in der Praxis, um sich vor minderwertigen Harzen zu schützen, noch weitere Prüfungen ausführen müssen. Als solche sind die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der in Spiritus unlöslichen Teile, welche zum größten Teile von Pflanzentrümmern herrühren, der Asche und nicht zum Geringsten der Verseifungs- und Jodzahlen neben dem Nachweis ev. vorhandener Zimmtsäure zu bezeichnen,

Die von uns bei Ausführung dieser Prüfungen mit 11 verschiedenen Benzoesorten erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und

*) Helfenb. Annalen 1888, 44, 1889. 18.

**) In einem Falle betrug sie 249,4.

Verseifungszahlen wurde das Harz im Extraktionsapparate mit Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, hierauf wieder in Weingeist gelöst, und diese Lösung zur Bestimmung der genannten Zahlen verwendet.

Nummer	Handels- sorte	Spez. Gew. bei 15°	Aschen- be- stand- teile in Proz.	In Spiritus unlös- l. Anteile in Proz.	Nachweis von Zimmt- säure ¹⁾	Säure- zahl	Ester- zahl	Ver- sei- fungs- zahl	Jod- zahl
1	Siam	1,15	0,77	3,0	0	119	52	172	69
2	desgl.	1,153	0,47	5,0	0	148	60	208	68
3	desgl.	1,161	0,05	4,0	0	147	56	203	90
4	desgl.	1,169	0,27	2,1	0	167	39	206	65
5	desgl.	1,171	1,04	3,3	0	154	57	211	68
6	Sumatra	1,151	0,38	7,0	vorhanden	120	65	185	57
7	desgl.	1,140	0,6	6,5	desgl.	97	63	160	58
8	desgl.	1,154	0,15	6,0	0	132	56	188	55
9	desgl.	1,139	0,56	8,0	vorhanden	123	48	171	60
10	desgl.	1,120	0,25	7,0	desgl.	118	52	170	55
11	Palambang	1,131	2,38	9,0	desgl.	97	71	168	—

In sämtlichen Siam-Benzoesorten konnte Zimmtsäure nicht nachgewiesen werden, wohl aber in allen anderen Benzoesorten mit Ausnahme der mit No. 8 bezeichnete Sumatra-Benzoe, so daß auch durch unsere Untersuchungen bestätigt wird, daß das Fehlen der Zimmtsäure charakteristisch für die Siambenzoe ist. In den weitaus meisten Fällen ist hierdurch ein Mittel an die Hand gegeben, z. B. bei der Untersuchung gepulverter Benzoe schnell nachzuweisen, ob ein Siamharz zur Bereitung des Pulvers verwendet wurde, wenn gleich, wie die Untersuchung der Sumatrabenzoe (No. 8 der Tabelle) beweist, das Fehlen der Zimmtsäure kein unbedingt sicherer Beweis für das Vorhandensein von Siambenzoe ist.

Für die Wertbestimmung der Benzoe ist außerdem der Gehalt des Harzes an in Alkohol unlöslichen Bestandteilen von Wichtigkeit. In dieser Beziehung zeichnen sich die von uns untersuchten Siamharze vorteilhaft von den anderen aus; die Siamharze besaßen

¹⁾ Zum Nachweis der Zimmtsäure wurde eine Messerspitze des gepulverten Harzes mit etwas Soda und Wasser erhitzt, filtriert und das Filtrat mit Kaliumpermanganat erwärmt.

einen in Prozenten ausgedrückten Minimalgehalt an in Alkohol unlöslichen Bestandteilen von 2,1 — Sumatra 6,0 — und einen Maximalgehalt an denselben von 5,0 — Sumatra 9. Von geringer Bedeutung zur Unterscheidung der Siam- von der Sumatrabenzoe ist die Bestimmung des Aschengehaltes, während aber die Verseifungs- und Jodzahlen gute Gesichtspunkte für eine Unterscheidung der beiden Benzoesorten liefern.

Die von uns mit fünf Siam-Benzoesorten erhaltenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen zeigen gute Uebereinstimmung mit den vom Kremel*) erhaltenen Werten, weichen aber ab von den Zahlen, welche Dieterich*), sowie Schmitt u. Erban*) erhielten, während die mit Siambenzoe erhaltenen Werte auch mit den von Dieterich gewonnenen Zahlen übereinstimmen.

Siambenzoe.

	Schmidt & Erban	Kremel	Dieterich	Beckurts, Brüche
Säurezahl	135	141	140	147
Verseifungszahl . . .	164	196	175	200
Esterzahl	29	55	35	53
Jodzahl	57	—	—	68

Sumatrabenzoe.

	Kremel	Dieterich	Beckurts, Brüche
Säurezahl	96	112	114
Verseifungszahl	60	51,4	59
Esterzahl	156,9	163,4	173
Jodzahl	—	—	57

Es bedarf daher wohl noch der Ausführung zahlreicher Bestimmungen, unter Benutzung möglichst vieler Handelssorten, um die natürlichen Grenzen, innerhalb welcher diese Werte bei Benzoe schwanken, genau zu normiren.

Kolophonium.

Zur Prüfung des Kolophoniums genügt in der Regel sein älteres Aussehen. Man zerbröckelt ein großes Stück und be-

*) l. e.

trachtet die Bruchstücke. Sind dieselben klar, hell gefärbt, zerreiblich, so ist damit die Güte des Kolophoniums erwiesen. Als die beste und beim Einkaufe im Preise am höchsten stehende Sorte gilt das Kolophonium album und nächst diesem das Kolophonium flavum, während Colophonium rubrum und Colophonium fuscum minderwertige Sorten darstellen. Da das Colophonium ein beliebtes Verschnitt- oder besser Verfälschungsmittel einer ganzen Reihe von Balsamen und Harzen, welche höher im Preise als dieses stehen, ist, haben wir auch von den acht uns zur Verfügung stehenden Handelssorten auch die Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen bestimmt, dagegen, weil sämtliche acht Sorten in Weingeist, Essigsäure und Natronlauge löslich waren, von einer Aschenbestimmung abgesehen.

No.	Handels- sorte	Spez. Gewicht bei 15°	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl
1	rubrum	1,08	183	0	183	120
2	desgl.	1,068	173	12	185	118
3	desgl.	1,072	179	0	179	114
4	desgl.	1,071	186	7	193	121
5	album	1,068	180	0	180	119
6	rubrum	1,070	180	12	192	115
7	flavum	1,067	185	0	185	109
8	fuscum	1,081	181	0	181	113

E. Dieterich¹⁾ fand die Säurezahl von 151—176, Kremel 169 bis 173, Schmitt und Erban¹⁾ nur zu 146, die Verseifungszahl zu 168; nach unseren Untersuchungen beträgt die Verseifungszahl 180 und steigt bisweilen auf 200. Die Mitteilung, daß die freie Säure in den gereinigten Mustern zunehme²⁾, konnten wir ebenso wie Dieterich³⁾ nicht bestätigen. Die Jodzahl liegt nach unseren Untersuchungen zwischen 10- 120; Schmitt und Erban (l. c.) fanden dieselbe zu 114—116.

¹⁾ l. c.

²⁾ Pharm. Centralh. 1889, 153.

³⁾ Heefenb. Annalen 1889, 18.

Resina Jalapae.

Die häufig beobachteten Verfälschungen des Jalapenharzes sind auf den hohen Preis desselben zurückzuführen. Als Verfälschungsmittel sind bisher beobachtet worden: Aloe, Guajakharz, Myrrhe, Tolubalsam, Schellack, mineralische Substanzen, das Harz aus den Jalapenstengeln etc.

Vom deutschen Arzneibuche wird verlangt, daß das nach der angegebenen Vorschrift dargestellte Jalapenharz in Weingeist leicht und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, daß es ferner mit 5 Teilen Ätzammon in einem verschlossenen Gefäße erwärmt, eine Lösung gebe, die beim Erkalten nicht gallertartig (Colophonium) erstarrt und beim Eindampfen einen bis auf geringe Harzmengen in Wasser löslichen Rückstand hinterläßt. Beim Übersättigen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure soll nun eine schwache Trübung eintreten. Das spezifische Gewicht des Harzes wird von Hager zu 1,146—1,150 angegeben. Mit den vom deutschen Arzneibuche angegebenen Methoden dürfte die Reinheit des Jalapenharzes nicht in allen Fällen zu konstatieren sein. Es wurden deshalb die uns vorliegenden sieben Handelssorten auch nach dem von Hager angegebenen Verfahren, welches auf der Bestimmung der Löslichkeit in weingeistfreiem Chloroform, des Verhaltens des mittelst Chloroform extrahierten Harzes zu kalter und kochender Natriumcarbonatlösung beruht, geprüft, und außerdem noch die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen derselben bestimmt.

Nummer	Spez. Gew. bei 15°	Verhalten zu NH ₃ und des Verdampfungs-rückstandes zu H ₂ O	Verhalten der ammoniakalischen Lösung zu Essigsäure	Verhalten zu CS ₂	Löslich in alkohol-freiem Chloroform in Proz.	Die mit dem in CHCl ₃ unlöslichen Anteile geschüttelte Natroncarbonatlösung war	Die mit dem in CHCl ₃ unlöslichen Anteile gekochte Natroncarbonatlösung war	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	1,143	normal	schwache Trübung	Der Schwefelkohlenstoff farbte sich gelblich	3,5	farblos	sehr schwach gelblich	15	110	125
2	1,147	nur teilweise in NH ₃ löslich	desgl.		6,3	desgl.	farblos	13	121	134
3	1,150	desgl.	normal		5,0	desgl.	gelblich	13	111	129
4	1,151	desgl.	desgl.		4,1	desgl.	desgl.	27	109	136
5	1,149	desgl.	Trübung		5,0	desgl.	desgl.	11	118	129
6	1,149	desgl.	normal		3,9	desgl.	farblos	20	113	133
7	1,146	desgl.	desgl.		4,3	desgl.	desgl.	14	126	140

Die Untersuchungsergebnisse beweisen durch die mehr oder weniger starke Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs, daß das Ver-

halten des Jalapenharzes zu diesem kein indifferentes ist. In Atz-
ammon waren die Harze meist nur unvollkommen löslich. Gegen-
über den Hager'schen Prüfungsmethoden zeigten sämtliche Harze
ein normales Verhalten. Es soll nämlich der in weingeistfreiem
Chloroform lösliche Anteil höchstens 6 Proz. betragen, und der sowohl
mit kalter, wie mit heißer Natriumcarbonatlösung aus dem in Chloro-
form unlöslichen Anteilen bereitete Auszug ungefärbt oder doch fast
ungefärbt bleiben; gelbe, gelbgrüne oder violette Färbung würde
Aloe, Schellack, Guajakharz, Gummigutti, Kolophon, Koloquintenharz
anzeigen.

Sehr charakteristisch sind die übereinstimmend mit Kremel ge-
fundenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen für das Jalapenharz,
so daß man durch Ermittlung dieser wohl die meisten fremden
Harze wird erkennen können. Im Verein mit der Bestimmung des
spezifischen Gewichts und der Löslichkeit in Alkohol dürfte daher
die Bestimmung der obigen Zahlen zur Wertbestimmung des Jalapen-
harzes hinreichende Anhaltspunkte gewähren.

III. Gummiharze.

Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen wurde
je 1 g der Gummiharze mit Glaspulver gemischt und in einem kon-
tinuierlich wirkenden Extraktionsapparate mit Weingeist ausgezogen,
die alkoholische Harzlösung zur Trockne verdampft, bei 100° ge-
trocknet und gewogen, so gleichzeitig der Harzgehalt bestimmt und
dann in 50 cem Weingeist wieder gelöst. Je 25 cem, entsprechend
0,5 g Gummiharz, wurden zur Bestimmung von Säure-, Ester- und
Verseifungszahl benutzt. Von der Bestimmung der Jodzahl wurde
bei den Gummiharzen wegen besonderer sich dabei ergebender
Schwierigkeiten abgesehen. Wir werden darauf bei Gelegenheit
zurückkommen.

Asa foetida.

Nach dem Arzneibuche soll zum pharmaceutischen Gebrauche
zulässige Asa foetida über 50 Proz. an siedendem Alkohol abgeben
und nicht über 6 Proz. Asche beim Einäschern hinterlassen. Während
eine Verfälschung der Asa foetida in granis schon äußerlich leicht
zu erkennen ist und deshalb auch wohl kaum vorkommt, sind bei
Asa foetida in massis häufig Verfälschungen beobachtet worden.
Die mit oder ohne Absicht untergemischten Beschwerungsmittel

anorganischer Natur sind durch Ermittlung des beim Einäschern hinterbleibenden Rückstandes leicht zu erkennen, dagegen dürfte eine Verfälschung mit Terpentin durch die von dem Arzneibuche geforderten Prüfungen, ebenso wie durch den Geruch, selbst nicht bei mäßigem Erwärmen des Abdampfrückstandes vom alkoholischen Harzauszuge nicht nachweisbar sein. Die bei Untersuchung fünf verschiedener Handelssorten erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

No.	Handels- sorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Säurezahl	Ver- seifungs- zahl	Esterzahl
1	in massis	1,73	12	36	40	181	141
2	depurat.	1,29	3,1	43	29	209	180
3	desgl.	1,280	2,9	50	31	224	183
4	in massis	1,293	5,0	58	43	205	162
5	in granis	1,316	5,8	44	27	206	179

Danach schwanken die in Weingeist löslichen Anteile zwischen 36 und 58 Proz. und wird der Forderung des Arzneibuches, wonach die Droge an siedendem Alkohol über die Hälfte ihres Gewichts an löslichen Bestandteilen abgeben soll, nur in einem Falle genügt. Die Gegenwart von Terpentin wird man mit Sicherheit stets aus den bei Bestimmung der Säurezahl erhaltenen Werten, welche übereinstimmend mit Kremel von uns ermittelt wurden, erkennen können.

Euphorbium.

Drei vorliegende Muster ohne nähere Bezeichnung gaben bei Bestimmung des Aschengehaltes, der Säure-, Ester- und Verseifungszahl die folgenden Werte, welche bei der geringen Zahl der zur Untersuchung gelangten Handelssorten zur Aufstellung von Normen unserer Ansicht nach noch nicht genügen.

No.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Aschenbestand- teile in Proz.
1	18	63	81	2
2	25	68	83	1,8
3	21	49	70	1,3

Galbanum.

Außer zwei Identitätsprüfungen führt das Arzneibuch auch bei Galbanum keine Reinheitsprüfungen an und beschränkt sich nur auf die Angabe, daß beigemengte Pflanzenreste zu beseitigen sind. Von den uns vorliegenden Galbanum-Handelssorten wurde das spezifische Gewicht, der Aschengehalt, die in Weingeist löslichen Anteile, Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt.

No.	Handels- sorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Säurezahl	Esterzahl	Ver- seifungs- zahl
1	depurat.	1,110	4	63	22	82	110
2	desgl.	1,130	8,7	56	19	91	110
3	desgl.	1,109	4,1	58	40	69	109
4	desgl.	1,133	8,4	54	19	63	82
5	in granis	1,121	4,9	60	25	90	115

Der Gehalt an Asche zeigte einen direkten Zusammenhang mit dem spezifischen Gewichte, so daß Galbanum mit dem höchsten spezifischen Gewichte auch den höchsten Aschengehalt aufwies. Die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen sind für Galbanum so charakteristisch, daß man aus diesen nicht nur eine eventuell vorliegende Verfälschung, sondern in vielen Fällen auch das betreffende Verfälschungsmittel zu erkennen vermag.

Gutti.

Gutti kommt mit Reismehl, Sand und Rindenpulver verfälscht vor, welche bei der Behandlung mit Ammoniak ungelöst bleiben und im Rückstande leicht zu erkennen sind. Die Untersuchung von vier verschiedenen Handelssorten auf Aschengehalt, Verhalten zu Ätzammon, Säure-, Ester- und Verseifungszahl ergab die folgenden Resultate:

No.	Asche in Proz.	Verhalten zu NH ³	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl
1	0,49	vollk. löslich	79	61	140
2	0,63	sehr geringer Rückstand	81	50	131
3	0,58	vollk. löslich	69	43	112
4	0,71	desgl.	71	44	115

Ammoniacum.

Von Verfälschungen kommen minderwertige harzige Körper, mineralische Bestandteile und Stärke in Betracht, und zwar diese vorwiegend bei Ammoniacum in massis, weniger bei Ammoniacum in granis. Verfälschungen mit Galbanum, welche in der Litteratur beschrieben und von dem Arzneibuche berücksichtigt werden, dürfte bei dem höheren Preise desselben ausgeschlossen sein. Das von dem Arzneibuche geforderte Verhalten zu Salzsäure, das Verhalten zu Weingeist, die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Aschengehaltes werden in der Regel neben guter äußerer Beschaffenheit des Harzes zu dessen Wertschätzung genügen. Außerdem wurde von den zur Untersuchung gelangenden sechs Handelssorten noch Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt.

Numer	Handels- sorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Verhalten zu Salzsäure	Säure- zahl	Ester- zahl	Ver- seifungs- zahl
1	depurat.	1,214	4,47	59	normal	69	37	106
2	desgl.	1,198	3,20	63	desgl.	75	22	97
3	desgl.	1,190	0,79	68	desgl.	80	19	99
4	desgl.	1,200	3,97	61	desgl.	76	38	114
5	in granis	1,200	3,84	56	desgl.	70	35	105
6	dep. Diet.	1,197	0,90	62	desgl.	64	46	110

Die Ergebnisse der in dem Vorstehenden geschilderten Untersuchungen lassen sich im wesentlichen dahin zusammenfassen, daß, zum Teil in Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren, für eine Anzahl gebräuchlicher Harzdrogen die Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen nicht nur für die Beurteilung der Reinheit der Drogen wertvolle Anhaltspunkte abgibt, sondern die erhaltenen Zahlen auch in vielen Fällen bestimmte Hinweise auf die Art einer stattgehabten Verfälschung gestatten, wenn auch für manche Drogen dieser Kategorie Normativzahlen noch nicht aufgestellt werden konnten. Es liegt in der Natur der Sache, daß solche nur auf Grund exakter Untersuchungen an möglichst zahlreichen Drogen verschiedener Provenienz gewonnen werden können. Jedenfalls erscheint die Verwertung der Bestimmung der Ester-, Säure-, Verseifungs- und Jodzahl zur Wertbestimmung der Balsame, Harze und Gummiharze eine aussichtsreiche zu werden.