Herr Holst operirte bei seinen früheren Versuchen mit einem Salze, welches den Beständen des Laboratoriums entnommen wurde. Da es nicht ausgeschlossen war, dass in diesem Präparate Pyrosulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, vorkam und dass dieses die Veranlassung zu der behaupteten Bildung von Dithionsäure gab, so habe ich in bekannter Weise reines Pyrosulfit dargestellt, durch Einleiten von Schwefelsäuregas in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat bis zur Sättigung, und in verdünnter wässriger Lösung mit Jod behandelt.

Es verhielt sich dabei wie das primäre Natriumsulfit, wurde quantitativ zu Sulfat oxydirt. Hiernach muß ich zugeben, daß gleichgiltig in welcher Form die schweflige Säure vorhanden ist — ob frei, halb oder völlig gebunden — sie, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, durch Jod quantitativ in Schwefelsäure verwandelt wird.

Den Versuchen von Bunsen habe ich, selbstverständlich, durch meine frühere Behauptung nicht zu nahe treten wollen. Es war doch nicht ausgeschlossen, daß die halbgebundene schweflige Säure sich anders gegen Jod verhielt, als die freie Säure. Daß wirklich eine Controverse vorlag, habe ich durch den Hinweis auf die betreffende Notiz in v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie 6. Aufl. (vergl. meine Abhandlung pag. 171 Anm. 4) dargethan.

Bemerkungen über Kamála und Waras

von

F. A. Flückiger.

(Eingegangen am 13. I. 1892.)

Die erstgenannte Droge hat, hauptsächlich von Seiten der Tierarznei empfohlen, ihre Stelle im Arzneibuche des deutschen Reiches behalten. Die kurze Schilderung der Kamala ist nicht beanstandet worden, wohl aber hat sich die Kritik der Forderung des Arzneibuches zugewendet, daß die von 100 Teilen Kamala gelieferte Asche 6 Teile im höchsten Falle betragen dürfe.

Von Hanbury und mir ist längst (siehe *Pharmacographia*, London 1879, p. 574; auch meine *Pharmakognosie*, 3. Auflage, Berlin 1891, S. 260) festgestellt, daß die Asche der Kamala weniger als

3 Prozent ¹⁾ beträgt. Man wird wohl allgemein annehmen dürfen, daß dergleichen Anhangsgebilde, Trichome, der Pflanzenwelt, von den Cystolithen²⁾ abgesehen, ihre Bestimmung ohne beträchtliche Menge anorganischer Stoffe zu erfüllen vermögen. Dafür spricht z. B. auch Keller's sorgfältige Untersuchung der Asche des Lupulins³⁾, welche 2,37 pC ergeben hat; ferner die Baumwolle, deren Verbrennungsrückstand ungetähr 1 pC beträgt. Nicht reicher an anorganischen Bestandteilen sind auch die haarförmigen Blattgebilde der Farne, z. B. das Pengawar Djambi⁴⁾, welche allerdings nicht zu den Trichomen gehören.

Es ist zuzugeben, daß die eben ausgesprochene Vermutung angesichts der unendlich grossen Manigfaltigkeit der Trichome, welche die Pflanzen tragen, einstweilen aber nur als Wahrscheinlichkeit hingestellt werden darf; sehr zahlreiche bezügliche Aschenbestimmungen sind wünschenswert, um den Satz zu beweisen oder zu widerlegen,

In Betreff der Kamala ist die erwähnte Forderung der Pharmacopöe neuerdings wieder von Siedler und Waage⁵⁾ sehr eingehend beleuchtet worden. Hundert, zum Teile „beste“ Kamalasorten aus Deutschland, England, Nordamerika haben jenen Beobachtern ausnahmslos wenigstens 5 pC, meist viel mehr Asche geliefert und das Haus Gehe & Co. (Seite 85 der Abhandlung von Siedler & Waage) meint, daß ein höherer Aschenbetrag auf die Art der Sammlung zurückzuführen sei. Damit bin ich ganz einverstanden, wenn ich beifügen darf: sofern der Droge durch Sorglosigkeit oder Absicht andere Dinge beigemischt werden. Die Beschaffenheit der Kamala erlaubt Zusätze von mehr als 50 pC, ohne daß das Aussehen der Ware verdächtig wird; aber auf das Epitheton ornans „naturell“

¹⁾ Möglich, daß Anderson's (Hanbury's Science Papers, London 1876, p 79) Befund: 3,84 pC Asche auf Verunreinigung beruht.

²⁾ Flückiger & Tschirch, Grundlagen der Pharmacognosie, Berlin 1885, 117; Vogl, Anatomischer Atlas zur Pharmakognosie, Wien 1887, Tafel 2; Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie, I (Wien 1889) 113, Fig. 119 und 464, Fig. 533.

³⁾ Pharmaceutische Zeitung, Berlin, 31. August 1889, S. 533; auch Jahresbericht der Pharm. von Beckurts, 1889, S. 141.

⁴⁾ Flückiger, Lehrbuch der Pharmakognosie I. Auflage, Berlin 1867. 142.

⁵⁾ Berichte der Pharmaceutischen Gesellschaft. I (Berlin 1891) 80.

wird sie denn doch, nach näherer Prüfung, verzichten müssen. Dieses darf meines Erachtens nur einer Ware zukommen, welche der Natur ohne alle Zuthaten abgewonnen wird.

Zu meiner erneuten Belehrung habe ich mich an Herrn Dr. M. Greshoff, den Chemiker des javanischen pflanzenphysiologischen Laboratoriums im botanischen Garten (’s Lands plantentuin) von Buitenzorg gewendet. Dieser verdienstvolle Forscher⁶⁾ macht sich förmlich ein Vergnügen daraus, Fachgenossen durch Besorgung und Zusendung von wissenschaftlichem Material aus den unerschöpflich Schätzen Javas zu unterstützen. Im November 1891 erfreute mich Dr. Greshoff durch Übersendung von ausgereiften, grösstenteils aufgesprungenen Kapseln der Kamalapflanze, lufttrocken 207.10 Gramm. Die Samen wogen 12.74 g; durch kräftiges Abschlagen der Kapselwände auf einem Siebe erhielt ich 22.66 g Kamala und 171.70 g rückständige Kapselwände, an welchen immer noch eine kleine Menge Kamala zu bemerken war, deren Ablösung sich nicht gelohnt hätte.

Diese Kamala bietet auch unter dem Mikroskop das gewohnte Aussehen dar, aber ihre Farbe ist viel lebhafter rot als z. B. an der seit 1868 aufbewahrten Probe, welche in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage 1891, S. 260, erwähnt ist.

1.731 g der von mir gewonnenen Kamala verloren 0.068 g, also 3.92 pC Feuchtigkeit, als ich sie einige Tage, anfangs im Trockenkasten bei ungefähr 95°, nachher noch in der Kälte über Schwefelsäure, verweilen liess. Es erscheint also überflüssig, hierauf weiter Rücksicht zu nehmen; die nachstehenden Versuche beziehen sich auf die lufttrockene Droge.

I. 0.807 g derselben gaben mir 0.011 g Asche = 1.363 pC.

II. 1.511 „ „ „ „ 0.0225 „ „ = 1.488 „

III. 1.9555 „ „ „ „ 0.029 „ „ = 1.483 „

Man bemerkt, daß ansehnlichere Mengen Kamala mehr Asche liefern; einer meiner Schüler erhielt bei gleichem Verfahren von 2 g meiner Droge 1.56 pC Asche.

Die Art der Einäscherung ist hier in der That, wie ja übrigens auch bei anderen Substanzen, durchaus nicht gleichgiltig. Die Ver-

⁶⁾ Siehe über dessen Arbeiten: Chemiker-Zeitung, Cöthen 1891, Nr. 7, S. 96.

brennung kann nicht anders als in offener Schale vorgenommen werden. Man erhält eine blasige, sehr langsam verglimmende Kohle, welche sich selbst bei Anwendung des sonst so sehr förderlichen Verfahrens, das ich in der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie, XXVII (1888) 637, dringend empfohlen habe, nur schwer weiss, richtiger grau, brennt, so dass leicht noch Kohle eingehüllt bleibt. Nachteilig, aber nicht ganz leicht zu vermeiden, ist auf der anderen Seite die Entflammung der Masse, wodurch Verlust herbeigeführt werden kann. Die Verbrennung der Kamala geht sehr viel besser vor sich, wenn man sie zunächst in der Schale mit starkem Ammoniak übergiesst, nachher Alkohol beifügt und schliesslich den Inhalt der Platinschale langsam trocknet. Ist dieses vollständig erreicht, so findet man einen guten Teil des Inhaltes der Kamaladrüsen in dünner, rotgelber Schicht über die Wandungen der Schale ausgebreitet. Die Verbrennung lässt sich nun rasch und ohne Entflammung ausführen. 1.010 Kamala, in angegebener Weise mit 5 ccm Ammoniak (0,82 sp. G.) und 10 ccm Weingeist aufgeschlossen, hinterliessen 0,013 g = 1.287 pC Asche.

Wie früher, habe ich auch jetzt diese Asche grau, nicht rot, gefunden. Sie reagirt auf befeuchtetem Lackmuspapier alkalisch und enthält eine kleine Menge Eisen. Nimmt man eine Probe dieser Asche mit einem Platindrahte auf, an welchen eine Sodaperle angeschmolzen ist, fügt eine Spur Salpeter bei und erhitzt in der Oxydationsflamme, so erhält man eine durch Mangan grün gefärbte Schmelze. Dieser geringe Mangangehalt mag die graue Farbe der Kamalaasche bedingen, reicht aber nicht ohne weiteres zur Bildung von grünem Manganat hin.

Reicher an Mangan sind die Kapseln der Kamalapflanze. 2.9555 von Samen und Drüsen befreiter Kapseln lieferten 0.124 g Asche = 4.19 pC. Diese verriet von vornherein ihren Mangangehalt durch entschieden grüne Farbe. Da hiernach die Asche der Kamalafrüchte allein nur unerheblich mehr beträgt als die ihrer Drüsen, so sieht man, dass selbst eine ungebührliche Beimischung von Bruchstücken der Kapseln eine Vermehrung der Asche für die Droge, praktisch gesprochen, nicht zur Folge haben kann. Die Drüsen lassen sich übrigens nach meiner Erfahrung so sehr leicht absieben, dass Kapselstücke kaum in Frage kommen und noch weniger etwaige Stücke der harten, glatten Samen. Es ist somit nicht ersichtlich,

wie die Droge durch irgend eine besondere „Art der Sammlung“ mit einem höheren Gehalte an feuerbeständigen Stoffen ausgestattet werden könnte, es sei denn, daß der Sammler zu Bolus oder sonstigem Fälschungsmaterial greife.

Ich bin erstaunt, daß es mir in einfachster Weise gelang, aus den Kapseln, die ich der Güte des Dr. Greshoff verdankte, 10,79 pC Kamala zu gewinnen, gewiß ein recht befriedigendes Ergebnis, das an Ort und Stelle wohl noch günstiger ausfallen wird und mühe-los zu erlangen ist.

In dem prächtigen Buche „Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Kultur“ von Tschirch, Berlin 1892, S. 143 und Tafel 93, finden diese Meinungen volle Bestätigung von Seiten des in diesen Dingen am allerbesten unterrichteten Verfassers. Es wird selbst für tropische Faulheit keine übermässige Anstrengung kosten, den im äussersten Falle 10 m hohen Baum zu erklimmen und seiner kleinen Früchte zu berauben oder die Zweige der strauchig gebliebenen Individuen herabzubiegen.

Mallotus philippinensis, die Stammpflanze der Kamala, ist in Süd-asien, (sogar noch in Sind) mit Einschluss Javas durch die gesamte Inselwelt, in Neu-Guinea, sowie im Norden und Osten Australiens einheimisch. Ohne Zweifel wird sie sich leicht kultiviren lassen, wozu sich vermutlich afrikanischer Boden nicht weniger eignen wird, als asiatischer. Kolonialbestrebungen sind heute in Deutschland an der Tagesordnung; wie leicht wäre es einem unternehmenden Hause, sich den regelmässigen Bedarf an wirklich „natureller“ Kamala für alle Zeiten zu sichern! Möglich, daß damit ein glänzendes Geschäft nicht gerade zu machen wäre. Nehmen wir noch ein wenig Kolonial-Patriotismus dazu, so wird es doch gehen und — in Verbindung mit anderen Kulturen — lohnende Erträge liefern.

Es bleibt also dabei, dass reine Kamala weniger als 3 pC Asche gibt. Über die Zahl 6 des Arzneibuches lässt sich rechten. Herabsetzung auf 5, 4 oder 3 würde allzu streng erscheinen. Hätte das Arzneibuch höher gegriffen, so würde die Klage laut, es begünstige die Fälschung. Ein ähnlicher Fall liegt bei *Asa foetida* vor, welche (siehe meine Pharmakognosie, S. 58) kaum 1 pC Asche gibt, im Handel aber freilich immer mit höherem Gehalte an anorganischen Stoffen vorkommt, so daß das Arzneibuch 6 pC Asche ebenfalls

gutheissen muß, Von einer Abhilfe kann hier nicht wohl die Rede sein.

Im Nordosten von Afrika und den gegenüber liegenden arabischen Gegenden findet Waras, Wars oder Wurus zu gleichen Zwecken Verwendung wie die Kamala in Indien. Die afrikanisch-arabische Droge besteht gleichfalls aus Drüsen, welche aber von den jungen Hülsen von Leguminosen aus der Abteilung Phaseoleae abgeklopft werden, nämlich von *Flemingia rhodocarpa* Baker (Fl. *Grahamiana* Wight & Arnott) und *Flemingia congesta* Roxburgh; die erstere ist von Beck unter dem Namen *Eriosema erythrocarpon* abgebildet und beschrieben in Paulitschke: Harar, Forschungsreise nach den Somäl- und Gallaländern Ost-Afrikas, Leipzig, Brockhaus 1888, 246. Nach den ausführlichen Mitteilungen in Watt, Dictionary of the Economic Products of India III (London und Calcutta, 1890) S. 400—403, ist *Fl. congesta* wohl kaum eigentlich spezifisch von der erstgenannten Art verschieden; beide Formen des Strauches sind auch in den wärmeren Ländern Indiens einheimisch, ohne dass die Drüsen dort gesammelt wurden.

Die ostafrikanische Droge Waras habe ich im Pharmaceutical Journal IX (1867) 279 unter dem freilich heute nicht mehr zutreffenden Namen Neue Kamala abgebildet und beschrieben; der Aufsatz steht, ohne die Bilder, auch im Jahresberichte der Pharmacie für 1867, S. 152. — Nach Hooper, Pharm. Journal XVII (London 1887) 213 ist Waras die richtige Schreibart.

Waras und Kamala sind nicht nur verschieden gebaut, sondern auch chemisch ungleich, wie die einfachsten Versuche lehren; leider sind wir freilich in letzterer Beziehung über beide Drogen nur mangelhaft unterrichtet. Was wir darüber wissen, findet sich in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage, S. 260, 262 angegeben.

Seit Jahrhunderten bedienen sich die Inder der Kamala, die Araber und Afrikaner des Waras zu den gleichen Zwecken, wie ich in der 2. Auflage meiner Pharmakognosie, Berlin 1883, S. 237 auseinandergesetzt habe. Wie viel Asche die Flemingiadrüsen (Waras) eigentlich geben, kann ich im Augenblicke wegen Mangels an zuverlässig reinem Material nicht bestimmen, doch ist zu vermuten, daß auch hier ungefähr das gleiche gelte, wie für Kamala. Am eben angeführten Orte habe ich erwähnt, daß mir verschiedene Proben Waras 5,6 und 12 pC. Asche lieferten. Verfolgt man die altarabische Literatur

(Pharmakognosie, 2. Aufl. 238) weiter, so stösst man auf eine Sorte Waras, welche als Kambil, Qinbil, Kanbil bezeichnet wird. Lelclerc, der Herausgeber des grossen arabischen Sammelwerkes über Drogen von Ibn Baitar, wusste über Qinbil keine Auskunft⁷⁾. Diese Substanz kommt auch vor in der Pharmacopoe persica des Barfüssermönches P. Joseph de Saint-Ange, Lutetiae Parisiorum 1681, S. 85 und 86, als Arena ad vermes und Arenula arabica contra vermes. Dafs dieses Kanbil nichts anderes ist, als eine grobe, ganz geschäftsmässig betriebene Fälschung des Waras, habe ich, gestützt auf zuverlässige Erkundigungen von Dr. Glaser, in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage, 262, mitgeteilt. Die Mischung von Waras und Bolus oder Lehm mit Gerstenmehl u. s. w. wird in Arabien so offenkundig betrieben, dafs sie eigentlich ebensowenig mehr eine Fälschung bedeutet, als bei uns der Zusatz von Cichorie zu Kaffee.

Wenn also in Arabien eine der Kamala einigermaßen entsprechende Droge seit einem Jahrtausend regelmässig gefälscht wird, so darf auch grobe Fälschung der Kamala in Indien nicht allzu sehr befremden und muss mehr auf so geheiligten Gebrauch, als etwa auf besonderes Verfahren bei der Einsammlung zurückgeführt werden.

Es ist mir nicht möglich, diese Erörterungen zu schliessen, ohne der sehr viel ausführlicheren Mitteilungen über Kamala zu gedenken, welche Watt in dem schon oben S. 7 erwähnten Dictionary, Vol. V (1891) 114—124, zusammengestellt hat⁸⁾. Die Droge wird dort sowohl in ihrer Verwendung zum Färben von Seide und Wolle, als auch in ihrer medizinischen Bedeutung eingehend gewürdigt. Die gelben bis gelbroten Farbentöne, welche mit Kamala erzeugt werden können, zeichnen sich durch Dauerhaftigkeit aus und die englischen Ärzte in Indien loben die Heilwirkung des Mittels bei Hautkrankheiten und gegen Bandwurm eben so sehr wie die europäischen Praktiker.

---

⁷⁾ Notices et extraits des manuscrits de la Bibliothèque nationale et autres Bibliothèques, Tome XXVI, Paris 1883, première partie, Traité des Simples par Ibn el-Beithar, T. troisième, p. 117.

⁸⁾ vergl. über dieses wichtige Werk meine Besprechung in der Pharmaceutischen Zeitung, Berlin 1891, Nr. 59 und 60.

In Indien wird Kamála betont; die Aussprache der mittleren Silbe schwankt zwischen e, i und a. Dymock schreibt in der *Materia medica of Western India* (1885) Kamála und fügt für Bengalen Kamila bei; in *Dictionary of the Economic Products of India* steht Kaméla.

**Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut
und Laboratorium für angewandte Chemie
der Universität Erlangen von A. Hilger.**

**1. Die chemische Zusammensetzung altägyptischer
Augenschminken.**

Von Xaver Fischer.

In der Zeitschrift der Deutschen Morgenländischen Gesellschaft (V. S. 236 ff.) 1851 berichtet Dr. Hille über den Gebrauch und die Zusammensetzung der orientalischen Augenschminke. Er spricht zuvörderst von der arabischen Schminke, im Mittelalter „alcohol“ und „cohol“ geheissen, worunter zunächst der Antimonit zu verstehen ist, der sowohl als Kosmetikum, als auch zu Heilzwecken, wie noch heute, diene. Später finden wir auch andere Stoffe mit diesem Namen bezeichnet, die jedoch den gleichen Zwecken dienten.

Die Sitte, Augenbrauen und Augenlider zu färben, läßt sich bis in die ältesten Zeiten verfolgen und stellen sich uns als Hauptträger derselben die Semiten dar.

Schon 3000 Jahre v. Chr. brachten dieselben — nach einer ägyptischen Darstellung — solche Schminke, die die Hebräer „pukh“ nannten (2. Buch der Könige, 9. Kap., 30. V.) nach Aegypten, wo dieselbe „mestem“ oder „stim“ hiefs; dieses Wort ist identisch mit dem griechischen „stimmi“ oder „stibi“ und dem lateinischen „stibium“ über welche Plinius (Hist. nat. 33. 101.) und Dioscorides (Mat. med. V. 99) berichten und welches nach ihrer Beschreibung unzweifelhaft Antimonit gewesen ist.

Plinius unterscheidet zwei Abänderungen des „stimmi“ und bezeichnet dieselben als männliches und weibliches; unter dem letzteren hat man allem Anscheine nach die strahligen, unter dem männlichen die körnigen, oft durch andere Mineralien verunreinigten Varietäten zu verstehen. (Zippe. p. 227.)