

achtungen bei anderen Fetten ¹⁾ auf Oxydationsvorgänge zurückführt. Fett aus altem, feucht gewordenem Mehle zeigt eine niedrigere Jodzahl als das aus normalem Mehle.

V. Vedrödi ²⁾ fand, dass der Aschengehalt unverfälschten ungarischen Mehles zwischen 0,2 und 3,15 % schwankt und dass seine Höhe zur Feinheit des Mehles in einem ganz bestimmten Verhältniss steht. Er leitet aus seinen Beobachtungen den Vorschlag ab, den Aschengehalt direct zur Grundlage der Feinheitsnumerirung von Mehl zu machen. ³⁾

S. Cerkez ⁴⁾ wendet sich gegen diesen Vorschlag und stellt ihm seinerseits den anderen entgegen, den Fettgehalt des Mehles zur Basis einer systematischen Numerirung zu machen. Je gröber das Mehl ist, um so reicher ist es an Fett. Wie man sieht, bestätigen die oben mitgetheilten Beobachtungen von Spaeth diese Wahrnehmung.

Die einzelnen Mahlproducte von Weizen, hergestellt nach dem Verfahren der sogenannten Halbhoch-Müllerei, haben M. Dennstedt und F. Voigtländer ⁵⁾ analysirt. Hinsichtlich der speciellen analytischen Ergebnisse muss auf das Original verwiesen werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass in der besprochenen Untersuchungsreihe der Preis der Backmehle fast genau proportional dem Stärkegehalt, der der Futtermehle proportional dem Gesamtgehalt an zuckerbildenden Kohlenhydraten ist. Letztere bestimmten die Verfasser durch Aufschliessen im Soxhlet-Topf, die Stärke nach ihrer colorimetrischen Methode. ⁶⁾

2. Auf Pharmacie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Ueber die Untersuchung von Balsamen und Harzen. In einer umfangreichen, sehr interessanten Abhandlung theilen H. Beckurts

¹⁾ Diese Zeitschrift **35**, 484 (1896).

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1893, S. 691.

³⁾ Vergl. auch diese Zeitschrift **37**, 87 (1898).

⁴⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1895, S. 663.

⁵⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **2**, 228.

⁶⁾ Vergl. diese Zeitschrift **35**, 620 (1896).

und W. Brüche¹⁾ die Resultate ihrer zahlreichen Versuche mit, welche den Zweck verfolgen, die Analyse der Harze und Balsame weiter auszubauen, da die erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit eingeführten Untersuchungsmethoden dieser Drogen eine sichere Werthbestimmung nicht immer zulassen. Die Verfasser wollen durch ihre Veröffentlichung weiterhin eine Anregung zu Versuchen in gleicher Richtung geben, da es nur möglich ist durch zahlreiche zuverlässige Bestimmungen an Untersuchungsobjecten verschiedener Provenienz brauchbare Durchschnittszahlen zu erhalten, welche für die Werthbestimmung der genannten Drogen von Nutzen sind. Die Verfasser haben ausser den vom Arzneibuche für das Deutsche Reich vorgeschriebenen Prüfungsmethoden namentlich die Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl berücksichtigt und auch andere Untersuchungsmethoden von Bedeutung zur Beurtheilung von Balsamen und Harzen herangezogen.

Zur Bestimmung der Säurezahl wurde 1 g des Balsams oder des gepulverten Harzes in 95-procentigem Alkohol gelöst und die Lösung mit Halbnormal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator bis zur Röthung titirt. Bei solchen Harzen, die nur zum Theil in Alkohol löslich sind, wurde die Lösung nebst Rückstand titirt. Durch Sand, Holzstücke oder sonst verunreinigte Harze wurden in Alkohol gelöst, die Lösung durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und sein Gewicht von dem des ursprünglichen Harzes abgezogen. In Alkohol nicht oder unvollkommen lösliche Harze wurden unter Zusatz von Aether oder durch Terpentinöl in Lösung gebracht, die Lösung wurde filtrirt und mit dem Rückstande wie oben verfahren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurde die Lösung von 1 g des Balsams oder Harzes in Alkohol mit 25 cc alkoholischer Halbnormal-Kalilauge 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht und die überschüssige Lauge mit Halbnormal-Säure zurücktitirt. Die Jodzahl wurde bestimmt durch Lösen von 1 g des Balsams oder Harzes in 50 cc Alkohol in einer Schüttelflasche, Versetzen mit so viel²⁾ einer Hübl'schen Jodlösung, dass das Gemisch nach längerem Stehen rothbraun blieb und (nachdem vorher 10procentige Jodkaliumlösung zugesetzt war) Zurücktitriren

1) Archiv d. Pharmacie 230, 64.

2) Zunächst wurden 25 cc zugesetzt und wenn Entfärbung eintrat noch mehr Jodlösung zugegeben.

des Jodüberschusses nach 24 Stunden mittelst Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung.

Von den Forschern, die sich schon früher mit eingehenderen Untersuchungen von Balsamen und Harzen beschäftigt haben, sind zu nennen Ed. Hirschsohn¹⁾, welcher vorzugsweise die Löslichkeit der genannten Drogen in Flüssigkeiten wie Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther, und das Verhalten dieser Lösungen gegen Reagentien studirte, M. von Schmidt und F. Erban²⁾, Mills³⁾ A. Kremel⁴⁾ und E. Dieterich⁵⁾, welche versuchten die von Köttstorfer und v. Hübl zur Untersuchung von Fetten ausgearbeiteten Methoden zur Werthbestimmung von Balsamen und Harzen heranzuziehen. Die oft sehr von einander abweichenden Zahlen, welche die genannten Forscher bei der Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl erhalten haben, sowie die von anderen Chemikern beobachtete Erscheinung, dass viele Harze sehr lange Zeit zur Verseifung erfordern, haben in jüngster Zeit K. Dieterich⁶⁾ zu beachtenswerthen Versuchen veranlasst, die im Wesentlichen darin bestehen, dass er die von Henriques⁷⁾ für die Verseifung der Fette auf kaltem Wege empfohlene Methode auf die Balsame und Harze übertrug. Als Ergebnisse seiner Studien hebt der Verfasser folgende allgemeine Punkte hervor:

1. Es ist falsch zur Analyse nur einen Theil des Harzes zu verwenden; alle Methoden müssen vielmehr darauf gerichtet sein, die Droge selbst zur Untersuchung zu bringen, weil sogar Lösen in Alkohol-Aether in der Wärme genügend ist, um Resultate hervorzubringen, welche nicht mehr der Zusammensetzung der ursprünglichen Droge entsprechen.
2. Es sind deshalb alle Methoden, welche mit Zurücktitration arbeiten, die also das Alkali als Lösungs- und als Bindungsmittel für Säure oder als Verseifungsmittel gleichzeitig benutzen, vorzuziehen.

¹⁾ Diese Zeitschrift **36**, 541 u. 803 (1897).

²⁾ Sitzungsber. d. mathemat.-naturw. Klasse d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. Wien 1886, 94, II, 917; vergl. diese Zeitschrift **28**, 730 (1889).

³⁾ Journ. of the Society of chem. industry **5**, 221.

⁴⁾ Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889, S. 28.

⁵⁾ Erstes Decenium der Helfenberger Annalen; vergl. diese Zeitschrift **27**, 531 (1888).

⁶⁾ Helfenberger Annalen 1896, S. 105.

⁷⁾ Zeitschrift f. angewandte Chemie 1895, S. 721; 1896, S. 221 und 423.

3. Verseifungsvorschriften auf kaltem Wege sind in der Regel zuverlässiger als solche auf heissem Wege, weil Zersetzungsproducte bei der ersten Methode ausgeschlossen sind.
4. Die allgemeinen, von den Fetten übertragenen Methoden sind allerdings für alle Harze anwendbar, aber es muss für jedes Harz die Methode — sei es zur Bestimmung der Säure-, der Ester- oder Verseifungszahl — dem Individuum besonders angepasst und dementsprechend gefasst werden.
5. Die Bestimmung der Ester- und Verseifungszahl ist stets so auszuführen, dass man einerseits die Säurezahl und andererseits die Verseifungszahl in zwei getrennten Versuchen feststellt; die Esterzahl ist dann als Differenz zu berechnen. Die Ermittlung der genannten Zahlen in einem Versuche muss als falsch bezeichnet werden, da die Titration bei den Harzen durch die dunkelgefärbten Lösungen gewisse Fehlerquellen mit sich bringt, die sich bei der letztgenannten Methode natürlich verdoppeln.
6. Alle Werthe sind auf die wasserhaltige, unveränderte Droge zu berechnen, und nicht, wie es üblich war, auf die bei 100° C. getrockneten Körper.
7. Die Jodzahl hat für die Harze untergeordnete Bedeutung und kann weggelassen, in einzelnen Fällen muss sie sogar weggelassen, da sie leicht zu unzutreffenden Schlüssen Anlass gibt.
8. Bei allen Titrationen ist in möglichster Verdünnung zu arbeiten und mit dem Wasserzusatz sehr vorsichtig zu verfahren, da derselbe unter Umständen Zersetzungen hervorrufen kann.
9. Die kalte und fractionirte Verseifung hat, ebenso wie bei den Fetten, zu einer Verbesserung in der Harzanalyse geführt. Der Unterschied gegenüber den Fetten besteht darin, dass letztere durch alkoholische Lauge allein, erstere — so weit kalt verseifbar — nur durch fractionirte Verseifung, d. h. durch Einwirkung von wässriger und alkoholischer Lauge zusammen oder nach einander völlig verseift werden.
10. Alle quantitativen Methoden sind qualitativen Prüfungen vorzuziehen.
11. Da schon geringe Abänderungen und Abweichungen von der Methode erhebliche Differenzen hervorbringen, so ist die Methode, sei es zur Bestimmung der Säure- oder Verseifungszahl genau festzulegen. Uebereinstimmende Zahlen, soweit solche überhaupt bei

den ungleich zusammengesetzten Untersuchungsobjecten zu erwarten sind, werden nur dann erhalten, wenn nach bestimmt begrenzten Vorschriften untersucht wird.

Die Bestimmung der Säurezahl bei solchen Harzen, die nur aus Harzsäuren bestehen, respective die frei von Estern sind, führt der Verfasser auf kaltem Wege so aus, dass 1 g Harz mit 50 cc Petrolbenzin zur Lösung übergossen, mit 25 cc alkoholischer und 25 cc wässriger Halbnormal-Kalilauge versetzt wird und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen bleibt, alsdann wird je nach Umständen mit oder ohne Wasserzusatz zurücktitirt.

Die Verseifungszahl ermittelt der Verfasser in zwei getrennten Versuchen: Zweimal je ein Gramm der Droge werden mit alkoholischer Halbnormal-Kalilauge übergossen, die eine Probe wird nach vierundzwanzigstündigem Stehen unter Wasserzusatz titirt und ergibt die Harzzahl. Zu der anderen Probe wird alsdann noch wässrige Halbnormal-Kalilauge gefügt und die Titration unter Wasserzusatz nach Verlauf von weiteren vierundzwanzig Stunden vorgenommen, die so erhaltene Zahl stellt die perfecte Verseifungszahl dar. Wenn nun auch nicht durch die alkoholische Lauge ausschliesslich das Harz, durch die wässrige dagegen nur die gummösen Theile verseift werden, so hält es der Verfasser doch für interessant, die Unterschiede zwischen Harz- und Verseifungszahl, wie oben erwähnt, festzustellen; der Verfasser hat diese Art der Verseifung als fractionirte Verseifung bezeichnet.

Ich wende mich nun zu einer Besprechung der bei den einzelnen Balsamen von den verschiedenen Verfassern gefundenen Ergebnisse.

Balsamum Copaivae. H. Beckurts und W. Brüche¹⁾ haben 17 Copaivabalsame und zwar 11 von bekannter und 6 von unbekannter Provenienz untersucht. Bezüglich des specifischen Gewichts glauben die Verfasser, dass man hierdurch eventuell Verfälschung des Copaivabalsams mit Sassafrasöl, Terpentinsel, Kolophonium und fetten Oelen in den weitaus meisten Fällen nachweisen kann, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts dagegen kein Kriterium der Reinheit eines Copaivabalsams bildet, wenn Verfälschungen mit Gurjunbalsam oder Ricinusöl vorliegen.

Die bei der Verdampfungsmethode gemachten Beobachtungen lehren, dass ein sonst normaler Copaivabalsam, welcher 10 Procent Ricinusöl

¹⁾ l. c.

enthält, einen schmierigen, bei Berührung mit dem Finger backenden Harzrückstand liefert.

L. Maupy¹⁾ schlägt zum Nachweis von Ricinusöl im Copaivabalsam folgendes Verfahren vor: 10 g des Balsams werden mit der gleichen Menge trockenen Aetznatrons in einer Silberschale vorsichtig erhitzt. Lässt sich nach dem Aufhören des Schäumens Caprylalkohol durch den Geruch erkennen, so ist die Gegenwart von Ricinusöl erwiesen. Wird die Schmelze mit etwa 50 g Wasser erwärmt, vom Unlöslichen abfiltrirt, das Filtrat mit einem Ueberschuss von Salpetersäure aufgeköcht und heiss filtrirt, so scheidet sich bei Anwesenheit von Ricinusöl beim Erkalten Sebacinsäure aus, die aus ihrer heissen, wässerigen Lösung mittelst basischen Bleiacetats gefällt werden kann.

Die vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebene Methode zur Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam²⁾ — Verhalten der Lösung in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure — kann nach Beckurts und Brüche³⁾ nur unter der Einschränkung zur Erkennung von Gurjunbalsam benutzt werden, dass beim Ausführen der Reaction sofort eine rein violette Färbung auftritt; denn die Verfasser haben auch reine Copaivabalsame beobachtet, die eine ähnliche Reaction geben, welche sich nur in so fern von der des Gurjunbalsams unterscheidet, als der violetten Färbung eine rothbraune vorausgeht.

Bei der Ausführung der sogenannten Wasserprobe des Deutschen Arzneibuches III haben die Verfasser in einem Falle Schaumbildung⁴⁾, in einem anderen Falle Schaumbildung und Färbung der Balsamschicht, in einem dritten Falle anhaltende Schaumbildung bei Copaivabalsamen beobachtet, die auf Grund anderer Prüfungen zu beanstanden waren. Die Verfasser halten deshalb solche Balsame, die beim Schütteln mit Wasser Schaumbildung zeigen, für verdächtig, dagegen verlangen sie nur eine blanke obere Balsamschicht, während die wässerige Schicht durch den Gehalt des Balsams an ätherischem Oel häufig trübe ist.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. **29**, 362; durch Zeitschrift d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **48**, 290.

2) Vergl. auch diese Zeitschrift **36**, 806 (1897).

3) l. c.

4) Das Deutsche Arzneibuch III sagt nichts von einem sich bildenden Schaum, sondern fordert nur das Blanksein der Balsam- wie auch der wässerigen Schicht.

Die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Copaivabalsams und einiger häufiger benutzten Fälschungsmittel, wie solche von verschiedenen Autoren gefunden wurden, finden sich in nachstehender Tabelle.

Namen der Droge	v. Schmidt und Erban			Kremel			E. Dieterich			Mills			Beckurts und Brüche		
	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl
Kolophonium	146	21	167	157 bis 173	0	—	157 bis 176	0	0	179	8	187	173 bis 186	7 bis 12	179 bis 193
Terebinth. veneta	69	29	98	70	0	—	78	0	—	—	—	—	76 bis 101	3 bis 6	81 bis 101
Balsam. Copaiv. Ostind. s. Gurjun.	—	—	—	5,8 bis 20	0	—	6,5 bis 7,4	10,3 bis 11,2	16,8 bis 18,6	—	—	—	8,7	0	—
Balsam. Copaivae Para	—	—	—	29,6	0	—	52 bis 53	0	—	—	—	—	38 bis 87	2	40 bis 87
Balsam. Copaivae Maracaibo	—	—	—	73 bis 76	0	—	73,7 bis 94,3	6,5 bis 7	84,2 bis 100,8	—	—	—	87 bis 98	5 bis 19,7	83 bis 112

Beckurts und Brüche erhielten bei der Bestimmung der Jodzähl¹⁾ in Copaivabalsamen gut übereinstimmende Zahlen, und zwar zeigten 13 von 17 untersuchten Balsamen Jodzahlen; die zwischen 140 und 160 liegen; E. Dieterich²⁾ erhielt dagegen folgende Jodzahlen:

Balsamum Copaivae Maracaibo = 113,60—248,68 26 Bestimmungen,
 „ „ Ostindicum = 186,48—202,84 3 „
 „ „ Para = 196,96—200,99 3 „

Diese Zahlen zeigen eine so wenig befriedigende Uebereinstimmung mit den von Beckurts und Brüche mitgetheilten Werthen, dass man mittelst der Jodzahl Verfälschungen von Copaivabalsamen kaum nachweisen kann.

1) Zur Bestimmung der Jodzähl wurden etwa 0,5 g Balsam in 10 cc Chloroform gelöst, die Lösung mit 25 cc Jodlösung versetzt und nach 24 Stunden das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

2) l. c. 13.

Balsamum Peruvianum. H. Beckurts und W. Brüche¹⁾ theilen als Untersuchungsergebniss von 15 Perubalsamen — 6 von unbekannter und 9 von bekannter Provenienz — mit, dass 12 dieser Drogen die Salpetersäureprobe, wie sie das Deutsche Arzneibuch III aufgenommen hat, nicht aushielten. Da sich unter diesen Balsamen nur 3 befanden, die sich auf Grund anderer Prüfungsmethoden als gefälscht erwiesen, während die eingehende Prüfung der verbleibenden Balsame deren Reinheit ergab, so halten die Verfasser die Salpetersäureprobe des Deutschen Arzneibuches III für die Praxis für zu weit gehend. Wenn auch im Handel Perubalsame vorkommen, deren Petrolbenzinauszug mit Salpetersäure eine rein gelbe Farbe gibt, so liefern doch eine grosse Anzahl der im Handel befindlichen unzweifelhaft echten Balsame Petrolbenzinauszüge, deren Verdampfungsrückstand sich beim Befeuhen mit Salpetersäure bläulich bis blaugrün färbt, die Farbe tritt freilich in wesentlich geringerem Maasse auf wie bei den verfälschten Balsamen. Auch Gehe & Co.²⁾ haben beobachtet, dass sehr oft zweifellos echte Balsame vorkommen, die bei der Salpetersäureprobe zuerst immer eine grüne bis blaugrüne Färbung annehmen, die erst nach einigen Secunden in die rein gelbe übergeht, so dass die Reaction nicht geeignet ist, als unbedingtes Kriterium der Reinheit eines Perubalsams zu gelten.

Das specifische Gewicht der von Beckurts und Brüche untersuchten Perubalsame gab (mit einer Ausnahme) zu Beanstandungen keinen Anlass. Gemische von Perubalsam mit je 10 % Styrax und Tolubalsam, Ricinusöl, Copaivabalsam und venetianischem Terpentin zeigten, mit Ausnahme des mit Styrax und Tolubalsam hergestellten Gemisches, eine starke Erniedrigung des specifischen Gewichts, so dass man aus diesem unter Umständen auf eine eventuelle Verfälschung mit Ricinusöl, Copaivabalsam, Terpentin schliessen kann. Gehe & Co.³⁾ haben noch keinen gefälschten Balsam beobachtet, der das vorgeschriebene specifische Gewicht gehabt hätte, da alle diese Producte wesentlich leichter waren; die Verfasser sind deshalb der Ansicht, dass man mittelst der vom Deutschen Arzneibuch III aufgenommenen Proben, unter Berücksichtigung des specifischen Gewichts, auch ohne die Petroläther-Salpetersäureprobe, eine zuverlässige Untersuchung des

¹⁾ l. c.

²⁾ Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.

³⁾ Handelsbericht von Gehe & Co. 1892, September, 7.

Perubalsams ausführen kann. Fr. Musset¹⁾ hat dagegen drei verfälschte Balsame untersucht, deren specifisches Gewicht 1,159, 1,152, 1,151 betrug; dieselben waren jedenfalls durch Auflösen von Tolubalsam oder Benzoë oder beiden zugleich im Perubalsam ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellt; der schwerste von diesen Balsamen war in der Kälte krystallinisch und floss mit rauher Oberfläche. Gehe & Co.²⁾ halten, trotz der Beobachtung Musset's, das specifische Gewicht des Perubalsams für ein sehr wichtiges Hülfsmittel bei Beurtheilung desselben, da nach den reichen, praktischen Erfahrungen der Autoren ein gefälschter Balsam mit richtigem specifischem Gewicht eine dickflüssige, zähe, theilweise sogar stückige Beschaffenheit besitzt, die ihn sofort als verdächtig erscheinen lässt.

Das vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebene Verhalten des Perubalsams gegen ein gleiches Volumen 90 procentigen Alkohols hat nach Beckurts und Brüche³⁾ für die Beurtheilung eines Perubalsams überhaupt keinen Werth, da sowohl die reinen Balsame wie auch die zu Controlversuchen hergestellten Mischungen blanke, theilweise opalisirende Lösungen geben. Auch das Verhalten der Perubalsame und der Balsamgemische gegen Schwefelkohlenstoff ist nach den Verfassern nicht geeignet, Verfälschungen mit Sicherheit erkennen zu lassen. Das Resultat der Schwefelsäureprobe war bei allen Balsamen normal. Controlversuche zeigten, dass eventuell zur Erkennung von Verfälschungen die Färbung und Beschaffenheit des über die Mischung von Balsamen und Schwefelsäure gegossenen kalten Wassers nach dem Mischen benutzt werden kann.

Die Ammoniakschüttelprobe wurde von den Verfassern in einem 10 mm weiten Reagirrohr unter Anwendung von 100 kräftigen Schüttelschlägen ausgeführt; bezüglich der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs III vermissen die Verfasser eine genau begrenzte Fassung, da sowohl die Weite des Reagirrohrs, als auch die Anwendung der Kraft beim Schütteln von grossem Einfluss sind, ausserdem ist es nöthig eine Zeitdauer zu bestimmen, während welcher die Beobachtung eines eventuell entstehenden Schaumes geschehen muss.

Das vom Deutschen Arzneibuch III zur Untersuchung herangezogene Verhalten von Kalkhydrat gegen Perubalsam halten die Verfasser in

1) Pharm. Centralhalle **34**, 720.

2) Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.

3) l. c.

Verbindung mit anderen Prüfungsvorschriften für geeignet zur Werthbestimmung der Droge.

Wimmel¹⁾ hat Bedenken gegen die Anwendung der Kalkprobe, weil man sich auf die Beschaffenheit des Kalkes nicht verlassen könne. Nach Fr. Musset²⁾ liegt das Misslingen der Kalkprobe hauptsächlich daran, dass man nicht feststellen kann, ob man mit pulverigem Calciumoxyd, mit welchem der Versuch nicht gelingt, oder mit Hydroxyd zu thun hat, er empfiehlt deshalb den gelöschten Kalk unter Wasser aufzubewahren. Bei der Ausführung des Versuches mischt man etwa gleiche Theile steifen Kalkbreies und des zu untersuchenden Balsams; bei solchen Drogen, die mit sauren Harzen verfälscht sind, wird die Masse sofort krümelig und verwandelt sich beim Erwärmen in trockne, zu Pulver verreibbare Brocken. Das dem Kalkhydrat beigemenzte Wasser soll nicht hinderlich sein. Nach den Beobachtungen von Gehe & Co.³⁾ ist es durchaus erforderlich, dass man, um einigermaassen übereinstimmende Resultate zu erhalten, die vorgeschriebenen Gewichtsmengen genau innehält. Im Uebrigen glauben die Verfasser, dass die Kalkprobe unbestreitbaren Werth hat, dass sie aber in der Hand von nicht gewandten Arbeitern zu ganz falscher Beurtheilung des Perubalsams führen kann. Nachdem Fr. Musset⁴⁾ 10 Balsamproben untersuchte, die bei der Kalkprobe erhärteten, sich aber auf Grund anderer Prüfungsmethoden als vollkommen rein erwiesen, verwirft auch Musset diese Probe, da sie leicht zu falschen Schlüssen führen kann. Bemerken will ich noch, dass die Balsame, nachdem sie in Alkohol (1:9) gelöst und die klaren Lösungen durch Abdampfen von Alkohol befreit waren, mit Kalkhydrat nicht mehr erhärteten; die Bestimmung des in Alkohol unlöslichen Antheils ergab eine normale Menge.

Ausser den vom Deutschen Arzneibuch III vorgeschriebenen Prüfungsmethoden haben Beckurts und Brüche⁵⁾ auch die Dennersche Methode⁶⁾ bei der Untersuchung des Perubalsams benutzt, aber hierbei wenig befriedigende Resultate erhalten.

1) Pharm. Centralhalle **34**, 720.

2) ibidem.

3) Handelsbericht von Gehe & Co. 1894, September, 6.

4) Pharm. Centralhalle **36**, 76.

5) l. c.

6) Pharm. Centralhalle **28**, 527; diese Zeitschrift **28**, 254 (1889).

Dagegen erhielten die Verfasser bei der Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl recht gut übereinstimmende Werthe. Die Jodzahl ist von den Verfassern zuerst zur Werthbestimmung des Perubalsams benutzt worden und schwankte bei der Untersuchung von 13 reinen Perubalsamen innerhalb der engen Grenzen von 38,01 bis 41,59.

E. Dieterich¹⁾ erhielt dagegen bei 15 Perubalsamen Jodzahlen, die ein bei weitem weniger günstiges Resultat lieferten, da sie von 48,00 bis 68,60 schwankten.

Beckurts und Brüche führen die Bestimmung der Jodzahl nach der bei fetten Oelen gebräuchlichen Methode aus. 0,3 bis 0,5 g Balsam löst man in Chloroform und lässt die Jodlösung 24 Stunden auf die Balsamlösung einwirken, nach dieser Zeit ist die Jodzahl constant. Bei der Titration des überschüssigen Jods mittelst Natriumthiosulfatlösung erschweren die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe die Erkennung der Endreaction; doch erhält man nach einigen Versuchen die erforderliche Uebung, um den Endpunkt zu erkennen.

Die Titrationsen zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen lieferten den Verfassern die am besten übereinstimmenden Resultate, wenn die einprocentigen spirituösen Lösungen der Balsame unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrirt wurden.

K. Dieterich²⁾ empfiehlt bei der Bestimmung der Säurezahl des Perubalsams in möglichster Verdünnung zu arbeiten, da der Farbumschlag alsdann weit besser zu sehen ist; auch soll es die Titration erleichtern, wenn man gegen Ende des Versuches noch einige Tropfen des Indicators zusetzt und so lange titrirt, bis nach dem Absetzen der braunen Flocken die überstehende Schicht deutlich roth gefärbt erscheint. Das Absetzen der fein vertheilten Ausscheidungen, die bei der Farbenreaction störend wirken, geht gegen Ende der Reaction schnell und leicht vor sich, so dass man schon am Verhalten dieser Flocken das Ende erkennen kann. Von allen Indicatoren, die der Verfasser angewandt hat, lieferte das Phenolphthalein den schärfsten Umschlag. Die Bestimmung der Säurezahl führt Dieterich in folgender Weise aus:

1 g Perubalsam löst man in 200 cc absoluten Alkohols und titrirt mit alkoholischer Zehntelnormal-Kalilauge unter Anwendung von Phenol-

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c. 84.

phtalein als Indicator. Versuche, die der Verfasser anstellte, um eine directe Titration der Balsamlösung zu vermeiden und so einer verseifenden Wirkung der alkoholischen Kalilauge entgegen zu treten, ergaben keine befriedigenden Resultate.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl hat Dieterich manigfache Versuche angestellt und ausführlich besprochen, ich muss jedoch dieserhalb auf das Original verweisen. Erwähnen will ich, dass alle Methoden die auf der Verseifung des Perubalsams in der Wärme beruhen, zu niedere Zahlen ergaben, wobei es unentschieden bleiben muss, ob in der Wärme überhaupt keine vollständige Verseifung erfolgt, oder ob Rückzersetzung eintritt. Der Verfasser gibt deshalb der Verseifung auf kaltem Wege den Vorzug und bezeichnet die auf heissem erhaltenen Zahlen als nur partielle. Bei der Titration der alkoholischen Verseifungsflüssigkeiten hat der Verfasser eine, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beobachtete Fehlerquelle bemerkt. Es setzte sich nämlich bei der Abkühlung nach beendeter Verseifung regelmässig ein in Alkohol unlöslicher, in Wasser jedoch löslicher Niederschlag zu Boden, der bei seiner harzigen Beschaffenheit während der Titration freies Alkali so fest hielt, dass es nicht einmal durch heissen Alkohol vollständig ausgezogen werden konnte. Nach beendeter Titration färbte sich dieser Bodensatz von selbst wieder roth, so dass die Flüssigkeit abgegossen und der Bodensatz in Wasser gelöst werden musste; diese wässrige Lösung verbrauchte über 4 cc Normalsäure zur Sättigung. Beobachtet man direct nach der Titration solche Flüssigkeiten nicht weiter, so muss man unter Umständen viel zu hohe Verseifungszahlen erhalten. Dieterich hält die wasserlösliche, ausgeschiedene Harzmasse für das Kalisalz des Peruresitannols. Für die Bestimmung der Verseifungszahl des Perubalsams wendet der Verfasser folgende Methode an: Man bringt 1 g Perubalsam in einen Kolben von 500 cc Inhalt, setzt 50 cc Petrolbenzin (specifisches Gewicht 0,700 bei 15° C.) und 50 cc alkoholische Halbnormal-Kalilauge zu und lässt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man 300 cc Wasser zu, schüttelt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen, dunklen Kalisalze gelöst haben, und titrirt unter fortwährendem Umschwenken mit Halbnormal-Schwefelsäure zurück, unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter Kalilauge gibt mit 28 multiplicirt, die Verseifungszahl.

Diese grosse Verdünnung mit Wasser hat der Verfasser gewählt, um den Umschlag von Roth in Gelb deutlich erkennen zu können. Gegen Ende der Reaction wartet man, bis sich beide Schichten im Kolben getrennt haben und beide rein gelb geworden sind. Ein zur Controle zugesetzter Tropfen des Indicators darf an der Einfallstelle keinerlei Röthung mehr hervorrufen. Zur Orientirung ist es rathsam, sich eine zweite benzin-alkoholische Verseifungsflüssigkeit mit 300 cc Wasser, aber ohne Indicator, zum Vergleich der Farbe herzustellen. Nach beendeter Titration ist die Farbe der titrirten Flüssigkeit dieselbe gelbe wie die der noch untitrirten ohne Indicator.

Die Esterzahl wird erhalten durch Subtraction der Säure- von der Verseifungszahl.

In beifolgender Tabelle habe ich die von den einzelnen Forschern erhaltenen Grenzwerte der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Perubalsams zusammengestellt.

Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Perubalsams.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs- zahl
Kremel	40,4—49,4	181,1—199,2	230,2—240,0
E. Dieterich	50,4—58,8	196,0—201,6	246,9—254,8
Gehe & Co	17,7—36,7	212,7—258,8	240,5—283,0
Beckurts u. Brüche	42,4—61,8	185,4—206,8	241,2—259,6
K. Dieterich	68,00—75,00	188,2—196,8	260,4—268,8

Aus den von Beckurts und Brüche und auch von K. Dieterich angestellten Controlversuchen mit selbst hergestellten Balsammischungen geht hervor, dass je nach der Menge der Verfälschung die Säurezahl steigt, während die Verseifungszahl zurückgeht, hierdurch resultirt alsdann bei der Berechnung eine sehr niedrige Esterzahl.

Zur weiteren Prüfung des Perubalsams bestimmt K. Dieterich¹⁾ den ätherunlöslichen Antheil, sowie das Cinnamein und den Harzester. Zur Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils erwärmt man 1 g Perubalsam in einem kleinen Kolben oder Becherglase mit Aether, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit Aether so lange aus, als derselbe noch gefärbt erscheint und 1 Tropfen, auf einem Uhrglase verdunstet, einen Rückstand hinterlässt. Der Rückstand wird dann bei 100° C. getrocknet und gewogen. Sieben garantirt reine Perubalsame des Handels ergaben 1,54 bis 2,92 % ätherunlöslichen Antheil. Die angestellten Controlversuche ergaben bei 20 Bestimmungen, dass der ätherunlösliche Antheil für sich nicht genügt, um einen Perubalsam als gefälscht zu bezeichnen, jedenfalls geht aber aus der vom Verfasser aufgestellten Tabelle, auf die ich hier verweise, hervor, dass ein Balsam, dessen ätherunlöslicher Antheil unter 1 % liegt, verdächtig ist.

Die Bestimmung des Cinnameins schliesst sich an die des ätherunlöslichen Antheils an, indem die ätherische Flüssigkeit, welche als Filtrat von der Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils herrührt, in einem Scheidetrichter einmal mit 20 cc einer zweiprocentigen Natronlauge ausgeschüttelt und sorgfältig getrennt wird²⁾. Die ätherische, gelbe Lösung lässt man freiwillig verdunsten und stellt sie über Nacht in einen Exsiccator. Man wiegt am Morgen das erste Mal, am Abend das zweite Mal und nimmt das Mittel beider Zahlen, wie sie die Wägung nach 12 und 24 Stunden ergab, als Befund an.

Zur Bestimmung des Harzesters fällt man die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte, braune, alkalische Harzlösung mit verdünnter Salzsäure aus, spült auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Anwendung der Saugpumpe auf Chlorreaction aus; das Harz wird bei 80° C. getrocknet und gewogen. Bei der Berechnung gibt Dieterich den Procentgehalt des Perubalsams an Harzester, an Cinnamein und das Verhältniss beider zu einander an. Acht reine Balsame, in der beschriebenen Weise untersucht, lieferten folgende Grenzwerte:

¹⁾ l. c.

²⁾ Ein einmaliges Ausschütteln genügt vollkommen um den Harzester zu lösen, ein wiederholtes Ausschütteln ist auch deshalb nicht möglich, weil nach den Beobachtungen des Verfassers Emulsion eintritt.

Harzester = 20,56—28,46 %

Cinnamein = 65,50—75,60 «

Verhältniss beider = 1:2,2—1:3,6.

Aus den vom Verfasser mitgetheilten Zahlen geht ferner hervor, dass bei den untersuchten Sorten Perubalsam der Cinnameingehalt um so höher ist, je niedriger sich der des Harzesters stellt. Da der die flüssige Beschaffenheit des Perubalsams bedingende Zimmtsäurebenzylester auch sehr wahrscheinlich der hauptsächlich wirkende Körper ist, so muss man einen Balsam mit hohem Cinnameingehalt vor anderen vorziehen. Die Cinnameinbestimmung würde, sofern sich die von Dieterich erhaltenen Resultate auch bei der Untersuchung von anderen Perubalsamsorten bestätigen, ein werthvolles Mittel zur Beurtheilung eines Balsams bilden. Das normale Verhältniss von Harzester zu Cinnamein ergibt sich dann durchschnittlich als 1:3 innerhalb der Grenzen 1:2.2 und 1:3,6.

Auch Gehe & Co.¹⁾ sind der Ansicht, dass die Höhe des Cinnameingehaltes des Balsams ausschlaggebend für seine Güte ist. Gehe & Co. halten es aber für genügend, wenn in der Praxis nur das Cinnamein quantitativ bestimmt und identificirt wird. Die Autoren ziehen es bei der Cinnameinbestimmung vor einen aliquoten Theil der ätherischen, über der alkalischen Harzlösung stehenden Cinnameinlösung zu verdunsten. Die Flüchtigkeit des Cinnameins ist nach den Erfahrungen der Verfasser nicht so bedeutend als man annimmt, aber abhängig von der Form der Gefässe. So verloren zum Beispiel 0,591 g Cinnamein im Erlenmeyer'schen Kölbchen eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt nur 0,70 %, auf dem Uhrglase dagegen 2,6 %. Verdunstet man dagegen nach K. Dieterich bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zu hohe Resultate, weil das Cinnamein, selbst nach vierundzwanzigstündigem Stehen über Schwefelsäure, hartnäckig Spuren von Aether gelöst zurückhält. Die Verfasser schlagen deshalb vor, die ätherische Cinnameinlösung unter Anwendung der gebotenen Vorsichtsmaassregeln in der Wärme zu verdunsten und bei der Berechnung eine Correctur anzubringen.

Aus einer Abhandlung über die Untersuchung der Früchte von *Myroxylon Pereirae* und den weissen Perubalsam von H. Germann²⁾ kann ich hier nur erwähnen, dass die Früchte der ge-

¹⁾ Gehe & Co. Handelsbericht 1897, April, 7.

²⁾ Archiv d. Pharmacie **234**, 641.

nannten Pflanze keine auch im gewöhnlichen Perubalsam vorkommenden Bestandtheile enthalten und muss betreffs der Einzelheiten auf das Original verweisen.

Balsamum Tolutanum. Das Deutsche Arzneibuch III gibt Vorschriften zur Prüfung des Tolubalsams nicht, sondern beschränkt sich darauf Identitätsreactionen ausführen zu lassen. Von den Verfälschungsmitteln kommt hauptsächlich Kolophonium in Betracht. Versuche von Beckurts und Brüche¹⁾ Kolophonium mittelst der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl im Tolubalsam nachzuweisen, ergaben ein negatives Resultat, wenn es sich um Verfälschungen unter 20 % handelt.

Dagegen gelang es den Verfassern mittelst der von Schmidt angegebenen Reaction noch 5 % Kolophonium im Tolubalsam nachzuweisen, wenn die Reaction in folgender Weise ausgeführt wurde: 0,5 g des Balsams lässt man mit 25 cc Schwefelkohlenstoff unter öfterem Umschütteln 30 Minuten stehen, filtrirt und verdunstet das Filtrat in einer Porzellanschale. Kolophonium gibt sich im Verdunstungsrückstande schon durch den Geruch zu erkennen, sowie durch die grüne Färbung, wenn man in die Lösung des Rückstandes einige Tropfen Schwefelsäure einfließen lässt.

Ed. Hirschsohn²⁾ gründet den Nachweis von Kolophonium im Tolubalsam auf das Verhalten des Petrolätherauszuges des Balsams gegen Kupferacetatlösung (1 Kupferacetat 1000 Wasser³⁾). Zur Ausführung des Versuches schüttelt man den zu untersuchenden Tolubalsam — die anzuwendende Menge desselben ist nicht angegeben — mit der vier- bis fünffachen Menge Petroläther etwa 10 bis 15 Minuten gut durch und filtrirt. Das Filtrat, welches bei reinem Tolubalsam farblos ist, schüttelt man kräftig mit einem gleichen Volumen einer wässerigen Kupferacetatlösung von der angegebenen Concentration, hierbei darf keine grüne Färbung des Petroläthers eintreten. Der Verfasser konnte auf die angegebene Weise noch 10 % Kolophonium im Tolubalsam nachweisen.

Diese Mittheilungen über die einzelnen Balsame werden in einem der nächsten Hefte fortgesetzt werden.

¹⁾ l. c.

²⁾ Pharm. Zeitschrift f. Russland **34**, 513.

³⁾ Ueber die Darstellung der Kupferacetatlösung siehe diese Zeitschrift **36**, 542 (1897).