einmal mit Wasser aus, versetzt dann mit neutralisiertem Alkohol und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zur bleibenden Rosafärbung.

Karl Dieterich¹⁾ wendet sich gegen die Ausführungen von Marcusson und Winterfeld; er erkennt zwar den Wert der neuen Methode der genannten Autoren an, glaubt aber den Vorschlag derselben, bei der Bestimmung der Säurezahl in Harzen die direkte Titration als die einzig richtige Methode zu bezeichnen, ablehnen zu müssen. Nach Dieterich ist es noch durchaus nicht einwandfrei festgestellt, nach welcher der verschiedenen Methoden man theoretisch richtige Werte erhält; deshalb spricht er allen Methoden die gleiche Berechtigung zu. Ausserdem aber hält es Dieterich gerade für wertvoll, wenn man die Wahl zwischen verschiedenen Methoden hat, weil man alsdann in der Lage ist, die Bestimmung zu individualisieren, was er besonders bei den Harzen für sehr zweckmässig hält. Dieterich stellt schliesslich die Forderung auf, bei der Bestimmung der Säurezahl in Harzen die Methode anzugeben, nach welcher die Analyse ausgeführt ist, ähnlich wie bei der Bestimmung der Jodzahl in den Fetten und Ölen nach Hübl, Wijs oder Waller.

Zur Kenntnis des Skammonium- und Jalapenharzes liefert G. Weigel²⁾ einen ausführlichen Beitrag. Der Verfasser hat sich schon früher³⁾ mit der Untersuchung von Konvolvulazeenharzen beschäftigt; nach Ergänzung des Analysenmaterials kommt er ausführlicher auf den Gegenstand zurück, zumal Frank O. Taylor⁴⁾ auf Grund seiner Untersuchungen vorgeschlagen hat, zur Unterscheidung der als *Resina Scammoniae* in den Handel kommenden Sorten, nämlich des Harzes aus der kleinasiatischen Skammoniawurzel (*Convolvulus Scammonia* L.) und desjenigen aus der mexikanischen sogenannten Orizabawurzel (*Ipomoea Orizabensis* Led.), die angeblich von einander abweichenden Verseifungszahlen zu verwenden. Seit einigen Jahren findet das Harz der Orizabawurzel, jetzt im Grosshandel auch mexikanische Skammoniawurzel genannt, ganz allgemein an Stelle des früher ausschliesslich aus der kleinasiatischen Skammoniawurzel gewonnenen Harzes Verwendung. Diese Ver-

¹⁾ Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie **16**, 137; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **22**, 1853.

²⁾ Pharm. Zentralhalle **51**, 721.

³⁾ Diese Zeitschrift **44**, 649 (1905).

⁴⁾ Amer. Journ. of Pharm. **81**, 105.

schiebung auf dem Drogenmarkte bewirkt es, dass die Orizabawurzel in grosser Menge und verhältnismässig billig zu beschaffen ist, zumal ihr Harzgehalt den der kleinasiatischen Provenienz erheblich übertrifft; während der Harzgehalt der orientalischen Droge im Durchschnitt kaum mehr als 10 % beträgt, enthält die mexikanische Wurzel meistens etwa 15 %, häufig aber auch 16 bis 18 % Harz. Nach der Ansicht von Weigel können sich beide Konvolvulazeenharze gegenseitig vertreten, da sich sowohl ihre therapeutischen Wirkungen als auch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften gleichen, jedenfalls aber unterscheidende Merkmale von Bedeutung nicht nachweisbar sind. Nach den Angaben von Taylor liegt die Verseifungszahl des levantinischen Harzes um 238, die des mexikanischen Harzes jedoch viel niedriger und zwar unter 190. Weigel hat die Angaben von Taylor nachgeprüft, indem er sich aus direkt importierten Partien der mexikanischen Wurzel verschiedene einwandfreie Harzmuster herstellte. Von diesen bestimmte er sowohl die Säure- als auch die Verseifungszahl nach folgender Methode, die man genau einhalten muss, um gleichmässige Resultate zu erzielen. Man löst 0,5 g Harz in 50 ccm Alkohol, fügt 20 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge bis zum Umschlag. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge $\times 28,08 \times 2$ (auf 1 g Harz bezogen) entspricht der Säurezahl. Alsdann setzt man weitere 20 ccm alkoholische $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge zu und erhitzt das Ganze eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Verseifungsflüssigkeit titriert man im heissen Zustande mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure zurück. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge (einschliesslich der für die Säure verbrauchten) $\times 28,08 \times 2$ entspricht der Verseifungszahl des Harzes. Weigel hat acht Muster von mexikanischem Skammoniumharz in der angegebenen Weise untersucht; hierbei schwankte die Säurezahl von 14,04 bis 28,08 und die Verseifungszahl von 179,71 bis 228,68. Zur Identifizierung und Prüfung des Skammoniumharzes auf Reinheit eignet sich deshalb die Verseifungszahl nicht, weil sie innerhalb zu weiter Grenzen schwankt. Dagegen ist die Bestimmung der Säurezahl nach der Ansicht von Weigel bei der Prüfung von Skammoniumharz (und auch bei Jalapenharz) von grossem Wert; sie liegt, wie aus den Versuchen des Verfassers hervorgeht, stets unter 30, wird aber beträchtlich erhöht, sofern ein Zusatz von fremden Harzen, zum Beispiel Kolophonium oder Guajakharz, statt-

gefunden hat. Die Säurezahlen dieser bekannten und häufig beobachteten Fälschungsmittel des Skammonium- (und Jalapen-) Harzes sind bedeutend höher, und deshalb muss auch bei nur geringen Zusätzen von diesen Harzen die Säurezahl des Skammoniumharzes über 30 hinausgehen. Findet man bei einem Skammonium- oder Jalapenharz eine höhere Säurezahl als 30, so lässt sich leicht feststellen, ob eine Verfälschung mit Guajakharz vorliegt. Der Nachweis stützt sich auf die Eigenschaft des Guajakharzes, in enzymhaltigen Lösungen Blaufärbung hervorzurufen. Zur Ausführung der Reaktion löst man einige Stückchen arabisches Gummi (welches bekanntlich eine Oxydase enthält) in etwa 20 *ccm* kaltem destilliertem Wasser und mischt zu dieser Lösung eine Auflösung von etwa 0,5 *g* des zu prüfenden Skammonium- oder Jalapenharzes in 5 bis 10 *ccm* Alkohol. Tritt nach einiger Zeit Blaufärbung des Gemisches ein, so liegt zweifellos ein mit Guajakharz versetztes Harzprodukt vor; diese Reaktion ist äusserst empfindlich, und reines Skammonium- oder Jalapenharz geben sie nicht.

Im allgemeinen geht aus den Versuchen des Verfassers folgendes hervor:

1. Die als *Resina Scammoniae* in den Handel gelangenden Harze von *Convolvulus Scammonia* L. und *Ipomoea Orizabensis* Led. lassen sich entgegen der aufgestellten Behauptung nicht durch ihre Verseifungszahl von einander unterscheiden; die beiden Harze zeigen ebenso, wie in ihren übrigen chemisch-physikalischen Eigenschaften, auch in ihrer Verseifungszahl keinen wesentlichen Unterschied. Die Verseifungszahl ist infolge der beträchtlichen Schwankungen, denen sie unterworfen ist, zur Identifizierung und auch zur Prüfung auf fremde Harzbeimengungen überhaupt wenig geeignet. Dasselbe gilt von der Verseifungszahl des Jalapenharzes.

2. Dagegen ist die Säurezahl zur Prüfung sowohl des Skammonium- als auch des Jalapenharzes sehr geeignet. Die Säurezahl überschreitet bei beiden nie 30, bei *Resina Jalapae* in der Regel sogar nicht 20, während die zum Verfälschen dienenden Harze eine weit höhere Säurezahl aufweisen. Die Bestimmung der Säurezahl wird daher immer von Wert für die Prüfung auf Reinheit sein.

3. Des spezielle Nachweis von Guajakharz als Beimengung gelingt in der oben angegebenen Weise mittels arabischen Gummis leicht und sicher.

4. Die Löslichkeit des Jalapenharzes in Chloroform beträgt weit mehr als 10 %, entgegen der in einigen Arzneibüchern enthaltenen Angabe. Die Höhe der in Chloroform löslichen Anteile ist sehr verschieden und meist ganz beträchtlich, so dass die Chloroformprobe als ungeeignet für die Identifizierung des Jalapenharzes bezeichnet werden muss. Die Chloroformprobe ist durch die Ätherprobe zu ersetzen, welche zwecks Unterscheidung des Jalapenharzes vom Skammoniumharz maßgebend ist. Das erstere ist zu höchstens 10 % in Äther löslich, das letztere löst sich dagegen fast vollständig in Äther, mindestens aber zu 80 %.

5. Zur weiteren Prüfung der beiden Harze (auf mineralische Beimengungen) ist der Aschegehalt heranzuziehen, der ein Prozent nicht übersteigt, in der Regel aber viel niedriger ist. Auch die Unlöslichkeit in Wasser ist zu berücksichtigen, um zu erkennen, ob die Harze von den wasserlöslichen Körpern der Konvolvulazeenwurzeln, die bei der Extraktion in diese hineingelangen, genügend (durch Waschen mit heissem Wasser) befreit sind. Beide Harze dürfen demnach beim Behandeln mit heissem Wasser dieses nicht oder nur schwach gelb färben.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Dammarharz im Kauriharz berichtet S. Stewart¹⁾. Dammarharz und Kauriharz finden bei der Firnis- und Linoleumbereitung ausgedehnte Verwendung; da nun das Kauriharz wesentlich teurer ist als das Dammarharz, so bedient man sich des Dammarharzes, um das Kauriharz zu verfälschen. Der Verfasser benutzt das Verhalten der Chloroformauszüge beider Harze gegen absoluten Alkohol um Dammarharz nachzuweisen; die Chloroformlösung des Kauriharzes ist gegen absoluten Alkohol indifferent, während die Lösung von Dammarharz mit demselben Reagens einen weissen käsigen Niederschlag gibt. Entsteht also in der Chloroformlösung des zu prüfenden Kauriharzes nach Zusatz von absolutem Alkohol eine weisse Trübung, so ist Dammarharz zugegen. Um Dammarharz im Kauriharz zu bestimmen, wendet der Verfasser folgendes Verfahren an: Man bringt 2,5 g des fein gepulverten Harzes in ein Faltenfilter, welches man am oberen Ende zubindet und in einen Soxhlet'schen Extraktionsapparat legt; den freien Raum füllt man mit Glaskugeln aus, um die Menge des Lösungsmittels möglichst zu beschränken, und erschöpft mit absolutem Alkohol. Nach einigen Stunden wird man in dem Filter nur organische Substanz (Pflanzenfasern)

¹⁾ Journ. of the Soc. of chem. Ind. 28, 348; durch Pharm. Zentralhalle 51, 1039.