ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXIII. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber Succ. liq. crudus, Succ. liq. depuratus und Glycirrhizin;

von

C. Rump.

Da hierüber schon so viel geschrieben ist, dass die älteren Leser des Archivs diesen Artikel unter obiger Rubrik kaum noch eines Blickes würdigen möchten, so komme ich ihnen lieber gleich damit entgegen, dass ich etwas Neues bieten und im Folgenden die Behauptung rechtfertigen will, dass das bisherige Verfahren, den *Succ. liq.* zu reinigen, ganz unwissenschaftlich und deshalb verwerflich ist.

Ich ging davon aus, fünf verschiedene Sorten *Succ. liq.* des Handels auf ihren wirklichen Gehalt an *Succ.* zu untersuchen und verfuhr dabei folgendermaassen:

1 Theil *Succ.* wurde mit 3 Theilen Wasser in der Digestionswärme behandelt, bis Alles zergangen war. Die so erhaltene Lösung wurde auf ein Filter gegeben und $1\frac{1}{2}$ Unzen davon mit $\frac{1}{2}$ Unze getrockneten Milchzuckers zur Trockne gebracht. Auf diese Weise erhielt ich an reinem Extract

von Succ. liq.	Coglianò	63 $\frac{1}{2}$	Proc.
" " "	Pastora	70	"
" " "	Baracco	72 $\frac{1}{2}$	"
" " "	Bayonne	77	"
" " "	Cassana	80	"

Vergleicht man diesen Procentgehalt mit den Preislisten des Handels, so liegt anscheinend ein grosses Missverhältniss in der Werthbestimmung zu Tage, das aber einfach sich dahin erklärt, erstens, dass der meiste *Succ.* zum Handverkauf gebraucht wird, wozu sich nur eine gut geformte Pasta eignet, zweitens, dass nicht jeder *Succ.* gut von Geschmack ist, drittens, dass nicht jeder *Succ.* sich gleich gut reinigen lässt.

In jeder oben berührten Hinsicht steht nun nach alter Erfahrung *Succ. liq. Baracco* oben an und ist deshalb am meisten geschätzt. Am schlechtesten von Geschmack ist in der Regel der Bayonne-Lakritzen, weil er sehr brenzlich zu sein pflegt und deshalb in der pharmaceutischen Praxis nicht sehr beliebt ist.

Auffallend war mir bei obiger Untersuchung, dass der sogenannte Cassano-Lakritzen sich am reichhaltigsten erwies, trotz seiner weichen und unansehnlichen Pasta. Dies brachte mich auf den Argwohn, dass er mit Gummi versetzt sein könnte und, um hierüber ins Klare zu kommen, suchte ich den Werth nach dem Glycirrhicingehalt zu bestimmen. Zu dem Ende wurde von jeder Lösung $\frac{1}{2}$ Unze mit 1 Unze Wasser versetzt und dann 1 Drachme *Acid. sulph. dil.* zugesetzt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag betrug von vier Sorten 5 Gran auf die Drachme *Succus*, von dem Cassano indess 7 Gran. Somit war also die Frage zu Gunsten des letzteren entschieden und der Zweck meiner Untersuchung erreicht. Den Rest der Lösungen wusste ich nicht weiter zu benutzen und machte mir deshalb das Vergnügen, das Glycirrhizin daraus zu gewinnen und dessen Eigenschaften daran zu studiren.

Zu dem Ende wurden die zusammengegossenen klaren Flüssigkeiten mit Essigsäure vermischt, wobei ein gelatinöser, schmutzig gefärbter Niederschlag entstand, der auf einem Filter ausgewaschen und eingetrocknet wurde. Das so gewonnene Glycirrhizin ist von schmutziggelber Erdfarbe, zeigt sich im Wasser unlöslich, wird

demselben aber nur etwas Ammoniak hinzugefügt, so löst es sich gleich mit dunkelbrauner Farbe auf und repräsentirt den charakteristischen Lakritzensgeschmack.

Diese leichte Fällbarkeit durch Säuren und die Unlöslichkeit des getrockneten Glycirrhizins brachten mich auf den Gedanken, ob nicht in den Rückständen von der Reinigung des Lakritzens noch ein guter Theil Glycirrhizin stecken möchte, ich behandelte deshalb ein neues Quantum Baracco-Lakritzen unter den nämlichen Verhältnissen mit Wasser, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt war und erhielt eine dunklere Lösung, da das Ammoniak die Farbe verstärkt. Das Resultat war, dass ich $74\frac{2}{3}$ Proc. Ausbeute erhielt, also über 2 Proc. mehr als vorher. In quantitativer Hinsicht will dies nun freilich wenig sagen, desto mehr in qualitativer. Bedenkt man nämlich, dass ich nach obigem Versuche aus 1 Drachme rohem *Succ.* nur 5 Gran Glycirrhizin erhielt, so beträgt dieses etwa im gereinigten *Succ.* 12 Proc., die Vermehrung der Ausbeute durch Behandlung des *Succ.* mit ammoniakhaltigem Wasser besteht aber nur im Glycirrhizin: es sind also im so dargestellten *Succ. liq. dep.* über 14 Proc. enthalten, was einer qualitativen Verbesserung von 16 Proc. gleichkommt. Dieses macht sich auch bei dem fertigen Präparate durch einen intensiveren süßen Geschmack bemerklich. Es erklärt sich auch daher, dass, wie mir in meiner früheren pharmaceutischen Praxis es auffiel, der rohe *Succus* süßter ist, als der klare gereinigte, dass das letzte nur wenig gefärbte Waschwasser nicht aufhören wollte süß zu schmecken, indem sich immer noch von dem zwar schwer, aber doch nicht unlöslichen Glycirrhizin mittheilte.

Einen praktischen Vortheil bietet diese Methode noch ausserdem, wenn ich aus meinen Versuchen im Kleinen schliessen darf, dadurch, dass man den rohen Lakritzen in der Weise einer gewöhnlichen Lösung behandeln, warm extrahiren und durch Absetzen und Abgiessen klären lassen kann, indem man die trüben Rückstände immer etwas verdünnt. Jedoch ist dieses bei jeder Sorte nicht

gleich, am wenigsten eignet sich Baracco dazu, der besser wie gewöhnlich mit ammoniakhaltigem Wasser in der Kälte ausgezogen wird. Man hüte sich wohl, die beim Abdampfen etwa entstehende Trübung für Unreinigkeit zu halten, es ist Glycirrhizin, das sich ausscheidet.

Ich muss noch einem Einwurfe begegnen, den man meiner Methode machen könnte, dass dadurch unwesentliche Stoffe, ja vielleicht Kupfer mitgelöst werden könnten. Diesem stelle ich noch folgende Versuche und Betrachtungen entgegen.

Bayonne-Lakritzen, in den bekannten dünnen Stangen, von guter Pasta und so hart, dass er nur 2 Proc. Wasser enthielt, wurde mit Wasser kalt macerirt. Die Stücke erhielten bald die bekannte mattbraune Farbe, die von bloss gelegtem Glycirrhizin herrührt, waren aber nach 24 Stunden erst oberflächlich angegriffen. Jetzt wurde Wärme angewandt und nach bald erfolgter vollständiger Zertheilung und Lösung des Löslichen die flüssige Masse in zwei Hälften getheilt, die eine davon mit Aetzammoniak versetzt und beide noch eine gleiche Zeit stehen gelassen. Davon genommene filtrirte Proben wurden mit Säure versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Das Resultat war: die mit Wasser allein bereitete Lösung lieferte 5 Gran auf die Drachme rohen *Succ.*, die mit Ammoniak behandelte 14 Gran Glycirrhizin.

Ein zweiter Versuch: 1 Unze Pastora-Lakritzen wurde mit Wasser, das stets ab- und zuströmen konnte, 3 Tage kalt behandelt, wie man es in dem Laboratorium zu machen pflegt, bis alles Lösliche entfernt war, wobei die Pasta ihre Form behielt. Auf diese wurde nun mit etwas Ammoniak versetztes Wasser kalt aufgegeben und jetzt tröpfelte eine gesättigte Lösung von Neuem ab, woraus nach dem Abdunsten nicht weniger als 43 Gran Glycirrhizin erhalten wurden. Der so gebliebene unlösliche Rückstand betrug getrocknet 108 Gran. Er war von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, beim Trocknen zusammengebacken

und verbreitete beim Erhitzen im Platintiegel einen entfernten Geruch nach verkohlendem Brode.

Ich nannte oben das getrocknete Glycirrhizin, was mit Essig gefällt war, unlöslich, das ist richtig, wogegen das aus einer ammoniakalischen Lösung eintrocknende sich im Wasser wieder auflöst. Die Lösung überzieht sich beim Abdampfen mit einer Haut, wie man sie beim Eindampfen des Lakritzen gewohnt ist und trocknet zu einer glänzend braunen, Kino-ähnlichen, strahlig rissigen Masse ein, die sich leicht von der Porcellanschale ablöst. Sie bleibt an der Luft trocken. Dieses so erhaltene Glycirrhizin würde sich in jeder Hinsicht zur Receptur empfehlen, die Auflösung repräsentirt Farbe und Geschmack des *Succ.* und würde demselben wegen seiner sicheren Qualität vorzuziehen sein, wovon die Gabe leicht festzustellen wäre.

In Bezug auf den Zusatz der Fabriken zum rohen *Succus*, Verunreinigung darf man ihn wohl nicht nennen, da er ohne diesen Zusatz nicht in der gewünschten Form zu erhalten ist, muss ich noch bemerken, dass ich denselben für Mehl halte. Dafür spricht erstens der oben geschilderte Rückstand, Kleber, zweitens die dickliche Beschaffenheit der Lösung, Stärke, weshalb die unlöslichen Theile so schlecht sich absetzen, drittens die Jodprobe. Versetzt man nämlich eine Lakritzenlösung mit Säure, lässt das Glycirrhizin sich absetzen und verdünnt sie so weit, dass sie nur noch eine helle weingelbe Färbung besitzt und setzt dann Jodkaliumlösung und etwas Chlorwasser zu, so erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit. Die Feuchtigkeitsverhältnisse variiren von 2—10 Proc. und mehr.

Was den Verdacht einer möglichen Aufnahme von Kupfer betrifft, den das ammoniakhaltige Wasser aus dem rohen Lakritzen aufnehmen könnte, so kann darüber nur ein direct absichtlicher Versuch entscheiden, dass man eine ammoniakalische Lakritzenlösung mit Kupferspänen digerirt. Es wäre aber dabei zu berücksichtigen, dass

man die abfiltrirte Flüssigkeit erst bis zur Entfernung des Ammoniaks abdampfen und dann sich absetzen liesse. Möglich, dass etwa gelöst gewesenes Kupfer sich dann im Absatz finden liesse und die Lösung frei davon wäre. Sollte dieses der Fall sein, so läge darin ein leichtes Mittel der Entfernung.

Doch um von vornherein dieser Sorge überhoben zu sein, schlage ich folgende Abänderung vor. Man digerire den *Succ.* erst mit reinem Wasser, bis er zergangen ist, lasse die Flüssigkeit sich einige Stunden setzen, giesse das Flüssige ab, süsse den trüben Rückstand noch mit Wasser aus, so dass die schweren Theile zurückbleiben, und versetze die trübe Lösung dann erst mit Ammoniak. Diesen Vorschlag gründe ich darauf, dass sich häufig metallisches Kupfer, was von den Kesseln abgeschabt wurde, als Späne im *Succ.* findet. Der nöthige Zusatz von Ammoniak beträgt 2—3 Unzen auf 16 Unzen *Succus*.

Noch muss ich meine Meinung über Darstellung eines gereinigten Lakritzen in Stangenform dahin äussern, dass es sehr zweckmässig wäre, wenn man sich die Erfahrung der Fabrikanten zu Nutzen machte und denselben auf gleiche Weise mit Stärkemehl, etwa 10 Proc. auf das trockne Präparat, versetzte. Der Vorzug vor dem rohen liegt in der Entfernung der grösseren Unreinigkeit, z. B. Kohlenstückchen und Kupferspänen, namentlich der verbrannten und halbverbrannten Theile. Das Feinste wäre aber, Pastillen von Zucker mit Glycirrhizin aus dem Lakritzen herstellen zu lassen.

Ich glaube nun im Vorstehenden den Beweis geführt zu haben, dass in allen Sorten Lakritzen der Fabriken sich ein Theil, häufig sogar der grösste Theil des Glycirrhizins in einem unlöslichen Zustande befindet, der bei der bisherigen Reinigungsmethode ungenutzt verloren ging. Je härter der *Succ.* ausgearbeitet ist, um so mehr enthält er von dem unlöslichen Glycirrhizin, während die weicheren Pasten weniger enthalten. Es lässt sich der

Werth des *Succ.*, wie beim Opium an dem Mophingehalt, durch den Gehalt an Glycirrhizin am leichtesten bestimmen.

Die Ursache der theilweisen Unlöslichkeit des Glycirrhizins im *Succ.* schreibe ich einestheils noch einer möglichen Säuerung vor dem Einkochen des Saftes, grösstentheils aber der Anwesenheit von den in dem dazu verwandten Wasser gelöst gewesenen Erdsalzen zu. Das auf obige Weise erhaltene Glycirrhizin hinterliess nämlich nach dem Verkohlen im Platintiegel eine reichliche Menge Asche, die aus Kalkerde, Talkerde und Eisenoxyd bestand, das aus dem Pastora-Lakritzen nach dem Ausziehen mit kaltem Wasser erhaltene Glycirrhizin bestand ganz aus einer Verbindung mit diesen Erden und erwies sich deshalb nach dem Verdunsten des Ammoniaks als sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissen.

Um das Glycirrhizin nun rein daraus herzustellen, löste ich dasselbe wieder in ammoniakhaltigem Wasser und fällte es dann mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, erreichte jedoch meinen Zweck nicht, indem das so gewonnene Glycirrhizin sich noch unrein erwies. Besser gelang es mir auf die Weise, dass ich die ammoniakalische Lösung mit phosphorsaurem und kleesäurem Ammoniak versetzte, wodurch sich die Talkerde als phosphorsaure Ammoniaktalkerde und der Kalk als oxalsaurer Kalk absetzen, und dann das Glycirrhizin mit Essigsäure niederschlug. Der hierbei gewonnene Niederschlag war mehr gelatinös und liess sich nach dem Abtropfen nicht gut auswaschen. Um nun den Ueberschuss von dem zugefügten Fällungsmittel wegzunehmen, trocknete ich den gelatinösen Niederschlag in einer flachen Schale bis auf ein kleines Volumen ein und zerrieb ihn dann mit destillirtem Wasser, worauf er sich leicht rein auswaschen liess.

Das so dargestellte, mit Ammoniak eingetrocknete Glycirrhizin unterscheidet sich im Aeussern nicht von dem früher beschriebenen, schmeckt aber intensiver süss.

Noch muss ich bemerken, dass ich von der Ansicht ausgehe, dass die ganze Wirkung des *Succus* und der

Rad. liquoritiae in dem Glycirrhizin liegt, da das von diesem befreite Extract nichts Besonderes darbietet, ferner, dass ich den gewonnenen Resultaten bei obigen Versuchen nur qualitativen Werth beizulegen gesonnen bin, indem die quantitativen begreiflicher Weise so abweichen, dass sie nur auf die gerade untersuchte Kiste Lakritzen Bezug haben können. Sollte Jemand obige Versuche wiederholen wollen, so ist es besser, statt des oben angenommenen Verhältnisses von 3 Theilen Wasser zu 1 Theil Lakritzen 6 Th. zu 1 Th. zu nehmen.

Den Gang meiner Darstellung habe ich rein historisch gewählt, ich unterlasse es jedoch, ein Resumé daraus zu ziehen, da sich dieses von selbst ergibt.

Ueber Collodium, Collodium cantharidale;

von

Lüdersen,

Apotheker in Bad Nenndorf.

Das neuerdings von hiesigen Aerzten verlangte *Collodium cantharidale s. vesicans* erfordert zunächst die Darstellung einer in Aether auflösliehen Schiessbaumwolle. Ich habe dabei verschiedene, im Bereich meiner Lectüre noch nicht vorgekommene Erscheinungen wahrgenommen, welche durch diese Mittheilung vielleicht auch Anderen nützlich werden können.

Unter den in den betreffenden Tagesschriften bisher bekannt gemachten Vorschriften eines zu meinem Zweck brauchbaren Xyloidins wurde die im Septemberhefte 1850 unseres Archivs enthaltene „briefliche Mittheilung“ des Collegen Herrn Bredschneider in Königsberg deshalb vorzugsweise beachtet, weil sie die Bearbeitung kleiner Quantitäten erörtert.

I. Ich liess demnach genau nach dieser Vorschrift 1 Vol. (2 Unzen abs. Gew.) gelbe rauchende Salpetersäure und 1 Vol. ($2\frac{5}{8}$ Unzen abs. Gew.) sogen. Nordhäuser