

ohne wesentlichen Einfluß auf den Schmelzpunkt der abgeschiedenen Base, die man besser nicht zerreibt. Merck und auch Gadamers haben nämlich gefunden, daß Atropin, das unzerrieben bei 115—116° schmilzt, nach dem Zerreiben einen Schmelzpunkt von 112—113° zeigt. Noch stärker als Hyoscyamin drücken Apotatropin und Belladonnin den Schmelzpunkt der Base herab, so daß die Gefahr einer Verunreinigung des Atropinsulfates durch die Sulfate dieser Basen ausgeschlossen ist, wenn das fragliche Atropinsulfat dieser Probe entspricht. Die beste Probe auf Anwesenheit von Hyoscyaminsulfat im Atropinsulfat bleibt aber die Polarisation, die mit Sicherheit die Reinheit des Atropinsulfates festzustellen gestatten würde, da eine Lösung von Hyoscyaminsulfat linksdrehend ist, während die des Atropinsulfates inaktiv ist.

Bei Anwendung der neuen Methode des Arzneibuchs fanden wir den Schmelzpunkt des isolierten Atropins regelmäßig bei 117° bis 117,5°.

Aufbewahrung. Durch Feuchtigkeit und Luft wird das Präparat zersetzt, es muß deshalb in kleinen gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Anwendung. Die wichtigsten Wirkungen des Atropins sind folgende. Es erregt in nicht zu großen Dosen mehrere Teile des Zentralnervensystems, besonders das Großhirn (daher Tollkirsche!) und einzelne im verlängerten Marke lokalisierte Zentralapparate, so das Atmungszentrum, daher als Gegenmittel bei Morphinvergiftung manchmal nützlich. — Atropin lähmt die Nerven der sogenannten inneren Augenmuskulatur und bewirkt dadurch Pupillenerweiterung und Akkomodationslähmung; es erhöht ferner den im Inneren des Auges herrschenden („intraokularen“) Druck. Praktisch verwendet wird es in der Augenheilkunde teils zu diagnostischen, teils zu therapeutischen Zwecken. — Atropin lähmt auch die Absonderung bei einer Reihe von Drüsen; vor allem die Speichel- und Schweißdrüsen; davon wird manchmal Gebrauch gemacht, um die Nachtschweiß der Schwindsüchtigen zu vermindern. — Atropin hat weiterhin einen, allerdings noch nicht völlig klargestellten Einfluß auf die Darmbewegungen; therapeutisch wird diese Wirkung benutzt, um chronisch schlaffe Därme (besonders bei alten Frauen) zu stärken (meist werden hier allerdings die Belladonnapräparate dem reinen Alkaloid vorgezogen); auch bei Fällen von akutem Darmverschluß ist einige Male durch Atropininjektion Heilung gebracht worden. — Ferner wird Atropin (oder besser die Folia Stramonii) gegen Asthma gebraucht; es ist der wirksame Bestandteil aller gegen dieses Leiden empfohlenen Geheimmittel; wahrscheinlich beruht hier die Wirksamkeit auf einer Lähmung von Vaguszweigen.

In der Tierheilkunde wird Atropin ebenfalls hauptsächlich in der Augenheilkunde in ½—2prozentiger Lösung angewendet. Ferner als Gegenmittel gegen die nach großen Dosen von Physostigmin manchmal auftretenden unangenehmen Nebenwirkungen, wie Herzschwäche, Lungenödem, Darmkrampf; bei letzterer Affektion wird es auch angewendet, wenn diese nicht auf Physostigmingebrauch beruht. Auch sonstige Krampfzustände bei größeren Tieren werden mit Atropin bekämpft. — Für Pferde und Rinder kann bis ca. 0,1 gegeben werden.

Bacilli. — Arzneistäbchen.

Cereoli — Wundstäbchen. Styli caustici — Ätznäse. Anthrophore.

Arzneistäbchen sind Zubereitungen in Stäbchenform, die zur Einführung in den Körper oder zum Ätzen bestimmt sind. Sie werden durch Bearbeitung von Kristallen, durch Ausgießen oder Auffaugen geschmolzener Massen in Formen oder Röhren, durch Ausrollen oder Pressen bildsamer Massen oder durch Überziehen von starren oder elastischen Stäbchen oder Metallspiralen mit Arzneimitteln hergestellt.

Sind Arzneistäbchen ohne Angabe von Größe und Form verordnet, so sollen sie walzenförmig, 4 bis 5 cm lang und 4 bis 5 mm dick sein.

Neu aufgenommen.

Unter dem Sammelnamen „Bacilli“ vereinigt das Arzneibuch V die Begriffe Cereoli und Styli caustici des Deutschen Arzneibuchs IV. Der Name Cereoli des vorigen Arzneibuchs ist den Ärzten fremd geblieben; diese Arzneiform wird größtenteils als „Bacilli“ verschrieben. Ein Suffix „medicinales“ oder „medicamentosi“ konnte hier als selbstverständlich weggelassen werden.

a) Cereoli. Zur Einführung in Kanäle des Leibes bestimmte, auf verschiedenen Wegen hergestellte, meist nach dem einen Ende hin verjüngte, selten starre, in der Regel biegsame oder elastische runde Stäbchen, die bald in ihrer ganzen Masse, bald nur in deren äußerer Schicht Arzneimittel eingebettet enthalten oder mit solchen überzogen sind.

Anthrophore sind Wundstäbchen, die in ihrem Innern der Länge nach von einem federn den Drahtgewinde durchzogen sind.

Der Name „Cereoli“ stammt von „cera = Wachs“ und wurde für wachstockartige Präparate benutzt, die insbesondere zur Einführung in die Harnröhre bestimmt waren. Die französische Bezeichnung ist „Bougies“. Der deutsche Name „Wundstäbchen“ ist nicht ganz zutreffend, weil der Arzt unter Umständen auch die Absicht verfolgen kann, einen Arzneistoff von der nicht wunden Schleimhaut resorbieren zu lassen.

Bougies wurden ursprünglich in der Weise hergestellt, daß man Leinwandstreifen von 30 cm Länge und 4–5 cm Breite in ein geschmolzenes Gemisch von 100 T. Wachs und 10 T. Olivenöl tauchte, diese Streifen zu festen Zylindern von der Stärke eines Gänsekiels zusammenrollte und alsdann durch Rollen mit dem Pflasterrollbrett glättete.

Ähnlich wurden Darmsaiten, ferner auch Dochtfäden mit der gleichen Wachs-Ölmischung überzogen und gleichfalls zum Einführen in die Harnröhre verwendet. An Stelle der Wachs-Ölmischung benutzte man auch Mischungen von Wachs mit Bleiessig. Diese Formen sind heute vollständig veraltet.

Die Grundmasse aller sog. Bougies besteht entweder aus Kakaoöl oder Gelatine oder arabischem Gummi.

A. Bougies aus Kakaoöl. Man stößt feingeriebenes Kakaoöl mit $\frac{1}{20}$ – $\frac{1}{10}$ T. Lanolin zu einer plastischen Masse an, arbeitet die medikamentöse Substanz lege artis darunter und rollt die Masse mit Hilfe von etwas Talkum oder Lycopodium auf einer Marmorplatte oder auf Wachspapier zu Stängelchen von der geforderten Länge und Dicke aus. Bisweilen empfiehlt es sich auch, die Masse in Glasröhren oder Metallformen auszugießen und die Stängelchen nach dem Erstarren durch Ausstoßen zu gewinnen. Im ersteren Falle empfiehlt es sich, das Ausstoßen der Stangen durch kurzes Durchziehen der Glasröhren durch eine Flamme zu erleichtern.

Im Großbetriebe preßt man die Stängelchen auch mit Hilfe von Pflasterpreßmaschinen aus und verwendet alsdann Kakaoöl ohne Zusatz von Lanolin.

Kakaoöl als Grundmasse läßt sich nahezu für alle Arzneisubstanzen anwenden.

B. Bougies aus Gelatine. Sie werden in der Weise hergestellt, daß man 2 T. feingeschnittene Gelatine mit 1 T. Wasser erweicht, sodann bis zur Lösung erwärmt und 4 T. Glycerin hinzufügt. Nachdem nun noch die Arzneistoffe hinzugesetzt worden sind, gießt man die Masse in erwärmte Metallformen aus.

Nicht geeignet zum Zusammenmischen mit dieser Grundsubstanz sind Arzneistoffe, die Gerbsäure und Metallsalze, die mit Leim Fällungen geben (Silber-, Quecksilber-, Tonerdesalze), in größeren Mengen enthalten.

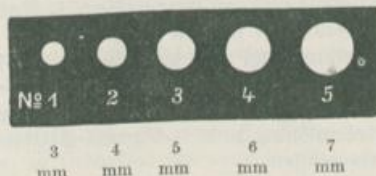
C. Bougies mit arabischem Gummi. Man stellt sie dar, indem man feingepulvertes arabisches Gummi und das Arzneimittel (ev. unter Zusatz von etwas Zuckerpulver) mit einer Mischung aus gleichen Teilen Gummischleim und Glycerin zu einer plastischen Masse anstößt, die in dünne Stangen ausgerollt wird. Als Beispiele geben wir nachfolgende Vorschriften:

Rp. Jodoformii 10 g
Gummi arabici 5 g
Glycerini
Mucilag. Gummi arab. aa q. s.
ut fiant bacilli No. 20.

Rp. Bismuti subnitrici 1 g
Gummi arabici 3 g
Sacchari albi 1 g
Glycerini
Mucilag. Gummi arab. aa q. s.
ut fiant bacilli No. 10.

Sämtliche sub A bis C aufgeführten Bougies müssen bei Körpertemperatur schmelzbar, bzw. in den Sekreten der Schleimhäute löslich sein. Die unter B und C zusammengefaßten sollen außerdem auch elastisch sein. Die durchschnittliche Länge dieser Stäbchen beträgt 10–15 cm.

Die gebräuchlichsten Stärken werden durch folgende Nummern angegeben:



Anthrophore sind 1886 von Stephan konstruierte Bougies. Ihr Kern ist eine Metallspirale aus Kupferdraht oder vernickeltem Kupferdraht. Diese ist durch mehrfaches Eintauchen in die betreffende flüssigwarme Masse mit einer Gelatinemasse überzogen, die die Arzneisubstanz entweder suspendiert oder gelöst enthält.

Neuerdings werden auch Anthrophore hergestellt, deren Metallspirale mit einer Kautschukmasse überzogen ist. Die dünneren Sorten werden in der Länge von 22 cm, die dickeren in derjenigen von 10 cm hergestellt.

Anthrophore dienen zur Einführung von Arzneisubstanzen in sonst schwer zugängliche Körperhöhlen, z. B. in die Harnröhre und die Nase.

Urethral-Anthrophore sind 14–22 cm lang.

Prostata-Anthrophore sind von gleicher Länge, enthalten die arzneiliche Substanz nur im vorderen $\frac{1}{4}$ Teil ihrer Länge, der übrige Teil dieser Anthrophore besitzt lediglich einen Gelatine-Überzug.

Uterin-Anthrophore sind 8–12 cm lang.

Nasal-Anthrophore, zum Einführen in die Nase bestimmt.

b) Styli caustici. Durch Abdrehen oder Schleifen besonders schöner Kristalle werden hergestellt: Stifte von Alaun, Kupfervitriol.

Durch Ausgießen geschmolzener Substanzen: Stäbchen von Silbernitrat (auch mit Zusatz von Kaliumnitrat oder Silberchlorid), Kupferalaun, Kaliumhydroxyd, Eisenchlorid, Zinkchlorid.

Für die durch Bildung plastischer Massen zu erzeugenden Stifte hat der Arzt die betreffenden Vorschriften oder doch wenigstens anzugeben, wie viel Prozente oder Gramme Arzneisubstanz die betreffenden Stifte enthalten sollen. In diese Form werden gebracht z. B. Zinkchlorid und Antimonchlorid. Die Dispensation der Ätztifte hat sich nach deren Eigenschaften zu richten. In der Regel werden sie in Stanniolhülle, häufig auch in Holzfassung abgegeben. Hygroskopische Ätztifte (z. B. solche aus Kaliumhydroxyd, Eisenchlorid, Zinkchlorid) sind in Glasröhren abzugeben und erforderlichen Falles gegen das Zerschneiden durch Zwischenlagen von Wachspapier oder Glaswolle zu schützen. Das nämliche gilt für solche Präparate, die sich an der Luft chemisch verändern, die, wie z. B. die Wiener Ätzipasta (Mischung aus Kaliumhydroxyd und Ätzkalk), aus der Luft Kohlensäure oder Feuchtigkeit anziehen.

Balsamum Copaivae. — Kopaivabalsam.

Der aus den Stämmen verschiedener Copaifera-Arten, besonders der *Copaifera officinalis* Linné, *Copaifera guyanensis* Desfontaines und *Copaifera coriacea* Martius ausfließende Balsam.

Kopaivabalsam ist eine klare, dickliche, gelbbraunliche, nicht oder nur schwach fluoreszierende Flüssigkeit von eigenartigem, würzigem Geruch und scharfem, schwach bitterem Geschmacke. Kopaivabalsam gibt mit Chloroform und absolutem Alkohol klare oder schwach opalisierende Lösungen.

Gleiche Raumteile Kopaivabalsam und Petroleumbenzin mischen sich klar. Auf weiteren Zusatz von Petroleumbenzin wird die Mischung flodig trübe.

Spezifisches Gewicht 0,980 bis 0,990.

Säurezahl 75,8 bis 84,2. Verseifungszahl 84,2 bis 92,7.

Wird eine Lösung von 3 Tropfen Kopaivabalsam in 3 cem Essigsäure mit 2 Tropfen frisch bereiteter Natriumnitritlösung versetzt und die Lösung vorsichtig auf 2 cem Schwefelsäure geschichtet, so darf sich innerhalb einer halben Stunde die Essigsäureschicht nicht violett färben (Gurjunbalsam).

Erwärmt man 1 g Kopaivabalsam auf dem Wasserbade 3 Stunden lang, so muß nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ein sprödes Harz zurückbleiben (fette Ole).

Zur Bestimmung der Säurezahl wird eine Lösung von 1 g Kopaivabalsam in 50 cem Weingeist mit 1 cem Phenolphthaleinlösung und mit weingeistiger $\frac{1}{2}$ -Normal-Natrilauge bis zur Rötung versetzt, wozu 2,7 bis 3,0 cem verbraucht werden müssen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird eine Lösung von 1 g Kopaivabalsam in 50 cem Weingeist mit 20 cem weingeistiger $\frac{1}{2}$ -Normal-Natrilauge versetzt und die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann verdünnt man mit 200 cem Wasser, versetzt mit 1 cem Phenolphthaleinlösung und $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu 16,7 bis 17 cem erforderlich sein müssen.

Als wesentliche Änderungen wurden eine Prüfung auf fette Ole und eine neue Bestimmung der Verseifungszahl aufgenommen.

Geschichtliches. In einem Bericht des Petrus Martyr an Leo X. (Anfang des 15. Jahrhunderts) wird ein auf einer amerikanischen Insel (Trinidad?) wachsender harzliefernder Baum „copei“ erwähnt, von dem es indessen zweifelhaft bleibt, ob darunter eine *Copaifera* zu ver-

stehen ist. Um 1600 erwähnt ein portugiesischer Mönch einen großen Baum „cupayba“, dessen durch Einschnitte in den Stamm erhaltenes klares Öl als Heilmittel benutzt wurde. 1636 findet sich in der Amsterdamer Pharmakopoe „Balsamum copaeivae“ aufgeführt.

Abstammung. Der Kopaivabalsam stammt von verschiedenen, in Südamerika heimischen Arten der Gattung *Copaifera* L. (*Copaiba* Mill.), Familie der Leguminosae-Caesalpinioideae: *Copaifera officinalis* L. (*Copaifera Jacquinii* Desf.) in ganz Guyana, in den Küstendländern von Venezuela und Columbien bis Panama, auf Trinidad; *Copaifera guyanensis* Desfontaines (wahrscheinlich *Copaifera bijuga* Hayne) anscheinend im ganzen östlichen Teile des äquatorialen Südamerika; *Copaifera coriacea* Martius (*Copaifera cordifolia* Hayne) in den brasilianischen Provinzen Bahia und Piahy; *Copaifera Langsdorffii* Desf. (*Copaifera nitida* Hayne) in den brasilianischen Provinzen S. Paulo, Minas Geraes, Goyaz, Matto Grosso, Bahia, Ceara. Ferner liefern noch in Brasilien Balsam: *Copaifera confertiflora* Benth., *C. oblongifolia* Martius, *C. multijuga* Martius und *C. rigida* Benth.

Die *Copaifera*-Arten sind selten buschig, meist stämmliche Bäume bis 30 m und darüber hoch, mit reich belaubter Krone, gefiederten Blättern, schönen weißen, vielblütigen Rispen und einsamiger Hülse. — Der Balsam findet sich in bis zu 2 cm weiten Gängen, die, im Holz und in den äußeren Partien des Markes befindlich, den ganzen Stamm durchziehen. Diese Gänge sind ursprünglich schizogen, und erweitern sich frühzeitig lysigen durch Überführung der Holzparenchymzellen in Balsam, in welchen Prozeß bald auch die übrigen Elemente des Holzkörpers einbezogen werden können. Die so entstandenen Gänge anastomosieren miteinander und enthalten oft große Mengen von Balsam.

Die Gewinnung geht in der Weise vor sich, daß der Sammler in etwa 60 cm Höhe über dem Boden ein Loch in den Baum bis in das Kernholz hinein haut, in dieses Loch eine Rinne steckt und vermittelt derselben den oft sehr reichlich ausfließenden Balsam in ein darunter gesetztes Gefäß leitet. Die Ausbeute ist manchmal eine sehr bedeutende; sie kann aus einem Baume bis 50 Liter betragen. Nicht selten sind die Bäume so mit Balsam erfüllt, daß die Rinde platzt und der Balsam sich freiwillig nach außen ergießt.

Handelsware. Aus den verschiedenen Gewinnungsdistrikten wird der Balsam entsprechenden Hafenplätzen zugeführt, von denen aus er exportiert wird und deren Namen die verschiedenen Sorten im Handel führen, so Para (Brasilien), Demerara (Guyana), Maturin, Maracaibo (Venezuela), Carthagera (Kolumbien) usw. Wennschon es ungewiss ist, daß der Balsam, besonders in bezug auf Farbe und Konsistenz nach den verschiedenen Häfen und damit auch Gewinnungsdistrikten und Stammpflanzen differiert, so ist es doch nicht leicht, bestimmte Sorten aufzustellen. Gegenwärtig sind dickflüssiger Maracaibobalsam und dünnflüssiger Parabalsam vorzugsweise im Handel. Ersterer steht etwas höher im Preise; er wird im Nordwesten von Venezuela gesammelt und stammt von *Copaifera officinalis* und *C. guyanensis*. Die Parasorte kommt aus den nördlich des Amazonas gelegenen Grenzdistrikten Brasiliens und Venezuelas und aus östlichen, am Trombetes und Nhamunda gelegenen Gegenden. Sie wird von *Copaifera coriacea*, *C. Langsdorffii* und wahrscheinlich *C. multijuga* gesammelt.

Außer den genannten Gegenden liefern auch die Antillen einen allerdings wenig geschätzten Balsam. Er ist dickflüssig, trübe und von terpeninartigem Geruch. Die gegenwärtig ganz allgemeinen Klagen über schlechte Beschaffenheit des Kopaivabalsams, der den Drogenfälschern ein sehr dankbares Objekt gewesen ist, haben wiederholte Untersuchungen zur Folge gehabt, die eine Änderung einiger Prüfungsvorschriften des Arzneibuches veranlaßt haben. Jedenfalls hat der Apotheker die Pflicht, dieser schwer zu beurteilenden Droge, deren Gewinnung sich gar nicht kontrollieren läßt, volle Aufmerksamkeit zuzuwenden, um zu verhüten, daß sie immer mehr in Mißkredit kommt.

Der sogenannte Ostindische Kopaivabalsam ist der von *Dipterocarpus*-Arten (*Dipterocarpus alatus* Roxb., *angustifolius* Wight et Arnott, *gracilis* Blume, *hispidus* Thwaites, *incanus* Roxb., *litoralis* Blume usw.) gelieferte Gurjun- oder Gardjanbalsam. Ebenfalls dem Kopaivabalsam ähnlich ist ein von *Kingiodendron pinnatum* (Roxb.) Harms (Leguminosae-Caesalpinioideae) in Ostindien stammender Balsam. Beide sind im reflektierten Lichte fast völlig schwarz. Seit einigen Jahren erscheint im Handel zuweilen afrikanischer Kopaivabalsam, der weißlich, trübe ist, einen reichlichen kristallinen Absatz bildet und an Kopaivabalsam nur durch den ähnlichen Geruch erinnert. Er stammt vielleicht von der Leguminose *Hardwickia Mannii* (Baill.) Oliv. Die Arten der Gattung *Copaifera* liefern in Afrika harte Harze, Kopale.

Eigenschaften. Der Maracaibo-Kopaivabalsam, den das Arzneibuch geradezu, ohne ihn direkt zu nennen, vorschreibt, hat die Konsistenz eines mehr oder weniger dickflüssigen fetten Öles, eine gelbe bis bräunliche Farbe; er ist klar und durchsichtig, stark lichtbrechend, nicht oder unbedeutend fluoreszierend, von eigentümlichem, gewürzhaftem Geruch. Der Geschmack ist unangenehm bitterlich, ölig, schwach gewürzhaft, hintennach scharf und brennend und bleibt lange auf der Zunge, besonders am Hinterteile des Gaumens zurück. Der Balsam gibt mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Benzin, Petroläther, Amylalkohol und absolutem Alkohol meist klare, allenfalls schwach opaleszierende Lösungen, in Wasser ist er unlöslich, doch nimmt warmes Wasser, mit dem Balsam geschüttelt, Geruch und Geschmack an. Gleiche Raumteile Kopaivabalsam und Petroleumbenzin mischen sich klar, bei weiterem Zusatz von Petroleumbenzin tritt Trübung und allmählich Ausscheidung von Flöckchen ein. Das spez. Gewicht beträgt 0,916—1,006, für den officinellen Maracaibobalsam 0,978—1,001, überschreitet also die vom Arzneibuch festgesetzten Zahlen (0,980—0,990) nach beiden Seiten unerheblich, so daß man danach sich mit dem Arzneibuch wohl vorläufig einverstanden erklären kann. Immerhin wird man im Auge behalten müssen, daß es sich bei diesem Balsam um ein ziemlich rohes Naturprodukt handelt, auf dessen Gewinnung und damit in gewissen Grenzen auch auf dessen Beschaffenheit wir ohne Einfluß sind. Es bleibt deshalb abzuwarten, ob diese Forderung sich für die Dauer wird aufrecht erhalten lassen. Es ist übrigens auch darauf aufmerksam zu machen, daß nach den eingehenden Untersuchungen von K. Dieterich das spez. Gewicht wenig Aufschluß über vorliegende Verfälschungen gibt. Erhebliche Verfälschungen mit Gurjunbalsam, Ricinusöl, Terpentinöl ließen das spez. Gewicht innerhalb der zulässigen Grenzen, wogegen Olivenöl und Paraffin dasselbe bald nach unten und Sassafrasöl, Terpentin und Koloophonium nach oben über die zulässige Grenze brachten. Es erscheint sicher, daß Balsame mit einem spez. Gewicht, das höher ist als 1,00, unter allen Umständen verdächtig erscheinen. Das Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl ist verschieden; Flückiger fand Trinidadbalsam von *Copaifera officinalis*, ferner Sorten von Maturin und Maracaibo rechtsdrehend, Parabalsam dagegen linksdrehend.

Bestandteile. Der Balsam ist eine Auflösung von Harzen in ätherischem Öl, außerdem enthält er einen Bitterstoff.

Das ätherische Öl, von dem der Maracaibobalsam etwa 40 Prozent liefert, hat das spez. Gewicht 0,890—0,910, es dreht links 7° — 35° . Es siedet zwischen 250° und 275° , mit Alkohol gibt es keine völlig klare Lösung.

Es besteht hauptsächlich aus Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, darunter Caryophyllen, und aus wenig alkoholischen Bestandteilen.

Das Harz besteht fast ganz aus freien Säuren, es enthält wenig Ester; es sind bekannt: α -Metacopaivasäure $C_{22}H_{34}O_4$, β -Metacopaivasäure $C_{11}H_{16}O_2$ und eine dritte Harzsäure. Es scheint, als ob der Maracaibobalsam nicht immer dieselben Säuren enthielte.

Prüfung. Das Arzneibuch schreibt folgende Prüfungen vor: 1. Feststellung des spezifischen Gewichtes, 2. Prüfung auf Gurjunbalsam, 3. Prüfung des Verdunstungsrückstandes (auf fette Öle), 4. Säurezahl und 5. Verseifungszahl.

1. Als spezifisches Gewicht verlangt das Arzneibuch 0,980—0,990. Die Grenze ist etwas eng gezogen, da notorisch echte Balsame bis auf 0,970 herunter- und bis auf 1,006 hinaufgehen.

2. Die Probe auf Gurjunbalsam ist sehr scharf, sie läßt etwa 2 Prozent Gurjunbalsam erkennen und wurde in der vom Arzneibuch angenommenen Fassung zuerst von Turner gebracht. Sie läßt sich übrigens dadurch vereinfachen, daß man statt einer 10prozentigen Lösung das Natriumnitrit in Substanz verwendet, indem man ein stecknadelkopfgroßes Kriställchen in 3 ccm Eisessig löst, darauf 3 Tropfen Balsam zusetzt, schüttelt, und die Lösung vorsichtig auf 2 ccm Schwefelsäure schichtet. Bei reinem und frischem Balsam bleibt der Eisessig längere Zeit farblos, oder er färbt sich nur gelb. Sobald der Balsam nur wenige Prozent Gurjunbalsam enthält, färbt sich der Eisessig violett. Bei sehr altem Kopaivabalsam bildet sich zuerst ein schmutziger Niederschlag, der die gelbe Färbung etwas verdeckt; nach einigen Minuten ruhigen Stehens tritt aber die Gelbfärbung deutlich hervor.

3. Die Prüfung des Verdampfungsrückstandes auf fette Öle läßt das Arzneibuch mit der etwas reichlichen Menge von 1 g durch 3 stündiges Erhitzen im Dampfbade vornehmen. Man verwendet hierzu ein Porzellanschälchen mit flachem Boden. Enthält der Balsam fette Öle, so hinterbleibt eine weiche, schmierige Masse, während reiner Balsam

sprödes, helles, klares Harz liefert. Auch Kolophonium, Terpentinöl und andere Harze machen den Rückstand weich. Bei mikroskopischer Beobachtung dürfen sich keine Kristalle zeigen; dieselben lassen auf Gurjunbalsam schließen. Während des Erhitzens nehme man auch eine Geruchsprüfung vor, da sich stärkere Beimengungen von Koniferenharz hierbei leicht verraten.

4. Säurezahl: Die vorige Ausgabe des Arzneibuches ließ die Säure- und Verseifungszahl in einem Gange bestimmen. Weshalb das jetzige jede dieser Zahlen für sich bestimmen läßt, wodurch 2 chemische Wägungen statt einer erforderlich sind, ist nicht recht ersichtlich. Zur Bestimmung der Säurezahl tariert man einen Erlenmeyerkolben von 100 ccm Inhalt genau, läßt etwa 20 Tropfen Balsam einfließen und wägt wieder genau. Nach Lösung des Balsams in 50 ccm Weingeist und Zusatz von 15 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man mit $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge auf Rot.

Beispiel. 1 ccm der annähernd $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge entspreche 0,88 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure. Abgewogen sind 1,247 g Balsam. Zur Neutralisation sind 3,9 ccm Lauge gebraucht. Dann berechnet sich nach der Gleichung $1,247 : 3,9 = 1 : x$ die für 1 g Balsam gebrauchte Menge mit 3,13 ccm Lauge und nach der Gleichung $1 : 0,88 = 3,13 : x$ die $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge mit rund 2,75 ccm. Beide Zahlen lassen sich in einfacherer Weise finden nach dem Ansatz $\frac{3,9 \cdot 0,88}{1,247} = 2,75$

Multipliziert man 2,75 mit 28,1 (1 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge enthält 28,1 mg KOH), so ergibt sich mit rund 77,28 die Säurezahl.

5. Verseifungszahl. Zur Ausführung der Bestimmung der Verseifungszahl muß man einen Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt verwenden. Ist derselbe zu groß und zu schwer für die chemische Wage, so füllt man ein 5 g-Gläschen halbvoll mit Balsam, tariert es, schwer für die chemische Wage, so füllt man ein 5 g-Gläschen halbvoll mit Balsam, tariert es, tropft 20–25 Tropfen in den Kolben und wägt das Fläschchen mit Restinhalt abermals. Die Differenz ist die für die Verseifung bestimmte Menge Balsam. Die Verseifung wird in der unter „Untersuchungsverfahren“ Seite 42 angegebenen Weise ausgeführt.

Beispiel. Das Gewicht des Balsams sei wieder, wie oben, 1,247 g, der Titer der Kalilauge 0,88, so daß also 25 ccm davon = 22 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge entsprechen. (Wenn, wie im angenommenen Falle die Lauge ziemlich weit unter Normal ist, ein starker Überschuß bei der Verseifung aber genommen werden muß, so hat man so viel von der schwachen Lauge mehr zu nehmen, daß die vorgeschriebene Menge ungefähr erreicht wird.) Zur Neutralisation seien 17,7 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure erforderlich gewesen, so daß also $22 - 17,7 = 4,3$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normalalauge zur Verseifung verbraucht sind. Dann berechnet sich nach dem oben bei „Säure-

zahl“ gegebenen Ansatz $\frac{4,3 \times 0,88}{1,247}$ mit 3,03 ccm die für 1 g Balsam gebrauchte Menge Lauge

und durch Multiplikation von 3,03 mit 28,1 mg KOH die Verseifungszahl zu 85,14.

Da die Säurezahl nur zwischen 75,87 und 84,3, die Verseifungszahl zwischen 84,3 und 92,73 liegen dürfen, so ergibt sich für die Esterzahl eine Höhe zwischen 0 und 16,86.

Das Arzneibuch fordert auch noch, daß Kopaivabalsam mit Chloroform und mit absolutem Alkohol klare oder schwach opalisierende Lösungen geben soll, ferner daß er mit gleichem Raumteil Petroleumbenzin sich klar mischen und bei weiterem Zusatze flockige Ausscheidungen geben soll. Ist die Lösung in gleichem Volum Petroleumbenzin nicht klar, so liegt der Verdacht nahe, daß der Balsam mit Gurjunbalsam verfälscht ist. Dieser kann für sich allein aber nicht als Verfälschungsmittel dienen, da er dem Balsam starke Fluorescenz erteilt. Schwache Fluorescenz zeigen aber auch manche echte Kopaivabalsame. Gurjunbalsam hat hohe Esterzahlen (10–13) und niedrige Säurezahlen (6,5–7,5), Kolophonium enthält keine Ester, es zeigt aber hohe Säurezahlen (160–180). So kann ein Gemisch beider oder auch ein Gemisch des ätherischen Gurjunbalsamöles mit Kolophonium als Verfälschungsmittel dienen, zumal auch echte Kopaivabalsame mit höherem Estergehalt sich finden, als das Arzneibuch zuläßt (es kommen echte Balsame vor, die Esterzahlen bis hinauf zu 15 zeigen). Deshalb bieten die in der geforderten Höhe gefundenen Säure- und Verseifungszahlen allein keine Gewähr für die Echtheit des Kopaivabalsams. Er ist immer noch ein Vertrauensartikel, weshalb beim Einkauf gerade dieses Balsams billigen Angeboten gegenüber größte Vorsicht zu üben ist. Verfälschungen durch fette Öle sind kaum mehr möglich, da sie die obigen Kennzahlen zu wesentlich beeinflussen würden.

Es mag hier noch die von Bosetti aufgestellte Probe auf Kolophonium Platz finden. Kopaivabalsam gibt mit Salmiakgeist eine mehr oder weniger klare, mitunter auch stark trübe Lösung, die nicht gelatinisiert. Auch ein 10 Prozent Kolophonium enthaltender Balsam zeigt

noch ein gleiches Verhalten. Wird dieser Prozentsatz überschritten, so bildet die Lösung innerhalb 24 Stunden eine Gallerte. Um auch einen Gehalt von weniger als 10 Prozent Kolophonium nachzuweisen, löst man nach Bosettis Vorschrift 0,1 g Kolophonium in einem Reagenzglas unter Erwärmen in 0,9 g Balsam, setzt 10 g Salmiakgeist (10 prozentig) zu, schüttelt kräftig durch, verschließt mit einem Kork und läßt 24 Stunden ruhig stehen. Die Lösung muß flüssig bleiben.

Aufbewahrung und pharmazeutische Verwendung. Der Kopaivabalsam ist wegen seines Gehalts an ätherischem Öl in wohl verstopften Gefäßen vor Licht geschützt (in einem porzellanenen Einsatzgefäß) aufzubewahren. Es ist zu empfehlen, zum Verschluß des Standgefäßes in der Apotheke einen Glasstopfen mit eingeschliffener Längsrinne zu verwenden, der es dem beim Dispensieren im Halse des Gefäßes sitzengebliebenen Balsam ermöglicht zurückzufließen (Fig. 60, 61). Wo kein Einsatzgefäß vorhanden ist, ist es zu empfehlen, den Hals des Glasgefäßes samt Stopfen mit einer Glaskapsel zu bedecken. Die kunstgerechte Verarbeitung des Kopaivabalsams macht hin und wieder Schwierigkeiten: Zur Darstellung von Pillen schmilzt man 2 T. Balsam mit 1 T. Wachs zusammen, die erkaltete Masse läßt sich ohne Schwierigkeit zu Pillen weiter verarbeiten. Oder man fertigt nach der



Fig. 60.

Glasstopfen auf Standgefäße des Kopaivabalsams.



Fig. 61.

Vorschrift von Kirchmann aus dem Balsam lege artis eine Gummiemulsion, der man $\frac{1}{10}$ des Gewichtes Magnesia usta hinzusetzt und die man dann 12 Stunden beiseite stellt. Nach dieser Zeit hat die Emulsion Salbenkonsistenz erlangt, und man setzt dann eine geringe Menge Borax zu, die die Masse bald zur Pillenkonsistenz erstarren läßt. — Die vielfach benutzten und ausschließlich fabrikmäßig hergestellten Gelatine kapseln mit Kopaivabalsam sollte man nach dem Einkauf stets untersuchen, da erhebliche Verfälschungen des Balsams beobachtet worden sind. Zur Herstellung eines pulverförmigen Kopaivabalsams pulvert Corles 150,0 g Kopaivaharz und schmilzt es bei gelinder Wärme mit 200,0 g Balsam zusammen, worauf er 100,0 g Magnesia usta hinzufügt, gründlich durcharbeitet, ausgießt und pulvert.

Der Rezeptar gewöhne sich daran, das Gefäß von Balsam. Copaivae unmittelbar nach dem Gebrauche mit etwas Weingeist abzuwischen; er wird dann das Vergnügen haben, stets mit einem saubern Gefäße zu arbeiten.

Anwendung. Das Wirksame in dem Kopaivabalsam (und ebenso im Sandelöl und in den Cubeben) sind die darin enthaltenen Terpene und (wahrscheinlich) auch die Harzsäuren; sie werden hauptsächlich durch die Nieren, mit Glykuronsäure gepaart, ausgeschieden und machen den Urin aseptisch. — Die genannten Präparate haben in großen Dosen unangenehme Nebenwirkungen: Magen- und Darmreizung, Entzündung der Nieren und der Harnwege; diese Reizsymptome werden von einigen Autoren speziell auf die Harzsäuren bezogen. — Therapeutisch wird Kopaivabalsam im späteren, chronischen Stadium der Gonorrhoe und gegen Blasenkatarrh gebraucht. — Außerlich ist er gegen Krätze angewendet worden.

Balsamum peruvianum. — Perubalsam.

Syn.: Balsamum indicum nigrum.

Der durch Klopfen und darauf folgendes Anschwellen der Rinde von Myroxylon balsamum (Linné) Harms, var. Pereirae (Royle) Baillon gewonnene Balsam.

Perubalsam ist eine dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht Fäden ziehende, mit gleichen Teilen Weingeist klar mischbare Flüssigkeit. Er besitzt einen eigenartigen, vanilleähnlichen Geruch und kratzenden, schwach bitteren Geschmack. In der Luft trocknet Perubalsam nicht ein.

Gehalt an Cinnamin mindestens 56 Prozent.

Spezifisches Gewicht 1,145 bis 1,158.

Verleifungszahl mindestens 224,6. Verleifungszahl des Einnameins mindestens 235.

1 g Perubalsam muß sich in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 g Wasser klar lösen (fette Ole).

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird eine Lösung von 1 g Perubalsam in 20 ccm Weingeist mit 50 ccm weingeistiger $\frac{1}{2}$ -Normal-Natrilauge versetzt und die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser, versetzt mit 1 ccm Phenolphthaleinslösung und $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu höchstens 42 ccm erforderlich sein dürfen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Cinnamein wird eine Mischung von 2,5 g Perubalsam, 5 g Wasser und 5 g Natronlauge mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. 25 ccm der klaren ätherischen Lösung (= 1,25 g Perubalsam) werden in einem gewogenen Kölbchen verdunstet, der Rückstand wird eine halbe Stunde lang bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Sein Gewicht muß mindestens 0,7 g betragen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl des Einnameins wird dieser Rückstand in 25 ccm weingeistiger $\frac{1}{2}$ -Normal-Natlauge gelöst und eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, worauf nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung hinzugefügt wird.

Der Artikel ist in manchen Punkten schärfer gefaßt worden. Als Spez. Gewicht wird jetzt 1,145—1,158 (an Stelle von 1,140—1,150) verlangt. An Stelle der Prüfung auf fette Ole durch Schwefelsäure ist jetzt eine solche durch Chloralkydrat eingesetzt worden.

Geschichtliches. 1565 beschreibt Monardes den Perubalsam zuerst; er führt zwei Arten der Gewinnung an, aus Einschnitten in die Rinde ausfließenden und durch Auskochen des Holzes und der Zweige gewonnenen Balsam. 1576 erwähnt Garcia de Palacio eine Gewinnungsweise des Balsams, die von der jetzt üblichen kaum abweicht. — Da es den Katholiken in Amerika nicht möglich war, den zum kirchlichen Gebrauche vorgeschriebenen echten Balsam (Myrrhen-Balsam) zu beschaffen, so gestattete Papst Pius V. 1571 durch eine Bulle, an seiner Stelle den Perubalsam zu verwenden. In der 1582 entworfenen Taxe von Worms findet sich der Balsam unter seinem jetzigen Namen.

Abstammung und Gewinnung. Der Perubalsam wird von *Myroxylon balsamum* (Linné) Harms, var. *Pereirae* (Royle) Baillon (Syn. *Myrospermum Pereirae* Royle, *Myroxylon Pereirae* Klotzsch, *Toluifera Pereirae* Baillon). Familie der Leguminosae-Papilionatae-Sophoreae, geliefert. Die Pflanze bildet einen bis 18 m hohen Baum mit verhältnismäßig kurzem Stamm. Die Blätter bestehen aus 7—11 nicht gegenständigen Fiederblättchen. Die Blüten stehen in 15—17 cm langen Trauben, der Kelch ist leicht becherförmig. Die Hülse ist am Grunde stark verschmälert, langen Tränen, gegen 10 cm lang und 3 cm breit und an der Bauchseite von einem breiten, ledergelblichen, gegen 10 cm lang und 3 cm breit und an der Bauchseite von einem breiten, lederartigen Saum umzogen. Sie enthält einen ansehnlichen Samen, der zwischen 2 großen, mit Balsam gefüllten Hohlräumen liegt. Baillon hält den Baum für identisch mit der den Tolubalsam liefernden *Myroxylon balsamum* (L.) Harms, var. *genuinum* Baillon, wogegen Flückiger und Hanbury (Pharmacographia) die Selbständigkeit beider Arten betonen. Schumann und A. Meyer (in der 2. Auflage des Bergschen Atlas der offiz. Pflanzen) halten die Frage der Zusammengehörigkeit beider Arten noch nicht für spruchreif, sind aber einstweilen geneigt, bei der Verschiedenartigkeit der von beiden gelieferten Balseme beide Arten nebeneinander bestehen zu lassen. Neuerdings wurde durch Harms einwandsfrei nachgewiesen, daß die beiden Stammpflanzen höchstens als Varietäten einer und derselben Art anzusehen sind.

Der Perubalsambaum ist in größeren Beständen einheimisch auf einem schmalen Küstenstrich zwischen dem Hafen Acajutla und dem Flüßchen Comalapa in der Republik San Salvador (Zentral-Amerika). Diese Gegend wird wegen des Vorkommens der Bäume als „Costa del Balsamo“ bezeichnet. Die Gewinnung des Balsams wird von den Einwohnern von wenigen Indianerdörfern besorgt.

Im November oder Dezember klopfen die Indianer eine bestimmte Stelle der Rinde an der Basis des Stammes mit einem stumpfen Werkzeug weich. Der wenige darauf ausfließende Balsam wird in Lumpen aufgefangen. Nach 5 oder 6 Tagen werden die geklopfen Stellen mit Fackeln angebrannt, und nun tritt etwa nach einer Woche der Harzsaft reichlicher aus, der wiederum mit aufgelegten Lappen aufgesaugt wird. Diese können meist dreimal erneuert werden. Darauf werden die aufs neue verwundeten Stellen des Baumes wieder angeschwelt, um sie weiter auszubeuten. Die Lumpen kocht man in irdenen Gefäßen mit Wasser aus, preßt sie aus und verwendet sie aufs neue. Die Rinde der ausgebeuteten Stellen wird sodann abgeschnitten,

zerkleinert und ausgekocht und liefert ebenfalls einen (allerdings minderwertigen) Balsam. Darauf wird mit der Ausbeutung einer Rindenpartie begonnen, die gerade über der erschöpften Stelle liegt. Indem man so fortfährt, soweit man auf primitiven Leitern in die Höhe gelangen kann, läßt sich ein Baum 30 Jahre hintereinander ausbeuten, da die erschöpften Stellen stets durch das Kambium des Baumes wieder überwältigt werden. 100 Bäume liefern jährlich etwa 250 kg Balsam. 1863 waren in dem genannten Bezirk etwa 8000 Bäume im Betrieb, von denen aber etwa die Hälfte ruhte.

Neben diesem, vermittels Lumpen („Balsamo de trápo“) gesammelten Balsam kocht man, wie soeben angeführt, auch Rindenstücke mit Wasser aus (Balsamo de cascara oder Tacuasonte). Der so gewonnene Balsam ist etwas geringwertiger, als der erstere; man pflegt beide Sorten zusammen zu mischen. Dieser rohe Balsam wird in den Ausfuhrhäfen Acapulco und La Libertad nach den Mitteilungen von Gehe & Co. gereinigt, indem man ihn, der eine graugrüne oder schmutzgelbe Farbe hat, zunächst in eisernen Kästen absetzen läßt und dann unter Abschäumen in eisernen Kesseln erhitzt. Der Balsam hat schon vor dem Erhitzen seine schöne braune Farbe angenommen. In seiner Heimat führt er den Namen „Balsamo negro“. Zur Zeit der spanischen Herrschaft brachte man ihn zunächst nach Callao in Peru (daher sein Name), von dort nach Panama über die Landenge und weiter nach Europa. 1891 betrug der Export 23 500 kg, wovon $\frac{9}{10}$ nach Hamburg kamen.

Der Perubalsam ist ebenso wie die Benzoe, der Tolubalsam und der Styrax ein pathologisches Produkt, das erst durch Verletzungen (Klopfen, Anschwellen) in der Rinde entsteht. Ursprünglich enthält die primäre Rinde kleine Sekretbehälter, deren Inhalt aber für die Balsamgewinnung so gut wie nicht in Frage kommt. — Es ist schon theoretisch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß der aus einfachen Einschnitten ausfließende Tolubalsam und der durch viel energischere Eingriffe gewonnene Perubalsam, der nachher noch einer Bearbeitung unterworfen wird, von derselben Pflanze abstammen können.

Ein aus den Hülsen des Baumes gewonnener Balsam (weißer Perubalsam) ist gelblich und wird mit der Zeit kristallinisch. Er enthält Kumarin.

Seit 1861 ist der Balsambaum auf Ceylon und Java eingeführt, wo er sehr gut fortkommt. Daß jedoch dort Balsam gewonnen wird, ist nicht bekannt geworden.

Handelsware. Der Perubalsam gelangt in Blechgefäßen, seltener in umflochtenen oder mit Leder umnähten, grünen, irdenen Krügen in den Handel. Während früher London der Haupthandelsplatz war, hat ihm seit einiger Zeit Hamburg den Rang abgelassen. Wegen des verhältnismäßig geringen Umfanges der Produktion, ferner wegen des ziemlich hohen Preises und endlich wegen seiner physikalischen Eigenschaften, die förmlich dazu einladen, ist der Perubalsam vielen Verfälschungen ausgesetzt, die geradezu fabrikmäßig betrieben werden. Es ist deshalb die allergrößte Sorgfalt beim Einkauf anzuraten und der Perubalsam nur aus zuverlässigster Quelle zu beziehen.

Als Balsamo del Perú bezeichnete die spanische Pharmakopoe einen angeblich von *Myroxylon peruiferum* Linné fil. gelieferten, festen und trocknen Balsam, der dem Tolubalsam ähnlich ist. In Brasilien liefert *Myrocarpus frondosus* Allemão ein dem Perubalsam ähnliches Produkt. Diese Balsame, sowie der erwähnte, aus den Hülsen des Balsambaumes gewonnene Balsam sind nicht Gegenstand des Handels.

Eigenschaften. Außer den im Text angegebenen Eigenschaften sind noch folgende zu nennen: Der Balsam darf, zwischen den Fingern gerieben, nicht kleben und bei längerem Stehenlassen keine Kristalle abscheiden. Er ist im gleichen Volumen Äther klar löslich, mehr Äther ruft flockige Ausscheidungen hervor. In Ölen und Fetten löst er sich nur wenig auf. An Petroleumbenzin gibt er 56—63 Prozent ab (Cinnamein). In Wasser ist er unlöslich; wird warmes Wasser damit geschüttelt, so nimmt es den Geruch des Balsams an und entzieht demselben Zimtsäure. Ein vorzügliches Lösungsmittel für Perubalsam ist Chloroform.

Bestandteile. Perubalsam besteht aus 56—64 Prozent Cinnamein, d. h. einer Mischung von Benzoesäure-Benzylester und Zimtsäure-Benzylester, von denen allermeist ersterer die Hauptmenge ausmacht. Ferner finden sich im Perubalsam freie Zimtsäure, etwa 0,05 Prozent Vanillin, Zimtsäure-Peruresinotannolester, wenig Benzoesäure-Peruresinotannolester, Peruvial (ein honigartig riechender Alkohol), endlich eine Säure, die wahrscheinlich Dihydrozimtsäure ist. Das Verhältnis der Zimtsäure zur Benzoesäure ist im Perubalsam recht wechselnd. Er ist um so wertvoller, je mehr er Cinnamein enthält, um so minderwertiger, je mehr er Harzester führt.

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf 1. spezifisches Gewicht, 2. Verseifungszahl des Balsams, 3. Cinnameingehalt, 4. Verseifungszahl des Cinnameins (Esterzahl), 5. Beimengung fetter Öle.

1. **Spezifisches Gewicht.** Das Arzneibuch fordert jetzt 1,145—1,158 (früher 1,140—1,150). Es sind auch schon Balsame mit noch etwas höherem spezifischem Gewicht gefunden worden. Verfälschungen (Kolophonium, Terpentin, Kopaivabalsam, Gurjunbalsam, Kanadabalsam) drücken dasselbe herunter, nur Benzoe und Tolubalsam erhöhen es, doch geben beide dem Perubalsam dickere Konsistenz und beeinflussen auch den Geruch. Letzteres ist auch bei Styrax, der oft als Fälschungsmittel herangezogen wird, der Fall. Das spezifische Gewicht bestimmt man am besten mit Hilfe einer Kochsalzlösung (vgl. S. 25).

2. **Verseifungszahl des Balsams.** Der Ausführung der Bestimmung ist nichts hinzuzufügen. Das Abwägen des Balsams nehme man in der bei Kopaivabalsam unter „Verseifungszahl“ Seite 279 beschriebenen Weise vor.

Beispiel. Das Gewicht des Balsams betrage 0,943 g; 50 ccm der alkoholischen annähernd $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge = 48,4 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure; zur Sättigung der überschüssigen Lauge seien 40,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure gebraucht. Dann sind $48,4 - 40,5 = 7,9$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge zur Verseifung erforderlich gewesen, und es berechnet sich nach der Gleichung $0,943 : 7,9 = 28,1 : x$ die Verseifungszahl mit 235,4.

Das Arzneibuch fordert eine Verseifungszahl von mindestens 224,6. Bei guten Balsamen liegt sie meistens bei 235—240. Sie gehen aber auch noch höher, bis 285 hinauf.

3. **Cinnamengehalt.** Die jetzige Vorschrift zeigt gegen die des vorigen Arzneibuches vorteilhafte Vereinfachung. Zur Wägung von 2,5 g Balsam bedient man sich wieder, wie bei Kopaivabalsam, eines kleinen, halb mit Balsam gefüllten, genau tarierten Gläschens, aus dem man 50 Tropfen in einen Erlenmeyerkolben oder in eine trockene Arzneiflasche abtropft und das Gläschen alsdann zurückwägt. Man trifft so natürlich nicht genau das Gewicht von 2,5 g und muß deshalb auch eine dementsprechend andere Menge Äther nehmen. Hat man z. B. 2,375 Balsam abgetropft, so sind nur $20 \times 2,375 = 47,5$ ccm Äther erforderlich. Man mißt in einen Meßkolben 50 ccm, nimmt mit einer Pipette 2,5 ccm ab und gießt die verbleibenden 47,5 ccm in das Gemisch aus Balsam, Natronlauge und Wasser. Tritt nach kräftigem Schütteln nicht völlige Klärung ein, so setzt man 3 g Traganthpulver zu und schüttelt nochmals kräftig durch. Dieser Zusatz hat noch den Vorteil, daß man nicht auf das Absetzen der wässrigen Flüssigkeit zu warten braucht, und auch nicht eine Spur laugiger Flüssigkeit im Äther suspendiert bleibt. Durch die Natronlauge wird die freie Säure des Balsams gebunden und wasserlöslich gemacht, in den Äther geht nur Cinnamein über. Von 25 ccm der klaren ätherischen Lösung wird aus einem genau gewogenen Erlenmeyerkolben (150—200 ccm Inhalt) der Äther abdestilliert, der Rückstand $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei 100° getrocknet oder, da das Cinnamein Spuren von Äther hartnäckig zurückhält, noch besser über kleiner Flamme unter stetem Hin- und Herbewegen bis zum Sichtbarwerden von Dämpfen innerhalb des Kolbens erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Da in 25 ccm Äther das Cinnamein aus 1,25 g Balsam gelöst ist, so berechnet sich bei 0,7 g Cinnamein der Prozentgehalt nach der Gleichung: $1,25 : 0,7 = 100 : x$ auf 56. Die hier gefundene Menge wird zur Bestimmung der

4. **Verseifungszahl des Cinnameins (Esterzahl) direkt benutzt.**

Über die Ausführung der Bestimmung siehe „Untersuchungsverfahren“ Seite 43.

Beispiel. Das Gewicht des Cinnameins betrage 0,7135 g; 25 ccm der verwendeten annähernd $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge gebrauchen 24,2 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure; zur Sättigung der überschüssigen Lauge sind 18,2 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure gebraucht. Dann sind $24,2 - 18,2 = 6$ ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge zur Verseifung des Cinnameins erforderlich gewesen, und es berechnet sich nach der Gleichung $0,7135 : 6 = 28,1 : x$ mit 236,3 die Verseifungszahl.

5. **Prüfung auf fette Öle.** 1 g Perubalsam muß sich in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 g Wasser vollkommen klar lösen. Fette Öle würden die Lösung trüben.

Eine früher viel gebrauchte, seit Jahren aber nicht ganz mit Recht vernachlässigte Probe auf fremde Harze ist die sogenannte Salpetersäureprobe. Dieselbe gibt bei richtiger Ausführung sehr wichtige Fingerzeige für die Beurteilung des Balsams. Zwar geben einige Harze die gleiche Reaktion (z. B. Takamahak), doch eignen sich gerade diese nicht zur Verfälschung des Balsams, da sie dessen Geruch und Konsistenz sehr beeinträchtigen. Zum guten Gelingen der Reaktion ist peinlichste Sorgfalt erforderlich.

Die Salpetersäureprobe wird folgendermaßen ausgeführt: Man schütte 2 g Perubalsam mit 10 g Petroleumäther kräftig durch und filtriere letzteren in eine Porzellanschale, die man mit dem Pistill zuvor sorgfältig mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf mit Wasser gereinigt hat, dunste alsdann den Petroläther im Wasserbade ab und erhitze das zurückbleibende Cinnamein zur Verjagung der letzten Reste Petroläther kurze Zeit über freier Flamme. Nach

dem Erkalten tröpfele man 5 Tropfen rohe Salpetersäure (1,384) hinzu und mische dieselbe mit dem Pistill rasch unter das Cinnamon: Es muß sofort goldgelbe Färbung eintreten.

Aufbewahrung und pharmazeutische Verwendung. Hier wäre nur zu wiederholen, was beim Kopaivabalsam bereits gesagt wurde.

Anwendung. Perubalsam wird äußerlich gegen Skabies (Krätze) gebraucht; er reizt milde und wird infolgedessen auf schlafe Wundflächen (in Salbenform) gebracht, um die Überhäutung anzuregen; auch bei verschiedenen sonstigen Hautaffektionen wird er angewendet. — Innerlich (als Emulsion, die aber sehr schlecht schmeckt) soll er bei chronischer Bronchitis (als Expektorans) und auch bei Tuberkulose gute Dienste leisten; wenn er überhaupt gegen letztgenannte Krankheit wirksam ist, so verdankt er dies dem Gehalt an Zimtsäureresten. Zimtsäure (als Na-Salz „Hetol“ genannt) wird bekanntlich von einigen als Spezifikum gegen tuberkulöse Affektionen gerühmt — wohl mit Unrecht. — Angeblich befördert Perubalsam den Haarwuchs.

Für die Tierheilkunde gelten dieselben Indikationen; Dosen für Pferde und Rinder bis zu 20 g (innerlich).

Balsamum tolutanum. — Tolubalsam.

Syn.: Resina tolutana.

Der an der Luft erhärtete Balsam von *Myroxylon balsamum* (Linné) Harms, var. *genuinum* Baillon.

Tolubalsam ist eine bräunliche, kristallinische Masse, die nach dem Austrodnen zu einem gelblichen Pulver zerreiblich ist. Tolubalsam riecht würzig und schmeckt wenig fragend; er ist in Weingeist, Chloroform und Kalilauge klar, in Schwefelkohlenstoff nur wenig löslich. Die weingeistige Lösung färbt Lackmuspapier.

Säurezahl 112,3 bis 168,5. Verseifungszahl 154,4 bis 190,9.

Zur Bestimmung der Säurezahl löst man 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, gibt 10 ccm weingeistige $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und 200 ccm Wasser hinzu und versetzt die Lösung nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu 4 bis 6 ccm erforderlich sein müssen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Tolubalsam in 50 ccm Weingeist, gibt 20 ccm weingeistige $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde lang im Wasserbad am Rückflußkühler; dann verdünnt man mit 200 ccm Wasser, versetzt mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung und mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure bis zur Entfärbung, wozu 13,2 bis 14,5 ccm erforderlich sein müssen.

Inhaltlich im wesentlichen unverändert.

Geschichtliches. Der Tolubalsam wird zuerst im 16. Jahrhundert von Monardes erwähnt, der bereits anführt, daß er in der Provinz Tolu, zwischen Cartagena und Nomen Dei gesammelt werde. Im Jahre 1581 brachte ihn Clusius von London nach Wien mit. Nach Europa wurde er damals durch die Spanier importiert. „Roter indischer Balsam“ der Mainzer Taxe von 1618. *Balsamum americanum resinum* in der Görlitzer Taxe von 1629 und ähnliche Bezeichnungen dürften auf ihn zu beziehen sein. Unter dem Namen *Balsamus* (sic!) *tolutanum* erscheint er 1699 in der Frankfurter Taxe.

Vorkommen und Gewinnung. *Myroxylon balsamum* (L.) Harms, var. *genuinum* Baillon (Syn. *Toluiifera balsamum* L., *Myroxylon toluiifera* Klotzsch), zur Familie der *Leguminosae-Papilionatae-Sophoreae* gehörig, ist ein ansehnlicher, bis 27 m hoher Baum mit langem Stamm, der im nördlichen Teil von Südamerika einheimisch ist.

Man gewinnt den Balsam im untern Gebiete des Magdalenenstromes, besonders bei Turbaco, Las Mercedes und Plato, längs des Flusses bis Mompox, auch wohl bei Tolu, ferner westlich von diesen Gegenden in den Wäldern zwischen dem Cauca und dem Sinu, der südwestlich von Santjago de Tolu mündet. Man versieht den Stamm an zahlreichen Stellen mit $\vee$ -förmigen Schnitten, die man am unteren Ende aushöhlt und an deren Mündung man eine kleine Kalebasse (Concolito, daher „Balsamo de Concolito“) befestigt. In anderen Gegenden läßt man den Balsam am Stamm herabsickern und fängt ihn auf an den Boden gelegten Blättern einer *Calathea* oder *Maranta* auf. Der Balsam ist ein pathologisches Produkt (cf. Bals. peruvian.) und entsteht erst infolge der Verletzungen der Rinde. Der aufgefangene Balsam wird in zusammengeinähte Häute gefüllt und in den Hafenorten in Blechbüchsen umgefüllt. — Die Zufuhren nach New York betrugen 1889 24 000 kg.

Beschreibung und Eigenschaften. Der frische Balsam ist zähflüssig, von der Konsistenz des Terpentin, braungelb, in dünnen Schichten durchsichtig und ohne Kristalle. In diesem Zustande kann er einige Jahre verharren und gelangt auch so in den Handel. Allmählich aber geht seine ganze Masse in einen kristallinen Zustand über, durch welche Eigentümlichkeit er sich u. a. vom Perubalsam unterscheidet. Das Arzneibuch schreibt die feste Form vor, obschon dieselbe manchen Verfälschungen (Kolophonium) mehr ausgesetzt ist, wahrscheinlich, weil der Balsam dann keinen Veränderungen mehr unterworfen ist. Die Farbe ist nicht ohne weiteres als bräunlich zu bezeichnen, sondern fällt auch ins Gelbbraune. Von der kristallinen Struktur überzeugt man sich leicht, wenn man ein Stückchen auf dem Objektträger vorsichtig erwärmt, mit dem Deckgläschen zerdrückt, allmählich erkalten läßt und, am besten mit dem Polarisationsmikroskop, untersucht. Der Geruch ist ein sehr angenehmer und feiner, der Geschmack aromatisch, wenig kratzend. Spez. Gewicht des kristallinen Balsams ungefähr 1,2; er erweicht bei 30°, schmilzt bei 60°–65° und ist bei Zimmertemperatur zu einem gelblichen Pulver zerreiblich. Der Geschmack ist wenig sauer, wogegen die weingeistige Lösung deutlich sauer reagiert. Er löst sich leicht und vollständig klar in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Kalilauge, mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, weniger in Äther, kaum in flüchtigen Ölen, nicht oder nur wenig in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff.

Bestandteile. Der Tolubalsam enthält 7,5 Prozent einer öligen, sauren, fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die zum größeren Teil aus Benzoesäure-Benzylester, zum kleineren aus Zimtsäure-Benzylester besteht, ferner 12–15 Prozent Zimtsäure und Benzoesäure im freien Zustande und 0,25 Prozent Vanillin. Die Hauptmenge, das Harz (80 Prozent), ist ein Ester eines gerbstoffartigen Harzalkohols, des Tolumesinotannols $C_{17}H_{18}O_8$ mit der Zimtsäure und Benzoesäure (Oberländer, Arch. Pharm. 1894, S. 559). — Über die Wahrscheinlichkeit, daß der Tolubalsam und der Perubalsam von demselben Baume stammen und der letztere seine Verschiedenheit nur dem zu seiner Gewinnung angewandten Schwelungsprozeß verdankt, siehe bei Bals. peruvian.

Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf Geruch, Geschmack, Löslichkeit in Weingeist, Chloroform, Kalilauge, Schwefelkohlenstoff und saure Reaktion der alkoholischen Lösung, ferner auf die Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl.

Die Forderung, daß der Balsam in Schwefelkohlenstoff „nur wenig löslich“ sei, ist nicht genau. Schwefelkohlenstoff löst aus dem Balsam die freien Säuren (Zimtsäure und Benzoesäure), also 7,5 Prozent auf, eine Menge, die man für wenig und für viel halten kann!

Säurezahl. Die Bestimmung wird nach dem unter „Untersuchungsverfahren“ Seite 42 angegebenen Verfahren ausgeführt. Siehe auch unter „Säurezahl“ bei Balsamum Copaivae Seite 279.

Beispiel. Es sei das Gewicht des Balsams 1,245 g; 10 ccm annähernd $\frac{1}{2}$ normalweingeistige Kalilauge = 9,8 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure, und es seien zum Wegtitrieren der überschüssigen Kalilauge 4,1 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure gebraucht. Dann sind $9,8 - 4,1 = 5,7$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge an die freien Säuren gebunden, und es berechnet sich nach der Gleichung

$1,245 : 5,7 = 28,1 : x$ oder nach dem Ansatz $\frac{5,7 \times 28,1}{1,245}$ mit 128,65 die Säurezahl. Die Säurezahl wird durch Anwesenheit von Kolophonium erhöht.

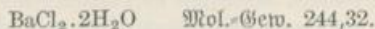
Verseifungszahl. Sie wird in gleicher Weise wie die Säurezahl bestimmt, nur daß die Mischung von Balsam, Weingeist und Lauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt wird.

Beispiel. Die Menge des Balsams betrage 1,113 g, 20 ccm weingeistige Kalilauge seien = 19,3 ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure, und zum Wegtitrieren der überschüssigen Kalilauge seien 13,1 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalsäure gebraucht. Dann waren $19,3 - 13,1 = 6,2$ ccm $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge zur Verseifung erforderlich, und die Verseifungszahl berechnet sich nach der Gleichung

$1,113 : 6,2 = 28,1 : x$ oder nach dem Ansatz $\frac{6,2 \times 28,1}{1,113}$ mit 156,53.

Aufbewahrung in Porzellangefäßen, größere Vorräte auf der Materialkammer, am besten in Blechgefäßen. Auch der trockene Balsam fließt etwas zusammen.

Anwendung. Früher gegen chronische Bronchitis empfohlen, jetzt als Arzneimittel obsolet.

Baryum chloratum. — Baryumchlorid.

Farbloße, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle. Baryumchlorid löst sich in 2,5 Teilen Wasser von 15° und in 1,5 Teilen siedendem Wasser; in Weingeist ist es fast unlöslich.

Die wässerige Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag, mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Ammoniaalflüssigkeit löslichen Niederschlag.

Die wässerige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht röten (Salzsäure) und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

Werden 25 ccm der wässerigen Lösung (1 + 19) in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure vom Baryum befreit, so darf das Filtrat beim Verdunsten und schwachen Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen (Alkalisalze).

20 ccm der wässerigen Lösung (1 + 19) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze).

Vorsichtig aufzubewahren.

Sachlich unverändert.

Geschichtliches. Der bei Bologna viel gefundene Schwerspat phosphoreszierte, wenn man ihn mit organischen Substanzen geglüht hatte (Bildung von Schwefelbaryum) und kam so (im 17. Jahrhundert) als Bologneser Leuchtstein in den Handel. Marggraf fand (1750) im Schwerspat die Schwefelsäure, das Baryum darin wurde erst etwa 20 Jahre später gefunden; zuerst hieß der Schwerspat terra ponderosa, woraus dann 1779 der Name „Baryt“ durch Übersetzung ins Griechische entstand (*βαρύς* = schwer).

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Baryumchlorid dient meist Schwerspat. Durch Glühen eines innigen Gemenges von fein gepulvertem Baryumsulfat (Schwerspat) und Kohle erhält man Schwefelbaryum, das mit Salzsäure in Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff umgesetzt wird.



Meist wird jedoch Chlorbaryum in alten Leblanc-Sodafabriken mit Hilfe der beim Weldonprozeß (siehe *Aqua chlorata*) abfallenden Chlorcalciumlauge erzeugt durch Glühen eines Gemenges von gemahlenem Schwerspat, Kohle und eingedicktem Chlorcalcium. Man arbeitet wie bei Leblanc-Soda und erhält zuerst ein Gemisch von Chlorbaryum und Schwefelcalcium. Diese Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, in der Lösung werden durch Kohlensäure Reste von Schwefelwasserstoff entfernt, und nach Ansäuern mit Salzsäure wird zur Kristallisation eingedampft.



Seltener stellt man Chlorbaryum dar durch Auflösen des natürlich vorkommenden Baryumcarbonats — Witherits — in Salzsäure. Zur Darstellung im pharmazeutischen Laboratorium eignet sich die Umsetzung von reinem Baryumcarbonat mit Salzsäure am besten.

Eigenschaften. Wasserhelle, farb- und geruchlose, luftbeständige, rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken oder glänzende Schuppen von unangenehm bitterem, scharfsalzigem Geschmack. In absolutem Weingeist sind sie unlöslich und unterscheiden sich hierdurch von Calciumchlorid und Strontiumchlorid.

Das spez. Gewicht ist bei 15° = 3,05. Der Gehalt an Kristallwasser beträgt 14,74 Prozent. Bei 120° wird es wasserfrei und schmilzt alsdann bei 922°. Die spez. Gewichte der wässerigen Lösungen von Baryumchlorid sind nach Schiff bei 21,5°:

Prozent $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1	3	5	8	10	12
Spez. Gew.	1,0073	1,0222	1,0374	1,0610	1,0776	1,0947
Prozent $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		15	18	20		
Spez. Gew.		1,1211	1,1488	1,1683		

In der wässerigen Lösung von Chlorbaryum sind Baryum-Ionen und Chlor-Ionen enthalten, deren Identitätsreaktionen das Arzneibuch angibt. Die Gegenwart von Baryum weist man am bequemsten durch die grüne Flammenfärbung nach, die sich im Spektroskop in eine größere Anzahl von Banden auflöst.

Prüfung. Zu den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Will man in einer Baryumsalzlösung alles Baryum durch Schwefelsäure entfernen, so muß man in der Siedehitze fällen. Es wird dadurch die Korngröße des ausfallenden Baryumsulfats vergrößert, so daß die Gefahr gering ist, daß etwas durch das Filter geht. Nach dem Verdunsten und Glühen des Filtrates, das am besten in einer Platinschale vorgenommen wird, soll kein erheblicher „wägbarer“ (also wohl über 2 mg betragender) Rückstand bleiben. Da Baryumsulfat im Wasser im Verhältnis von 1:400000 T. löslich ist, so sollten sich bei guter Filtration in dem Rückstand kaum Spuren von Baryumsulfat finden. Hinterbleibt ein weißer Rückstand, so prüfe man jedenfalls mit der Flammenfärbung, ob Baryumsulfat vorliegt.

Anwendung. In der Humanmedizin ist Chlorbaryum mehrfach wegen seiner der Digitalis ähnlichen Wirkung als Mittel bei Kreislaufstörungen empfohlen worden, hat sich aber nicht eingebürgert. —

In der Tierheilkunde wird Chlorbaryum gegen die Kolik der Pferde benutzt; je nach der Größe des Pferdes werden 0,3—1,0 (in etwa 5 prozentiger Lösung) intravenös eingespritzt; wegen der Gefährlichkeit wird es von einem Teil der Tierärzte nicht angewendet.

Benzaldehyd. — Benzaldehyd.

Syn.: Oleum amygdalarum amararum sine Acido hydrocyanico artificiale. Blausäurefreies Bittermandelöl. Künstliches Bittermandelöl.

$C_6H_5 \cdot CHO$ Mol.-Gew. 106,05.

Farbloße oder etwas gelbliche, stark lichtbrechende, eigenartig riechende Flüssigkeit. Benzaldehyd ist in 300 Teilen Wasser und in jedem Verhältnis in Weingeist und Äther löslich.

Spezifisches Gewicht 1,046 bis 1,050.

Siedepunkt 177° bis 179°.

Tränkt man ein zusammengefaltetes Stückchen Filtrierpapier mit 1 g Benzaldehyd, verbrennt es in einer Porzellanschale unter einem großen Becherglase, dessen Innenwände mit Wasser angefeuchtet sind, und spült nach der Verbrennung den Inhalt des Becherglases mit wenig Wasser auf ein Filter, so muß das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat bei Zusatz von Silbernitratlösung klar bleiben (Chlorverbindungen).

Werden 0,2 g Benzaldehyd mit 10 g Wasser und einigen Tropfen Natronlauge geschüttelt, nach Zugabe eines Körnchens Ferrosulfat und eines Tropfens Eisenchloridlösung gelinde erwärmt und dann mit Salzsäure angesäuert, so darf selbst nach mehrstündigem Stehen weder ein blauer Niederschlag noch eine grünblaue Färbung auftreten (Blausäure).

Löst man 1 g Benzaldehyd in 20 g Weingeist, verdünnt mit Wasser, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, behandelt so lange mit Zinkfeile und verdünnter Schwefelsäure, bis der Geruch des Benzaldehyds verschwunden ist, befreit das Filtrat durch Abdampfen von Alkohol und kocht es mit einigen Tropfen Chloralkalilösung, so darf es sich nicht rot oder purpurviolett färben (Nitrobenzol).

In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Neu aufgenommen.

Darstellung. Benzaldehyd entsteht durch Spaltung des in den Samen und Blättern verschiedener Pflanzen aus der Familie der Amygdaceen und Pomaceen enthaltenen Glykosides Amygdalin (siehe *Aqua amygdalarum amararum*) und bildet den Hauptbestandteil des aus diesen Pflanzen gewonnenen ätherischen Öls. Benzaldehyd (oder *Oleum amygdalarum amararum aetherum sine Acido hydrocyanico*) wird aus dem ätherischen Bittermandelöl gewonnen, indem man den Aldehyd durch Behandeln mit saurem Natriumsulfat in die Bisulfatverbindung überführt, diese mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure spaltet und den Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf reinigt.

Von den übrigen Darstellungsmethoden dieses technisch in großen Mengen gebrauchten Produktes seien erwähnt die Darstellung durch trockene Destillation eines Gemisches von Benzoesäurem und Ameisensäurem Kalk, ferner die bei dem Artikel *Acidum benzoicum* erwähnten Bildungen aus Toluol (Benzoylchlorid, Benzalchlorid) und die Bereitung aus Benzol und Kohlenoxyd mit Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel.

Eigenschaften. Benzaldehyd gibt als einfachster Aldehyd der aromatischen Reihe alle für Aldehyde charakteristischen Reaktionen. Er oxydiert sich sehr leicht zu Benzoesäure (in einem nicht sehr gut geschlossenen Gefäße zeigen sich bald Ausscheidungen von Benzoesäure), er reduziert ammoniakalische Silberlösung und rötet fuchsin-schweflige Säure, durch

nascierenden Wasserstoff wird er zu dem zugehörigen Alkohol reduziert. Mit Bisulfit, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Anilin u. ä. vereinigt er sich zu gut kristallisierenden Verbindungen. Die Verbindung mit Blausäure, das Benzaldehydcyanhydrin, ist beim Bittermandelwasser erwähnt. Polymerisationsverbindungen dagegen, wie z. B. Formaldehyd, zeigen die Aldehyde der aromatischen Reihe nicht.

Der Siedepunkt, den das Arzneibuch zu 177° — 179° festsetzt, wird in der Literatur zu $178,3^{\circ}$ angegeben.

Das spez. Gewicht des reinen Benzaldehyds liegt bei 15° zwischen 1,050 und 1,055 und nicht, wie das Deutsche Arzneibuch V angibt, zwischen 1,046 und 1,050. Durch Luftzutritt geht der Benzaldehyd unter Sauerstoffaufnahme nach und nach in Benzoesäure über und wird dadurch spezifisch schwerer, ein Vorgang, der um so schneller eintritt, je reiner der Aldehyd ist und der bei allmählichem Verbrauch auf die Dauer gar nicht vermieden werden kann, denn nur in ganz gefüllter, fest verschlossener Flasche, und vor Licht geschützt ist Benzaldehyd unverändert haltbar.

Die **Prüfungen** erstrecken sich zunächst auf die Verunreinigungen von der Darstellung aus Toluol. Es ist äußerst schwierig, auf diesem Wege völlig chlorfreien Aldehyd zu erhalten. Ferner wird die Abwesenheit von Blausäure gefordert, die aus natürlichem Bittermandelöl stammen könnte; diese Reaktion beruht auf der Bildung von Berliner Blau. Die Prüfung auf Nitrobenzol (Mirbanöl, künstliches Bittermandelöl), das einen dem Benzaldehyd ähnlichen Geruch zeigt, beruht darauf, daß Nitrobenzol durch nascierenden Wasserstoff in Anilin übergeführt wird, das an der Rotfärbung mit Chlorkalk erkannt werden kann. Der Aldehyd wird dabei größtenteils zu Benzylalkohol reduziert, $C_6H_5CHO + H_2 = C_6H_5CH_2OH$; daneben wird aber ein den aromatischen Aldehyden eigentümliches Reduktionsprodukt Hydrobenzoin gebildet $2C_6H_5CHO + H_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) - CH(OH) \cdot C_6H_5$.

Anwendung. Benzaldehyd dient lediglich zum Aromatisieren der Lebertranemulsion, da eine mit Bittermandelwasser versetzte Emulsion nicht ohne ärztliche Anweisung abgegeben werden darf.

Reiner Benzaldehyd ist nicht giftig.

Benzinum Petrolei. — Petroleumbenzin.

Syn.: Benzin.

Niedrig siedende Anteile des Petroleums. Petroleumbenzin ist eine farblose, nicht fluoreszierende, leicht entzündbare, flüchtige Flüssigkeit, die eigenartig riecht und in Äther und absolutem Alkohol in jedem Verhältnis löslich, in Wasser dagegen unlöslich ist.

Bei der Destillation geht Petroleumbenzin zum größten Teil zwischen 50° und 75° über. Spezifisches Gewicht 0,666 bis 0,686.

Außer den Löslichkeitsangaben sachlich unverändert.

Geschichtliches. Die Pharm. Germ. I. hatte als *Aether Petrolei* die zwischen 40° — 65° übergehenden, als *Benzinum Petrolei* die zwischen 65° — 90° destillierenden Anteile des Petroleums aufgenommen. Pharm. Germ. II. hatte nur ein Destillationsprodukt des Petroleums aufgenommen, das *Benzinum Petrolei*, worunter sie die zwischen 55° und 75° überdestillierenden Anteile des Petroleums verstand. Das jetzige Arzneibuch führt den nämlichen Stoff unter dem gleichen Namen auf. Im Reagenzienverzeichnis findet sich aber auch Petroläther, so daß daraus zur Genüge hervorgeht, daß an das Arzneimittel *Benzinum Petrolei* geringere Anforderungen zu stellen sind, als aus den Angaben und den Preisnotierungen vieler Großdrogenhandlungen geschlossen werden kann. Unter Petroläther sind lediglich die niedrig (40° — 60°) siedenden Anteile zu verstehen.

Vorkommen. Den Produktionsgebieten nach unterscheidet man besonders zwei Sorten von Erdöl: amerikanisches und kaukasisches. — Das amerikanische Erdöl enthält vorzugsweise Kohlenstoffe der Paraffinreihe C_nH_{2n+2} , das kaukasische Erdöl dagegen meist Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung C_nH_{2n} . Dieselben gehören jedoch nicht zur Äthylenreihe, sondern sie sind Wasserstoffadditionsprodukte von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Beispielsweise sind in dem kaukasischen Erdöl der Kohlenwasserstoff C_6H_{12} = Hexahydrobenzol $C_6H_6 \cdot H_6$, der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} = Hexahydrotholul $C_7H_8 \cdot H_6$, der Kohlenwasserstoff C_8H_{16} = Hexahydroxylol $C_8H_{10} \cdot H_6$ enthalten usw.

Davon abgesehen bestehen beide Erdölsorten aus einem Gemisch der verschiedenartigsten Kohlenwasserstoffe.

Das rohe Erdöl wird meist durch Rohrbrunnen zutage gefördert. Es ist eine gelbbraune bis teerschwärze, grünlich fluoreszierende, dickliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch.

In Deutschland darf seit dem 1. Januar 1883 im gewöhnlichen Verkehr nur solches Petroleum feilgehalten und verkauft werden, das im Abelschen Petroleum-Prüfer bei 760 mm Druck erst von 21° an brennbare Dämpfe entwickelt. Im Handel findet man daher häufig Sorten, die einen Entflammungspunkt von nur 22° und etwas höher haben. Dies ist jedoch eine Temperatur, die oft im Sommer, oder wenn die Lampe in der Nähe des Ofens steht, erreicht wird. Es wäre unbedingt eine Erhöhung des Entflammungspunktes, etwa auf ca. 40°, bei der keine Feuersgefahr zu befürchten ist, anzustreben. Andere Staaten schreiben andere Apparate und auch andere Entzündungspunkte vor.

Um den Vorschriften nachzukommen, muß das Erdöl fraktioniert destilliert werden. Früher wurde die Rohdestillation nur periodisch betrieben; man wendet sich aber jetzt mehr und mehr dem kontinuierlichen Verfahren zu. Sie erfolgt in Kesseln verschiedener Konstruktion, wobei als Heizmaterial meist die Rückstände oder minderwertigen Rohöle selbst dienen. Überhitzter Dampf wird nur selten angewendet und Kohlen nur an Stellen, die außerhalb der Produktionsgegenden liegen. Die entweichenden Dämpfe verdichtet man durch Schlangen-, Röhren- oder Kastenkühler. Von den hierbei gewonnenen Fraktionen kommen namentlich die niedrig siedenden unter sehr verschiedenen Namen in den Handel; sie stellen nicht einzelne, wohlcharakterisierte chemische Verbindungen dar. Im allgemeinen unterscheidet man die nachstehend aufgeführten Fraktionen:

Namen	Siedepunkt	Spez. Gewicht	Anwendung
Cymogen, gasförmig, durch Komprimieren verdichtet	0°	—	Dient zur Kälteerzeugung bei der künstlichen Bereitung von Eis.
Rhigolen, durch Kältemischung verdichtet	18,0°	0,600	Bisweilen als Anästhetikum benutzt.
Petroleumäther, Keroselen, Gasäther, Rhigolen, Sherwoodöl	40—75°	0,65—0,66	Dient als Lösungsmittel für Kautschuk und Öle, als Anästhetikum und zur Kälteerzeugung.
Gasoline, Gasolene, Kana-dol, Neolin	75—90°	0,66—0,69	Zur Extraktion von Fetten aus Samen, zum Entfetten von Wolle, zur Leuchtgasbereitung.
Benzin, Naphtha, Safety oil, Danforth's Oil	80—110°	0,69—0,70	Als Fleckenreinigungsmittel und zu Heizzwecken.
Ligroine	110—130°	0,71—0,73	Zum Brennen in Ligroinlampen und zur Bereitung von Leuchtgas.
Putzöl, sog. künstliches Terpentinsel	130—150°	0,73—0,75	Zum Putzen von Maschinenteilen, Verdünnen von Ölfarben (in der Wachtuchfabrikation).
Leuchtpetroleum, Burning-oil, Kerosen, Kerosin, Oleophin, Australöl, Standard oil	150—250°	0,75—0,85	Als Leuchtpetroleum.
Schmieröl, Möhringsöl, Lubrikatöl	250—300°	0,85—0,90	Als Schmiermittel, zur Gasbereitung und zur Darstellung von Paraffin.
Paraffinöl, Vaselineöle, Kosmeline	über 300°	0,90—0,93	Desgl.

Fast jede Fabrik hat für ihre Produkte andere Bezeichnungen, so daß man sich mehr an die Eigenschaften (spez. Gewicht und Siedepunkt) als an die Namen halten muß.

Zu beachten ist, daß das Arzneibuch ausdrücklich das Destillationsprodukt des Petroleums verwendet wissen will. Das sog. „Lignit-Benzin“, das bei der Destillation von Braunkohlen gewonnen wird und einen wenig angenehmen Geruch besitzt, ist vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Es muß endlich darauf hingewiesen werden, daß in Frankreich unter „Benzine“ der von uns Benzol genannte Kohlenwasserstoff C_6H_6 verstanden wird.

Entstehung des Petroleums. Bis zu Anfang der 80er Jahre waren hauptsächlich zwei Anschauungen vorherrschend. Die sog. Emanationstheorie von Mendelejeff, nach der es aus glühendem Kohleeisen (Eisencarbid) durch Einwirkung von Wasserdampf entstanden sei, und die Theorie des pflanzlichen Ursprungs, nach der das Erdöl aus Pflanzenresten im Innern der Erde durch Destillationsprozesse entstanden sein soll. Die erste anorganische Theorie hat man neuerdings fallen lassen, da die optische Aktivität gegen solchen Ursprung spricht. Man nimmt nicht, wie ursprünglich Cellulose als Ausgangsmaterial an, sondern nach Engler Fettüberreste einer abgestorbenen marinen Fauna und niederer Pflanzengattungen. Den Ursprung der optischen Aktivität erblickt Marcusson im Cholesterin bzw. Phytosterin, die sich ja in allen Tier- resp. Pflanzenfetten finden, Neuberg in Kohlenwasserstoffen, die aus desamidierten optisch aktiven Aminosäuren — Abbauprodukten des Eiweißes — entstanden sind.

Chemie. Seiner chemischen Zusammensetzung nach besteht das Petroleumbenzin der Hauptsache nach aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich aus Pentan C_5H_{12} und aus Hexan C_6H_{14} .

Die vom Arzneibuch angeführten **Eigenschaften** sind durch folgende zu ergänzen. Es ist eine völlig klare, durchsichtige, leichtflüssige und leichtbewegliche, auch sehr leicht und völlig flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, entfernt an Brennpetroleum erinnerndem Geruche und weder von bitterem, noch brennendem, noch teerartigem, vielmehr mildem, schwach ätherartigem Geschmacke. In Berührung mit Luft nimmt das Petroleumbenzin Sauerstoff auf und bildet Stoffe, die einen höheren Siedepunkt und ein höheres spezifisches Gewicht haben. Frisch gewonnenes Petroleumbenzin siedet zwischen 50° und 80° , älteres zwischen 60° und 100° .

Petroleumbenzin ist ein Lösungsmittel für fette und ätherische Öle, mit denen es sich in allen Verhältnissen mischen läßt (die Mischung mit Ricinusöl teilt sich in 2 Schichten mit verschiedenem Ölgehalte, da Ricinusöl sich überhaupt nicht mit Mineralölen mischen läßt), ferner für Kautschuk, Asphalt, Terpentin (letztere Lösungen sind nicht ganz klar und scheiden unbedeutende Flöckchen ab). Kolophon, Dammar, Mastix löst es nur zum Teil und langsam, nicht löst es Kopal, Schellack, Körnerlack, Bernstein.

Zu seiner Lösung erfordert es 5—6 T. 90prozentigen Weingeist, während es sich mit absolutem Weingeist in allen Verhältnissen klar mischen läßt. Dagegen löst Petroleumbenzin 90prozentigen Weingeist nur in geringen Spuren auf. Es ist ferner klar mischbar in allen Verhältnissen mit Chloroform, Äther, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, mischt es sich nicht und färbt diese auch nicht, oder unter Schütteln nach Verlauf von 2 Minuten höchstens gelblich.

Rosanilin, Karmin, wasserlösliches Indigoblau werden von Petroleumbenzin (und anderen Benzenen) nicht gelöst. Pikrinsäure löst es in höchst unbedeutender Menge, ohne eine gelbe Farbe anzunehmen (Lignit-Benzin löst Pikrinsäure nur in unbedeutenden Spuren, während Benzol sie leicht löst und sich damit gelblich bis gelb färbt). Alle Benzine lösen Salicylsäure, auch Phenolphthalein.

Zu den **Prüfungen** ist folgendes zu bemerken. Der Geruch ist eigenartig, aber nicht unangenehm; hierauf ist Gewicht zu legen, weil Braunkohlenbenzin infolge beigemengter Schwefelverbindungen in der Regel einen etwas unangenehmen Geruch besitzt.

Die Angaben über das spez. Gewicht sind gegen das frühere Arzneibuch modifiziert worden, da ein Petrolbenzin nach der früheren Forderung äußerst schwer und nur zu hohem Preise zu haben war. Auch der Siedepunkt ist abgeändert worden.

Aufbewahrung. Da sich Petroleumbenzin an der Luft merklich oxydiert und es auch leicht entzündlich ist, so liegt es nahe, daß es in gut verstopften, nur bis zu $\frac{3}{4}$ des Inhaltes angefüllten Gefäßen unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie der Äther an einem kühlen Orte aufbewahrt werden muß. Ist es erforderlich, bei Licht einzufassen oder abzuwägen, so vergesse man nicht, dies unter Benutzung einer Davyschen Sicherheitslampe, niemals aber bei frei brennendem Lichte vorzunehmen. Die Verbrennung eines Gemisches von Petroleumbenzindampf mit atmosphärischer Luft erfolgt mit einer doppelt so starken Detonation als beim Äther. Man sei also **vorsichtig!** Wegen der Lagerung größerer Vorräte beachte man die bestehenden Polizeivorschriften.

Zu beachten ist noch, daß Benzin, besonders in der kalten Jahreszeit (wenn es also kalt und die Luft trocken ist), durch Bewegen mit Zeugstoffen (in chemischen Wäschereien) so stark elektrisch erregt wird, daß es zu sogenannten „Selbstentzündungen“ kommen kann. — Die elektrische Erregung wird verhindert, wenn man dem Benzin ein wenig einer benzinlöslichen

Seife zufügt. Die Wirkung der Seife ist dadurch zu erklären, daß sie das Benzin leitend macht, so daß die Anhäufung von Elektrizität verhindert wird.

Reinigung des Petroleumbenzins. Für chemische Zwecke oder wegen eingetretener Verharzung infolge langer Lagerung oder zur Verbesserung des Geruches wird zuweilen eine Reinigung gefordert. Dieselbe besteht darin, daß man 1 kg des Benzins zuerst mit 50–100 g konzentrierter Schwefelsäure kräftig durchschüttelt, nach einer Stunde dekantiert, und dann noch mit $\frac{1}{20}$ Vol. verdünnter Natronlauge kräftig behandelt. Hierauf wird es einer Rektifikation aus dem Wasserbade unterworfen. Daß wegen Feuergefährlichkeit hierbei Vorsicht nötig ist, übersehe man nicht.

Eine Verbesserung des Geruches kann nach D. R. P. 141 298 auch auf folgende Weise erzielt werden: Man setzt etwa 1 Prozent terpenhaltige ätherische Öle zu, erwärmt die Mischung auf 70° und schüttelt dann kräftig mit 2,5prozentiger Natronlauge; die unangenehm riechenden Bestandteile sollen durch das Alkali mit dem Terpen zu geruchlosen Verbindungen kondensiert werden.

Anwendung. Benzin dient in der Heilkunde lediglich zur Reinigung der Haut von Pflaster- und Salbenresten.

Benzoë. — Benzoe.

Syn.: Resina Benzoë. Asa dulcis. Benzoeharz.

Das aus Siam kommende Harz einer noch nicht festgestellten Pflanze, wahrscheinlich einer *Styrax*-Art.

Benzoe bildet flache oder gerundete, gelblichweiße, braunrote oder gelbbraune, innen weißliche Stücke, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad einen angenehmen Geruch, bei stärkerem Erhitzen stechend riechende Dämpfe abgeben.

Erwärmt man Benzoe mit Weingeist, filtriert und vermischt das Filtrat mit Wasser, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die Lachmuspapier rötet. 1 Teil Benzoe erweicht beim Erwärmen mit 10 Teilen Schwefelkohlenstoff; aus der farblosen Flüssigkeit kristallisiert beim Erkalten Benzoesäure aus.

Erwärmt man 1 g fein gepulverte Benzoe mit 0,1 g Kaliumpermanganat und 10 g Wasser, so darf sich auch bei längerem Stehen kein Geruch nach Bittermandelöl entwickeln (zimtsäurehaltige Benzoe).

Der beim vollkommenen Ausziehen von Benzoe mit siedendem Weingeist hinterbleibende Rückstand darf nach dem Trocknen höchstens 5 Prozent betragen. Benzoe darf beim Verbrennen höchstens 2 Prozent Rückstand hinterlassen.

Der Artikel ist im wesentlichen unverändert geblieben.

Geschichtliches. Ibn Batuta, der größte Reisende der Araber, der in der Mitte des 14. Jahrhunderts einen großen Teil von Asien besuchte, erwähnt unter den Produkten der Insel Sumatra, damals Klein Java genannt, „Luban djawi“, d. h. Weihrauch von Java, aus welchem Namen durch Banjawi, Benjui und Benzui „Benzoe“ entstand. Die Bekanntschaft des Abendlandes mit der Benzoe läßt sich bis 1461 zurückverfolgen, in welchem Jahre der ägyptische Sultan dem Dogen von Venedig mit anderen Kostbarkeiten 30 Rotoli Benzoe schenkte.

1521 befindet sie sich unter den in Venedig häufiger vorkommenden Drogen. 1571 findet sie sich in der Eßlinger Arzneitaxe als „Asa dulcis“. Die Chemiker des 16. Jahrhunderts stellten durch trockene Destillation das Oleum Benzoes dar und bemerkten bei dieser Gelegenheit wiederholt das Auftreten von Kristallnadeln der Benzoesäure. Turquet de Mayerne aus Genf (1573–1655) lehrte die Darstellung der Säure durch Erhitzen des mit Sand gemengten Harzes und Sublimation in eine darüber gestülpte Düte.

Abstammung. Die Sumatra-Benzoe ist das Harz des *Styrax benzoin* Dryander (*Benzoin officinale* Hayne), Familie der *Styracaceae*. Der Benzoebaum ist mittelhoch, mit mattschwarzem Stamm und ansehnlicher Krone. Die kurz gestielten Blätter sind eiförmiglänglich, zugespitzt, oberseits schwach glänzend und kahl, unterseits weißfilzig. Die Zweige sind bräunlichfilzig. Ebenfalls weißfilzig sind die aus Trauben zusammengesetzten rispigen Blütenstände. Die 5zähligen Blüten haben lanzettliche Kronenblätter, die außen ebenfalls weißfilzig wie der Kelch, innen rotbraun und kahl sind. Die Staubblätter sind röhrig verwachsen. Die Frucht enthält nur einen rötlich-kastanienbraunen Samen mit 6 helleren Längsstreifen.

Der Baum ist heimisch fast im ganzen indisch-malayischen Gebiet, besonders auf Su-

matra und Java, und wird auch auf beiden Inseln kultiviert; er liefert vom 6.—20. Jahr Benzoe. Die aus dem Hinterlande Siams kommende Siam-Benzoe, die officinelle Sorte, stammt, wie in allerletzter Zeit durch Rordorf nachgewiesen wurde und, wie ich nach Vergleich des Originalmaterials bestätigen kann, zweifellos ebenfalls von *Styrax benzoin*. Dies war jedoch zur Zeit der Abfassung des Arzneibuchs noch nicht bekannt gewesen.

Zur Gewinnung des Harzes macht man in die Rinde Einschnitte, aus denen allmählich der weiße Harzsaft ausfließt, der bald zur besten Mandelbenzoe erstarrt. Das Harz älterer Bäume ist mehr braun und massig. Die schlechtesten Sorten gewinnt man nach dem Fällen der Bäume. Tschirch hat in Java die Beobachtung gemacht, daß der Baum ursprünglich weder Sekretbehälter noch ein Sekret enthält. Erst bei Verwundung des Baumes fließt nach einiger Zeit das Harz aus, das also als ein pathologisches Produkt der Verletzung anzusehen ist, nach der sich in der Rinde alsdann auch lysigene Höhlen unregelmäßiger Gestalt bilden. (Sitzungsber. d. Ges. naturforsch. Freunde zu Berlin 1889. Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1888.)

Die rohe Ware wird meist in Blöcken nach den Häfen gebracht, hier an der Sonne oder in heißem Wasser erweicht und in Kisten gefüllt.

Handelssorten und Beschreibung. Man unterscheidet im Handel verschiedene Sorten der Benzoe, die man danach gruppiert, ob sie nur Benzoesäure oder neben derselben auch Zimtsäure enthalten:

a) Nur Benzoesäure enthaltend:

1. Siam-Benzoe. Gelangt seit ungefähr 1853 nach Europa. Die am höchsten geschätzte Sorte. Sie besteht aus einer gelblichweißen oder meist braunroten oder gelbbraunen, etwas durchscheinenden Grundmasse, die mehr oder weniger heller gefärbte, oft fast weiße „Mandeln“ einschließt (Benzoe amygdaloides). Die beste Sorte besteht, von geringen Verunreinigungen durch Holz und Rinde abgesehen, ausschließlich aus solchen losen „Mandeln oder Tränen“ (Benzoe in lacrimis seu granis). Der Wortlaut des Arzneibuches zeigt, daß nur diese Sorte in lacrimis als die officinelle anzusehen ist. Die Tränen sind auf dem Bruch milchweiß, wachsartig oder glasglänzend. Sie sind spröde, im Munde erweichend, in der Wärme von vanilleartigem Geruch, bei 75° schmelzend, wogegen die gewöhnliche Sorte erst bei 90° schmilzt. Spez. Gewicht 1,16—1,17, nach Hager 1,235. Diese Sorte kommt gelegentlich auch halbweich in den Handel.

2. Kalkutta-Benzoe, Block-Benzoe (Benzoe in massis) besteht aus großen, porösen, rotbraunen Massen, die mit kleineren, hellen Tränen durchsprengt sind und zahlreiche Pflanzentrümmer enthalten. Spez. Gewicht 1,10—1,12.

3. Palembang-Benzoe, eine billige Sorte, die sich zur Herstellung der Benzoesäure, aber nicht zur direkten pharmazeutischen Verwendung eignen soll (Saalfeld, Arch. d. Pharm. 1880, 280).

b) Auch Zimtsäure enthaltend. Geruch mehr styraxähnlich.

1. Sumatra-Benzoe. Sie gelangt in großen viereckigen Blöcken in den Handel, die außen Eindrücke von Matten zeigen, und besteht aus mattgraurötlicher Grundmasse mit zahlreichen, weißgelblichen Mandeln. Geringere Sorten sind mit viel Rinde verunreinigt. Der Schmelzpunkt der Mandeln liegt bei 85°, derjenige der Grundmasse bei 95°.

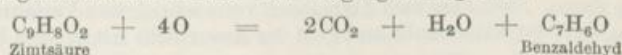
2. Penang-Benzoe oder Storax-Benzoe, von besonders feinem und eigentümlichem Geruch. Sie bildet braune Massen ohne Mandeln und wird augenscheinlich durch Zusammenschmelzen gewonnen; sie ist meist porös und enthält viele Unreinigkeiten. Als Stammpflanze wird *Styrax subdenticulata* Miqu. vermutet. Spez. Gewicht nach Hager 1,145—1,155.

Eigenschaften. Die Benzoe ist in Chloroform sehr wenig, in Äther nur zum Teil, in Weingeist bis auf einen geringen Rückstand (und fremde Beimengungen, wie Rinde) völlig löslich. Beim Vermischen der weingeistigen Lösung mit Wasser wird eine weißmilchige Flüssigkeit gebildet (Lac virginale), aus der sich in der Ruhe das Harz ausscheidet. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich karminrot, mit Wasser vermischt, färbt sich die Flüssigkeit dunkelviolett oder lila. Beckurts fand bei der Siam-Benzoe: Säurezahl 147, Esterzahl 53, Verseifungszahl 200, Jodzahl 68, für Sumatra-Benzoe: Säurezahl 114, Esterzahl 173, Verseifungszahl 59, Jodzahl 57.

Bestandteile. Den größten Teil der Siam-Benzoe (70—80 Prozent) macht das Harz aus. Dasselbe ist ein Gemenge zweier Ester der Benzoesäure mit zwei Harzalkoholen, dem weißen Benzoeresinol $C_{16}H_{26}O_2$ und einem braunen, dem Siarresinotannol $C_{12}H_{14}O_3$. Das Harz enthält 38,2 Prozent Benzoesäure, 5,1 Prozent Benzoeresinol und 56,7 Prozent Siarresinotannol. Außerdem enthält die Siam-Benzoe bis über 20 Prozent freie Benzoe-

säure, 0,15 Prozent Vanillin, und einen öligen Bestandteil (0,3 Prozent), einem Benzoesäureester, dessen Alkohol wahrscheinlich Zimt- oder Benzylalkohol ist.

Prüfung. Das Arzneibuch läßt nur die aus Siam kommende Benzoe zu, verlangt also ein von Zimtsäure freies Harz. Die Prüfung des Arzneibuches auf Zimtsäure, die z. B. in der Sumatra-Benzoe in größerer Menge als Ester, in geringerer frei vorkommt, mittels Kaliumpermanganat ist sehr einfach. Der Vorgang ist folgender:

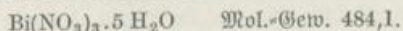


Den Prüfungen, die das Arzneibuch vorschreibt, ist kaum etwas hinzuzusetzen. Die Fähigkeit der mit Wasser gemischten alkoholischen Lösung, Lackmuspapier zu röten, verdankt sie der in ihr enthaltenen Benzoesäure. Es sei erwähnt, daß die oben aufgeführte Palembang-Benzoe, in alkoholischer Lösung mit Wasser vermengt, keine gleichmäßig milchige Flüssigkeit gibt, sondern sofort Flocken abscheidet.

Die Bestimmung des in Alkohol nicht löslichen Anteiles, der auf höchstens 5 Prozent, und der Asche, die auf höchstens 2 Prozent festgesetzt sind, war schon von der Pharm. Germ. IV vorgeschrieben. — Verschiedene Angaben in der Literatur geben den ersteren zu 1,3—4,0 Prozent, die letztere zu 0,03—1,5 Prozent an, wobei aber selbstverständlich nur beste Sorten berücksichtigt sind.

Anwendung. Das Benzoeharz wird außer zur Gewinnung von Benzoesäure als Räucherungsmittel gegen schlechten Geruch und als wohlriechender und konservierender Zusatz zu Salben benutzt (Adeps benzoatus).

Bismutum nitricum. — Wismutnitrat.



Gehalt mindestens 42,1 Prozent Wismut (Bi, Atom-Gew. 208,0).

Rohe Salpetersäure 5 Teile

Wasser 5 Teile

Grob gepulvertes Wismut 2 Teile.

Das Gemisch von Salpetersäure und Wasser wird auf 75° bis 90° erhitzt und das Wismut ohne Unterbrechung in kleinen Mengen eingetragen. Wenn die anfangs heftige Einwirkung sich gegen das Ende abschwächt, so wird sie durch verstärktes Erhitzen unterstützt. Die Wismutlösung wird nach mehrtägigem Stehen klar abgegossen und zum Kristallisieren eingedampft. Die erhaltenen Kristalle werden mit kleinen Mengen Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, einige Male abgespült und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Farblose, durchsichtige Kristalle, die befeuchtetes Lackmuspapier röten, sich beim Erhitzen anfangs verflüssigen und darauf unter Entwicklung von gelbroten Dämpfen zerfallen. Wismutnitrat löst sich teilweise in Wasser unter Abscheidung eines weißen Niederschlages; dieses Gemisch wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefärbt.

0,5 g Wismutnitrat müssen sich bei Zimmertemperatur in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure klar lösen (Weisfälsche). Die Hälfte dieser Lösung muß nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat geben (Kupferfälsche). Wird in der anderen Hälfte der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Wismut mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt, so darf die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen höchstens 5 mg Rückstand hinterlassen.

Wird 1 g Wismutnitrat erhitzt, bis sich keine gelbroten Dämpfe mehr entwickeln, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben und in wenig Salzsäure gelöst, so darf die Lösung nach dem Vermischen mit zwei Raumteilen Zinnchloridlösung innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

0,5 g Wismutnitrat müssen sich in 5 ccm Salpetersäure klar lösen; die Hälfte dieser Lösung darf durch 0,5 ccm Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure). Wird die andere Hälfte mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 0,5 ccm Natriumnitratlösung versetzt, so darf keine Trübung entstehen (Schwefelsäure).

Gehaltsbestimmung. Wird Wismutnitrat bis zum Entweichen des Kristallwassers vorsichtig erhitzt und darauf geglüht, so muß es mindestens 47,0 Prozent Wismutoxyd hinterlassen, was einem Mindestgehalte von 42,1 Prozent Wismut entspricht.

Neu aufgenommen. Nicht zu verwechseln mit Bismutum subnitricum.

Geschichtliches. Das Wismutmetall war schon den Alten bekannt, die es jedoch mit Zinn oder Blei verwechselten. Agricola im 16. Jahrhundert hat es zuerst als ein von Zinn und Blei verschiedenes Metall erkannt. Er nannte es *Bisemutum*, Paracelsus *Wisemut*.

Das neutrale Wismutnitrat wurde zuerst von Berzelius, Graham und Duflos untersucht und als $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ angesehen. Spätere Forscher fanden die Formel $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Darstellung. Käufliches Wismut enthält immer neben einer geringen Menge anderer Verunreinigungen Arsen. Nach dem vom Arzneibuch vorgeschriebenen Verfahren zur Darstellung von Wismutnitrat und von Wismutsubnitrat geht das Arsen nicht mit in diese Endprodukte über.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist folgender: Trägt man arsenhaltiges Wismut in auf 75° – 90° erwärmte Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht ein, so geht das Wismut als Wismutnitrat in Lösung, das Arsen aber wird zu Arsensäure oxydiert, die mit dem vorhandenen Wismut = Wismutarseniat, d. i. arsensaures Wismut bildet. Dieses Wismutarseniat ist in Salpetersäure sehr schwer löslich, in einer Lösung von Wismutnitrat, die möglichst wenig freie Salpetersäure enthält, so gut wie unlöslich. Man ist also in der Lage, sämtliches Arsen durch Überführen in diese unlösliche Verbindung aus der Wismutnitratlösung zu entfernen. Man verfährt bei der Darstellung des Wismutnitrates zweckmäßig wie folgt:

In einen nicht zu dünnwandigen Kolben von etwa 5 Liter Fassungsraum mischt man 1250 g Wasser mit gleichen Teilen roher Salpetersäure. (Diese Mischung entspricht einem spez. Gewicht von 1,2.) Diesen Kolben setzt man s c h r ä g, in einem Winkel von etwa 50° – 55° zur Ebene, in ein Wasserbad ein und heizt langsam an. Sobald die Temperatur der Salpetersäure 80° erreicht hat, stellt man die Feuerung ab und beginnt nun 500 g Wismut einzutragen, die man vorher zu einem groben Pulver zerstoßen hatte. Um den Kolben nicht zu gefährden, ist es zweckmäßig, das Pulver durch Sieben von größeren Stücken zu befreien.

Diese 500 g Wismutmetall trägt man in kleinen Portionen in die auf 80° erwärmte Salpetersäure ein. Die ersten eingetragenen Mengen von Wismut verursachen zunächst nur eine mäßige Entwicklung fast ungefärbter Dämpfe. Sehr bald aber wird die Einwirkung stürmischer unter Entweichen düsterer, brauner Dämpfe von Stickstoffdioxid NO_2 . Man regelt nun den Zusatz von Wismut in der Weise, daß man das Metall ohne größere Pausen einträgt, aber eine neue Portion erst dann, wenn die vorher eingetragene fast gelöst ist. Die Menge des jedesmal zuzusetzenden Wismuts bemißt man nach der Heftigkeit der eintretenden Reaktion. Wie man sich durch Einsenken eines Thermometers überzeugen kann, ist die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit gegen das Ende der Auflösung etwa 95° ; sie ist also durch die bei der Reaktion entbundene Wärme erhöht worden. Wegen des massenhaften Auftretens von Stickstoffdioxid muß die ganze Operation unter einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen werden. Wird die Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall etwas träge, so unterstützt man sie durch Erwärmen.

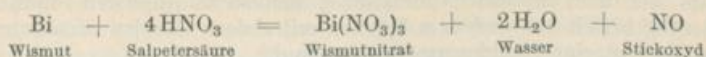
Man gelangt schließlich zu einem Punkte, wo die Hauptmenge des Wismuts gelöst ist und nur ein geringer, grauweißer Bodensatz vorhanden ist, der aus Wismutmetall, Wismutarseniat und ev. basischem Wismutnitrat besteht.

Man läßt nun erkalten, und stellt den Kolben bei mittlerer Temperatur so lange zur Seite, bis sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat. Die Hauptmenge der geklärten Flüssigkeit gießt man, wie es das Arzneibuch vorschreibt, vorsichtig ab, den Rest filtriert man am Besten durch ein Doppelfilter. Die klare Wismutnitratlösung wird nun durch Verdampfen in einer Porzellanschale zur Kristallisation gebracht. Zur Erzielung schöner Kristalle bringt man öfter eine kleine Probe auf Uhrgläser und sieht zu, ob sich Kristalle abscheiden. Ist dies der Fall, so setzt man die Schale 1–2 Tage an einem kühlen Orte zur Seite.

Nach dieser Zeit gießt man die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Kristallen ab, dampft sie nochmals etwas ein und erhält nun eine weitere Menge Kristalle. Die Mutterlauge wird aufbewahrt, die vereinigten Kristalle aber bringt man in einen an seiner Ausflußöffnung mit etwas Asbest oder Glaswolle lose verstopften Trichter oder in ein Perforat aus Porzellan, läßt sie gut abtropfen und wäscht einige Male mit kleinen Mengen einer Mischung von 7 T. Wasser und 2 T. Salpetersäure nach. 2 T. Wismut geben etwa 4 T. dieser Kristalle, die neutrales Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, sind.

Zur Verwertung der Mutterlauge versetzt man diese mit Natriumcarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion, sammelt den Niederschlag, übergießt ihn noch feucht mit dünner Ätzkali- oder Ätznatronlauge im Überschuß, digeriert 1 Stunde, wäscht ihn dann gut aus und trocknet ihn. Er besteht aus arsen- und bleifreiem Wismutoxyd. Enthielte er Kupfer- oder Silberoxyd, so muß man ihn noch mit Ätzzammoniak behandeln. Dann läßt er sich zur Darstellung von Wismutsalzen verwenden.

Chemie. Die Auflösung des Wismutmetalles in Salpetersäure geht nach folgender Gleichung vor sich:



Das an sich farblose Stickoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft sofort zu Stickstoffdioxid NO_2 , das düstere, gelbrote Dämpfe bildet. Nach der Vorschrift des Arzneibuches ist mehr Salpetersäure verlangt, als die Theorie es erfordern würde, da bei der lebhaften Einwirkung, die zur Oxydation des Arsens zu Arsensäure notwendig ist, immer etwas Salpetersäure verdampft.

Eigenschaften. Das neutrale Wismutnitrat bildet säulenförmige Kristalle, die bei 78° in ihrem Kristallwasser schmelzen, unter Bildung eines weißen basischen Salzes $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Bei 200° etwa zersetzt sich dieses unter Abgabe von gelbroten Dämpfen von Stickstoffdioxid, nach dem Glühen bleibt Wismutoxyd als Rückstand. In wenig Wasser löst sich das neutrale Wismutnitrat zu einer ätzenden Flüssigkeit, die wegen eingetretener Hydrolyse sauer reagiert. Durch Zusatz von viel Wasser fällt basisches Wismutnitrat aus. Mit Schwefelwasserstoffwasser bildet sich schwarzbraunes Wismutsulfid Bi_2S_3 .

Prüfung. Zu den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Bei der Lösung des Wismutnitrats in Schwefelsäure würde Blei als Bleisulfat ungelöst zurückbleiben. Beim Übersättigen der sauren Lösung mit Ammoniak fällt Wismuthydroxyd aus; im Filtrate würde sich Kupfer durch eine blaue Färbung zu erkennen geben.

Wenn alles Wismut mit Schwefelwasserstoff ausgefällt ist, so darf das Filtrat (= 0,25 g Wismutsubnitrat) nach dem Abdampfen nicht mehr als 5 mg Rückstand hinterlassen, der von Alkalien oder Erdalkalien herrühren wird.

Zur Prüfung auf Arsen ist das Präparat durch Erhitzen in Wismutoxyd überzuführen.

Doch ist ein Glühen dabei zu vermeiden, weil sonst Arsen verloren geht.

Zum Nachweis von Sulfaten ist die vorgeschriebene Lösung vor dem Zusatz der Baryumnitratlösung mit der gleichen Menge Wasser zu verdünnen. Es enthält nämlich die salpetersaure Lösung reichliche Mengen von Nitrat-Ionen (NO_3^-). Setzt man hierzu Baryumnitratlösung, also wieder NO_3^- -Ionen, so muß zufolge des Massenwirkungsgesetzes eine Zurückdrängung der Dissoziation des Baryumnitrates eintreten, und dieses müßte aus solch konzentrierter Lösung ausfallen. Durch das zugesetzte Wasser wird es in Lösung gehalten.

Gehaltsbestimmung. 1 g Wismutnitrat wird in einem tarierten Porzellantiegel (nicht Platintiegel) zuerst bei kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Treten dann gelbrote Dämpfe auf, so kann allmählich geblüht werden, und zwar bis zur Gewichtskonstanz. Es sollen mindestens 0,470 g Bi_2O_3 zurückbleiben.

Anwendung. Wismutnitrat dient lediglich zur Herstellung der übrigen Wismutpräparate.

Bismutum subgallicum. — Basisches Wismutgallat.

Dermatol.

Syn.: Wismutgallat. Wismutsubgallat.

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{COOBi}(\text{OH})_2$ Mol.-Gew. 411,1.

Gehalt mindestens 46,6 Prozent Wismut (Bi, Atom.-Gew. 208,0).

Wismutnitrat	3 Teile
Essigsäure	6 Teile
Gallussäure	1 Teil
Wasser	nach Bedarf.

Das Wismutnitrat wird in der Essigsäure gelöst, die Lösung mit 40 Teilen Wasser von etwa 80° verdünnt, nötigenfalls filtriert und mit einer Lösung der Gallussäure in 40 Teilen Wasser von 40° bis 50° versetzt. Der entstandene Niederschlag wird so lange mit Wasser von 40° bis 50° ausgewaschen, bis das Filtrat Lackmuspapier nicht mehr rötet, und bei einer Temperatur von 30° bis 35° getrocknet.

Basisches Wismutgallat ist ein in Wasser, Weingeist und Ather unlösliches, citronengelbes, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver, das beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt und beim Glühen einen graugelben Rückstand hinterläßt.

Wird basisches Wismutgallat mit Schwefelwasserstoffwasser geschüttelt, so färbt es sich schwarz. Wird die vom schwarzen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine blauschwarze Färbung auf.

1 g basisches Wismutgallat wird im Porzellantiegel verascht, der Rückstand in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 20 ccm verdünnt. Je 5 ccm dieser Lösung dürfen weder durch 1 Tropfen Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch 1 Tropfen Silbernitratlösung (Salzsäure), noch durch 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (Blei-, Calciumsalze) verändert werden. 5 ccm der Lösung müssen nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat geben (Kupfersalze).

1 g basisches Wismutgallat muß sich in 5 ccm Natronlauge klar lösen. Beim Erwärmen dieser Lösung mit einem Gemisch von je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver darf sich kein Ammoniak entwickeln (Salpetersäure).

Eine Mischung von 1 g basischem Wismutgallat und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

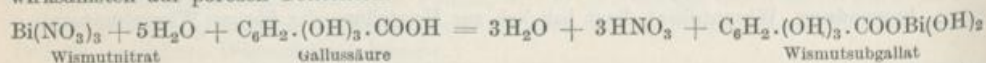
Wird 1 g basisches Wismutgallat mit 10 ccm Weingeist geschüttelt, so darf die abfiltrierte Flüssigkeit beim Eindampfen höchstens 1 mg Rückstand hinterlassen (freie Gallussäure).

Gehaltsbestimmung. In einem nicht zu kleinen, mit einem Uhrglase bedeckten Porzellantiegel werden 0,5 g basisches Wismutgallat über einer kleinen Flamme derart erhitzt, daß sich der Boden des Tiegels 6 bis 8 cm über der Flamme befindet. Nachdem die Masse eine dunklere Färbung angenommen hat, wird die Flamme entfernt und das Uhrglas ein wenig abgehoben. Das hierbei eintretende Verglimmen der Masse wird in der Weise geregelt, daß man das Uhrglas abwechselnd auflegt und wieder abhebt. Nachdem das basische Wismutgallat vollständig verglimmt ist, erhitzt man allmählich bis zum Glühen. Der Glührückstand wird in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trodne eingedampft und der Trodentückstand geglüht. Das Gewicht des so erhaltenen Wismutoxyds muß mindestens 0,26 g betragen, was einem Mindestgehalte von 46,6 Prozent Wismut entspricht.

Außer der neu aufgenommenen Bereitungsvorschrift im wesentlichen unverändert.

Geschichtliches. Diese Verbindung wurde 1841 von Bley vorübergehend einmal beschrieben, 1891 von Heinz und Liebrecht als Ersatzmittel des Jodoforms empfohlen.

Darstellung. Der Vorschrift des Arzneibuches ist nur wenig hinzuzufügen: Der Niederschlag wird erst durch Dekantieren, dann am besten auf dem Saugfilter ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert oder bei der Schichtprobe mit Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung keine Reaktion auf Nitrat-Ionen mehr gibt. Das Trocknen des Präparates geschieht am wirksamsten auf porösen Tontellern.



Eigenschaften. Wismutsubgallat ist ein citronengelbes, geruchloses, fast geschmackloses, spezifisch schweres, feuchtes Lackmuspapier schwach rötendes Pulver, da wie bei den anorganischen Wismutsalzen eine schwache Hydrolyse eintritt. Es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther, desgleichen in stark verdünnten Säuren. Konzentrierte Salzsäure verwandelt es schnell in Wismutchlorid, verdünnte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen, konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nur wenig ein, löst es aber beim Erwärmen gleichfalls. Ebenso wirkt konzentrierte Salpetersäure in der Kälte nur wenig ein, beim Erwärmen löst sich die Verbindung unter lebhafter Entwicklung von Stickstoffoxyden.

Ammoniak wirkt in der Kälte nur mäßig ein. Natronlauge dagegen löst das Wismutsubgallat mit Leichtigkeit und ohne Abscheidung von Wismuthydroxyd, was auf dem phenolartigen Charakter der Verbindung beruht. Die ursprüngliche gelbe Lösung wird durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sehr bald rot. — Durch Schwefelwasserstoffwasser, ebenso durch Schwefelammonium, wird das Salz unter Abscheidung von Wismutsulfid zerlegt. In dem Filtrate vom Schwefelwasserstoffniederschlag ruft Eisenchloridlösung eine blauschwarze Färbung, die durch Gallussäure bedingt wird, hervor. Weder durch die Einwirkung der Luft noch durch die des Lichtes wird das Präparat zersetzt, ebenso verträgt es Erhitzung auf 100°, kann also sterilisiert werden. Hygroskopisch ist es nicht.

Die Formel des Wismutsubgallats ist nach B. Fischer $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOBi}(\text{OH})_2$.

Prüfung. Zu den vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen ist folgendes zu bemerken: Bei Gegenwart von Kupfer tritt in ammoniakalischer Flüssigkeit eine Blaufärbung auf, die

von dem komplexen, 2wertigen Kupriammonium-Kation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ herrührt. Man hält das Probierrohr hierbei am besten über ein weißes Blatt Papier und sieht durch die ganze Schicht. Bei der Prüfung auf Nitate werden diese durch den aus alkalischer Flüssigkeit entwickelten Wasserstoff zu Ammoniak reduziert, der durch die stärkere Natronlauge in Freiheit gesetzt wird und an der Bläuung von feuchtem rotem Lackmuspapier erkannt werden kann.

Da Wismutsubgallat in Weingeist unlöslich, Gallussäure dagegen darin leicht löslich ist, so kann man durch Ausschütteln mit Weingeist, sofortigem Abfiltrieren und Eindampfen freie Gallussäure nachweisen.

Die **Gehaltsbestimmung** ist nach dem Vorschlag von Gaebler eingehend in ihrer Ausführung beschrieben worden. Man soll dabei nur 0,5 g Substanz anwenden, weil sich das Einäschern von organischen Stoffen bei Anwendung von kleinen Mengen viel leichter ausführen läßt. Deshalb ist auch die Gehaltsbestimmung von dem Veraschen zum qualitativen Nachweis von Blei, Chloriden usw. getrennt worden.

Anwendung. Basisches Wismutgallat (Dermatol) wird hauptsächlich äußerlich gebraucht; hier eignet es sich besonders als Streupulver, z. B. bei Intertrigo und ähnlichem; ferner ist es brauchbar bei aseptischen, reinen Wunden, bei denen eine Desinfektion unnötig ist und nur eine Absaugung des Wundsekretes gewünscht wird. — Innerlich ist es gegen Darmkatarrhe angewendet worden. — Vergiftungen sind nicht bekannt geworden.

Bismutum subnitricum. — Basisches Wismutnitrat.

Syn.: Magisterium Bismuti.

Gehalt 70,8 bis 73,5 Prozent Wismut (Bi, Atom-Gew. 208,0).

Wismutnitrat 1 Teil
Wasser 25 Teile.

Das Wismutnitrat wird mit 4 Teilen Wasser gleichmäßig zerrieben und die Mischung unter Umrühren in 21 Teile siedendes Wasser eingetragen. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag gesammelt. Nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, wird der Niederschlag mit einem gleichen Raunteile kaltem Wasser nachgewaschen und bei etwa 30° getrocknet.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver, das angefeuchtetes Lackmuspapier rötet.

Basisches Wismutnitrat färbt sich beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser schwarz, beim Erhitzen entwickelt es gelbrote Dämpfe.

0,5 g basisches Wismutnitrat müssen sich bei Zimmertemperatur in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure klar (Bleisalze, Calciumsalze) und ohne Gasentwicklung (Kohlensäure) lösen. Die Hälfte dieser Lösung muß nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat geben (Kupfersalze). Wird in der anderen Hälfte der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser das Wismut mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser ausgefällt, so darf die vom Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen höchstens 0,004 g Rückstand hinterlassen.

Wird 1 g basisches Wismutnitrat erhitzt, bis sich keine gelbroten Dämpfe mehr entwickeln, der Rückstand nach dem Erkalten zerrieben und in wenig Salzsäure gelöst, so darf diese Lösung nach dem Vermischen mit zwei Raunteilen Zinnchlorürlösung innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

0,5 g basisches Wismutnitrat müssen sich in 5 ccm Salpetersäure klar lösen; die Hälfte dieser Lösung darf durch 0,5 ccm Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure). Wird die andere Hälfte mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 0,5 ccm Bariumnitratlösung versetzt, so darf keine Trübung entstehen (Schwefelsäure).

Basisches Wismutnitrat darf beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge kein Ammoniak entwickeln (Ammoniumsalze).

Gehaltsbestimmung. Basisches Wismutnitrat muß beim Glühen 79 bis 82 Prozent Wismutoxyd hinterlassen, was einem Gehalte von 70,8 bis 73,5 Prozent Wismut entspricht.

Sachlich unverändert.

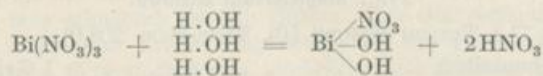
Geschichtliches. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts verkaufte Nicolas Lemery Wismutmagisterium als ein Geheimmittel gegen Magenkrampf, Migräne und andere Nervenleiden. 1786 brachte O d i e r zu Genf das Mittel wieder in Gebrauch, es geriet aber wieder in Vergessenheit. Einige Jahre später wurde die Bereitungsmethode zwar bekannt, aber man hielt es für Wismutoxyd, bis 1802 Valent in Rose in Berlin und Bucholz in Erfurt die richtige Zusammensetzung nachwiesen.

Bis 1840 war das basische Wismutnitrat stark arsenhaltig. Seit dem Inkrafttreten der Pharm. Germ. I. wird ein arsenfreies Präparat gefordert, von dem behauptet wird, daß ihm ein Teil der früher dem basischen Wismutnitrat nachgerühmten guten Wirkung abgehe.

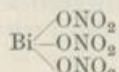
Darstellung. Nach der unter *Bismutum nitricum* gegebenen Vorschrift stellt man sich neutrales Wismutnitrat dar. Von den mit verdünnter Salpetersäure abgewaschenen Kristallen rührt man 1 T. mit 4 T. Wasser zu einer gleichmäßigen flüssigen Masse an und trägt die Mischung unter Umrühren in 21 T. kochendem Wasser ein. Zum Schluß taucht man noch Pistill und Mörser in dieses Wasser unter und spült sie so aus. Man rührt noch kurze Zeit um, läßt den Niederschlag sich absetzen, gießt die noch warme, klare Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf ein doppeltes Papierfilter oder bei größerer Menge auf ein farblores, mit Wasser angefeuchtetes Seiltuch von Leinwand, wäscht nach dem Abtropfen der Flüssigkeit mit einem dem Niederschlag etwa gleichen Volumen Wasser nach, drückt den Kristallpulverbrei aus und trocknet ihn auf flachen Tellern ohne Papierunterlage an einem dunklen und vor Ammoniak und Schwefelwasserstoff geschützten Orte, dessen Temperatur 30° nicht überschreiten darf, damit das Präparat kein Kristallwasser verliert.

10 T. neutrales Wismutnitrat liefern ungefähr 6 T. basisches Salz.

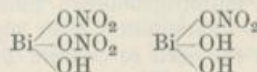
Chemie. Wismut bildet in seinen neutralen Salzen ein 3wertiges Kation Bi^{+++} von so schwach basischem Charakter, daß bei allen Wismutverbindungen die Erscheinung der Hydrolyse besonders ausgeprägt ist, die Erscheinung, daß die H-Ionen und OH-Ionen aus dem wenig dissoziierten Wasser mit an der Reaktion teilnehmen. Da die basischen Verbindungen, die sich hierbei bilden, in Wasser schwer löslich sind, so werden die Wismutsalze schon durch Verdünnen ihrer konzentrierten Lösungen mit Wasser gefällt.



Das durch Wasser ausgefällte Wismutsubnitrat ist als ein basisches Salz anzusehen, also ein Salz, das, wenn es in Lösung wäre, neben seinem Metall-Kation noch Säure-Anionen und Hydroxyl-Anionen enthält. Man kann die Zusammensetzung eines basischen Salzes auch so auffassen, daß man von den Basen ausgeht, deren H-Atome der Hydroxylgruppen durch Säureradikale ersetzt werden können. Werden sie ganz ersetzt, so erhält man ein neutrales Salz, werden sie nur teilweise ersetzt, ein basisches Salz.



neutrales Salz



basische Salze

Je nach der Temperatur und Konzentration bei der Fällung wird die Zusammensetzung des Wismutsubnitrats schwanken. Fällt man bei niedriger Temperatur, so erhält man fast ausschließlich ein Präparat, das der Formel $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH})_2$ entsprechen würde. Bei höherer Temperatur spalten sich aus 2 dieser Moleküle 1 Mol. Salpetersäure und 1 Mol. Wasser ab, und man erhält zum Teil ein Salz von der Formel $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 + \text{BiO} \cdot \text{OH}$. Das Präparat des Arzneibuches, für das ein Gehalt von 79–82 Prozent Bi_2O_3 verlangt wird, dürfte ein Gemenge der Verbindungen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{OH})_2$ und $(\text{BiO} \cdot \text{NO}_3 + \text{BiO} \cdot \text{OH})$ in wechselnden Verhältnissen darstellen.

Bei der Bildung des basischen Salzes wird also Salpetersäure frei. Diese geht in Lösung über und bewirkt, daß ein anderer Teil des neutralen Wismutsalzes im gelösten Zustande bleiben kann. Es besteht also in der Lösung in bezug auf den Niederschlag des basischen Salzes ein chemisches Gleichgewicht, und zwar so, daß durch das Wasserstoff-Ion der freien Säure die Konzentration des Hydroxyl-Ions aus dem Wasser so klein gemacht wird, daß nicht alles Wismutsalz sich umsetzen kann. —

Aus der von dem basischen Salz abgegossenen Flüssigkeit könnte man durch Neutralisation mit Ammoniak noch geringe Mengen von basischem Wismutnitrat gewinnen. Nach Vorschrift des Arzneibuches soll dies aber nicht geschehen,¹⁾ weil bei verschiedener Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers und je nach der Behandlung des Niederschlages der Gehalt an Wismutoxyd ein ganz verschiedener ist. Trotzdem die Selbstdarstellung keinen materiellen

¹⁾ Man wird zweckmäßig die Lösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat fällen und das so gewonnene basische Wismutcarbonat für eine neue Darstellung des salpetersauren Salzes verwerten.

Vorteil bringt, sollte man sie nicht unterlassen, weil nur so die verlangte Zusammensetzung des basischen Salzes gewährleistet werden kann.

Eigenschaften. Das officinelle, basische Wismutnitrat ist ein weißes, geruch- und fast geschmackloses, aus farblosen, mikroskopisch-kleinen, säulenförmigen Kristallen bestehendes Pulver von saurer Reaktion (wegen der eingetretenen hydrolytischen Spaltung). Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet sich schwarzbraunes Wismutsulfid Bi_2S_3 . Die Identität eines Nitrats erkennt man beim Erhitzen, indem sich dabei gelbrote Dämpfe von Stickstoffdioxid entwickeln. Bis zu 120° erhitzt, verliert es seinen Wassergehalt; weiter erhitzt verliert es, ohne zu schmelzen, seinen Säuregehalt und wird zu gelbem Wismutoxyd.

Prüfung. Die vom Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen sind in der Hauptsache bei *Bismutum nitricum* erläutert worden. Für das basische Salz kommen außerdem Verunreinigungen mit Ammoniumverbindungen und Carbonaten (meist Ammoncarbonat) in Betracht. Diese Stoffe gelangen dadurch in das Präparat, daß die Wismutnitratlösung oder die Mutterlauge nach der ersten Fällung mit Ammoniak oder Ammonium- resp. Natriumcarbonat gefällt wird.

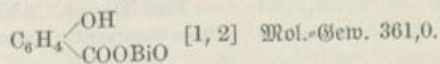
Aufbewahrung. Wismutsubnitrat ist als saure Substanz vor dem Zutritt ammoniakalischer Luft zu schützen. Ein grau werdendes Präparat ist mit Silbernitrat oder Silberoxyd verunreinigt. Bisweilen nimmt das Präparat im Verlaufe der Aufbewahrung einen deutlichen Geruch von salpetriger Säure an. Man muß alsdann das basische Wismutnitrat, in dünner Schicht ausgebreitet, bei lauer Wärme austrocknen.

Anwendung. Das Bismutum subnitricum galt als vollkommen ungiftig, bis in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Vergiftungen sowohl bei äußerlicher als bei innerlicher Anwendung vorkamen; die Giftwirkungen werden sowohl durch das Metall als auch durch die Säure hervorgerufen; es bilden sich Nitrite. — Innerlich wurde ihm eine erhebliche Wirksamkeit bei Darmaffektionen zugeschrieben, die auf seine „adstringierende“ Eigenschaft bezogen wurde; tatsächlich aber wird das Präparat kaum im Darmlumen gelöst, so daß eine solche Wirkung nicht recht denkbar ist. Indirekt kann es dadurch nützen, daß es die reizenden Schwefelalkalien, eventuell auch freien Schwefelwasserstoff bindet. Im Magen kann das Präparat vermöge seiner Basizität Säure binden; bei Magengeschwür soll es sich auf dem Geschwür ablagern und dieses so schützen. — In Form eines Breies wird das Salz in großen Mengen zu diagnostischen Zwecken bei Röntgendurchleuchtungen gegeben; auch hierbei sind Intoxikationen vorgekommen. — Das Aufstreuen von Bism. subnitr. auf ausgedehnte Brandwunden ist wegen der großen resorbierenden Fläche zu widerraten.

In der Tierheilkunde wird es in Dosen bis zu 15–20 g für Rinder und Pferde, und bis zu ca. 1–2 g für Hunde gegeben.

Wismutsubnitrat ist auch wesentlicher Bestandteil einiger Kosmetika, z. B., mit Schwefel kombiniert, einiger Haarfärbemittel. Die Anwendung von Wismutsalzen zu Haarfärbemitteln ist gestattet.

Bismutum subsalicylicum. — Basisches Wismutsalicylat.



Gehalt mindestens 56,4 Prozent Wismut (Bi, Atom-Gew. 208,0).

Wismutnitrat	5 Teile
Wasser	nach Bedarf
Salicylsäure	1,45 Teile
Verdünnte Essigsäure	12 Teile
Ammoniakflüssigkeit	ungefähr 17 Teile.

Das Wismutnitrat wird in der verdünnten Essigsäure gelöst, die Lösung mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt, nötigenfalls filtriert und in ein Gemisch von 17 Teilen Ammoniakflüssigkeit und 65 Teilen Wasser unter Umrühren eingegossen. Die Flüssigkeit muß hiernach Lachmuspapier bläuen, nötigenfalls ist noch etwas Ammoniakflüssigkeit hinzuzufügen. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Absetzen durch Dekantieren so lange mit Wasser gewaschen, bis eine Probe der Waschlösung, mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt und nach dem Erkalten mit Ferro- oder Wälschlösung überschichtet, keine gefärbte Zone bildet. Darauf wird der Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht, mit warmem Wasser zu einem dünnen milchartigen Gemische verrührt und nach Zusatz der Salicylsäure auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Filtrat von einer Probe des Gemisches beim Erkalten klar bleibt. Der Niederschlag wird dann auf

einem angefeuchteten, leinenen Tuche gesammelt, mit warmem Wasser gewaschen, bis eine Probe der Waschlöslichkeit Lachmuspapier nicht mehr sofort rötet, und nach vollständigem Abtropfen bei etwa 70° getrocknet.

Basisches Wismutsalicylat ist ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das beim Erhitzen ohne zu schmelzen verkohlt und beim Glühen einen gelben Rückstand hinterläßt. Übergießt man basisches Wismutsalicylat mit verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 19), so färbt sich das Gemisch violett; beim Übergießen mit Schwefelwasserstoffwasser tritt eine schwarze Färbung auf.

Werden 0,5 g basisches Wismutsalicylat mit 5 ccm Wasser geschüttelt, so darf die abfiltrierte Flüssigkeit Lachmuspapier nicht sofort röten (freie Salicylsäure).

2 g basisches Wismutsalicylat werden im Porzellantiegel verascht, der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 40 ccm verdünnt. Je 5 ccm dieser Lösung dürfen weder durch Bariumnitratlösung verändert (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung mehr als schwach opalisierend getrübt (Salzsäure), noch durch 10 ccm verdünnte Schwefelsäure verändert werden (Bleisalze). 5 ccm der Lösung müssen nach Zusatz von überschüssiger Ammoniakflüssigkeit ein farbloses Filtrat geben (Kupferisalze). Wird in 10 ccm der Lösung durch Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoffgas das Wismut ausgefällt, so darf die von dem Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit beim Verdampfen und Glühen höchstens 0,004 g Rückstand hinterlassen (verschiedene Verunreinigungen).

Eine Mischung von 1 g basischem Wismutsalicylat und 3 ccm Zinnchlorürlösung darf innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen).

Wird ein Gemisch von 0,5 g basischem Wismutsalicylat mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver in einem Probierrohr mit 5 ccm Natronlauge erhitzt, so darf sich kein Ammoniak entwickeln (Salpetersäure).

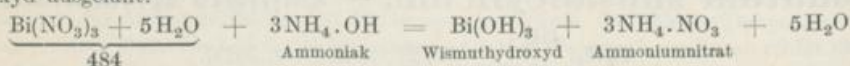
Gehaltsbestimmung. 0,5 g basisches Wismutsalicylat werden im Porzellantiegel verascht. Wird der Rückstand in wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Trodenrückstand geglüht, so müssen mindestens 0,315 g Wismutoxyd zurückbleiben, was einem Mindestgehalte von 56,4 Prozent Wismut entspricht.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Neu ist die Vorschrift zur Darstellung des Salzes. Die Anforderungen sind sachlich unverändert.

Geschichtliches. Gut charakterisierte Salze der Salicylsäure mit dem Wismut sind erst verhältnismäßig spät dargestellt worden. 1884 beschrieben J a i l l e t und R a g o u c i zwei basische Wismutsalicylate. 1886 wurde ein basisches Wismutsalicylat durch V u l p i a n zur therapeutischen Verwendung empfohlen und in Deutschland insbesondere durch S o l g e r eingeführt.

Darstellung. B. F i s c h e r und G r ü t z n e r (Archiv der Pharm. 1893, 683) haben zuerst eine Vorschrift zur Erlangung eines konstanten Präparates gegeben, die das Arzneibuch nunmehr übernommen hat. Danach wird zuerst aus einer Wismutnitratlösung mit Ammoniak Wismuthydroxyd ausgefällt:



Wismuthydroxyd setzt sich mit Salicylsäure beim Digerieren auf dem Wasserbade zu basisch salicylsaurem Wismut um:



Zu der vom Arzneibuch gegebenen Vorschrift ist folgendes zu bemerken: Das Wismutnitrat löst man in der 4fachen Menge verdünnter Essigsäure und verdünnt die Lösung mit der ungefähr 40fachen Gewichtsmenge Wasser. Zur Fällung von Wismuthydroxyd muß natürlich Ammoniak im Überschuß sein, sonst setze man es noch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. — Die vom Wismuthydroxyd durch Dekantieren getrennte Lösung enthält Ammoniumnitrat, das man nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure durch Eindampfen gewinnen kann. — Während des Erwärmens auf dem Wasserbade vereinigen sich Wismuthydroxyd und Salicylsäure im Sinne obiger Gleichung zusehends zu einem Kristallmagma von basischem Wismutsalicylat. Die Umsetzung ist beendet, wenn aus dem Filtrat beim Erkalten sich Salicylsäure nicht mehr in Kristallen abscheidet.

Man sammelt alsdann den Niederschlag auf einem Tuche, wäscht mit kleinen Mengen lauwarmem, destilliertem Wasser 3—4mal nach, trocknet auf porösen Unterlagen, schließlich bei etwa 70° im Trockenschranke.

Die Ausbeute ist quantitativ. Da die ganze Darstellung höchst einfach ist und keine besonderen Vorrichtungen erfordert, auch die Nebenprodukte verwertbar sind, so ist die Selbstbereitung des basischen Wismutsalicylates zu empfehlen.

Eigenschaften. Basisches Wismutsalicylat bildet ein lockeres, weißes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus prismatischen Kristallen bestehend erweist. In Wasser ist es nahezu unlöslich; wird es aber mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen oder damit erhitzt, so spaltet es freie Salicylsäure ab und geht in ein stärker basisches Salz über. Zu gleicher Zeit aber geht etwas Wismutsubsalicylat in Lösung, denn das Filtrat reagiert nicht bloß sauer, sondern es gibt auch beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine braune Färbung bzw. Fällung von Wismutsulfid. Zieht man es mit kaltem Alkohol aus, so hinterläßt dieser nach dem Verdunsten einen geringen Rückstand, in dem sich Salicylsäure und Spuren von Wismut nachweisen lassen.

Die einzelnen Bestandteile des Salzes lassen sich unschwer nachweisen: Trägt man eine Messerspitze des basischen Wismutsalicylates in 10 ccm einer verdünnten Eisenchloridlösung (1 = 20) ein, so entsteht eine violette Färbung (Reaktion der Salicylsäure). — Übergießt man eine Messerspitze des Salzes mit 10 ccm Schwefelwasserstoffwasser, so werden die einzelnen Partikelchen braunschwarz gefärbt durch Bildung von Wismutsulfid, Bi_2S_3 .

Prüfung. Diese erstreckt sich auf die Feststellung des Gehaltes an Wismutoxyd, außerdem läßt das Arzneibuch prüfen auf: freie Salicylsäure, Chloride, Sulfate, Blei, Kupfer, Alkalien, bzw. alkalische Erden, Arsen und Nitrate. Zu den Prüfungen ist folgendes zu bemerken:

Zur Prüfung auf freie Salicylsäure ist es notwendig, nach kurzem Schütteln sofort durch ein vorher genäßtes Filter abzufiltrieren, weil bei längerem Stehen des Präparates mit Wasser freie Salicylsäure abgespalten wird. In der Regel wird sogar das Filtrat durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt, doch verlangt dies das Arzneibuch nicht ausdrücklich.

Bei Gegenwart von Kupfer tritt in ammoniakalischer Flüssigkeit eine Blaufärbung auf, die von dem komplexen, 2 wertigen Kupriammonium-Kation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ herrührt. Man hält das Probierrohr hierbei am besten über ein weißes Blatt Papier und sieht durch die ganze Höhe der Schicht.

Wenn alles Wismut mit Schwefelwasserstoff ausgefällt ist, so soll das Filtrat (entsprechend 0,5 g basischem Wismutsalicylat) nach dem Abdampfen nicht mehr als 4 mg Rückstand hinterlassen, der in der Hauptsache von Alkalien und Erdalkalien herrühren wird. Bei der Prüfung auf Nitrate werden diese durch den aus alkalischer Flüssigkeit entwickelten Wasserstoff zu Ammoniak reduziert, der durch die stärkere Natronlauge in Freiheit gesetzt wird und an der Bläuung von feuchtem rotem Lackmuspapier erkannt werden kann.

Zur Gehaltsbestimmung sollen nur 0,5 g Substanz verwendet werden, weil sich das Versaschen von organischen Stoffen bei Anwendung von kleinen Mengen viel leichter ausführen läßt. Man erhitzt zuerst im Porzellantiegel mit sehr kleiner Flamme. Das Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Kohle, Wismutoxyd und metallischem Wismut. Erwünscht ist es, daß die Kohle zunächst völlig verbrenne. Ist dies der Fall — und zwar sieht alsdann der Rückstand graugelb aus —, so läßt man erkalten und übergießt den völlig kalten Rückstand mit 3–4 ccm kalter Salpetersäure. Zunächst läßt man einige Zeit in der Kälte stehen, dann bringt man den Tiegel auf ein schwach erwärmtes Wasserbad und erwärmt so lange ganz mäßig (um Spritzen zu verhüten), bis alles Wismutoxyd und metallisches Wismut in Lösung gegangen ist. Man dampft alsdann die Lösung ein, verjagt das Kristallwasser und den Überschuß von Salpetersäure durch Erhitzen über einer kleinen, mit der Hand bewegten Flamme und erhält zum Schluß den Tiegelboden etwa 5 Minuten in Rotglut. Dann läßt man im Exsikkator erkalten und wägt. Zur Kontrolle glüht man nochmals 5 Minuten und wägt wiederum. Beide Wägungen dürfen nicht mehr als um 1–2 Milligramme untereinander differieren.

Anwendung. Das Subsalicylat dient denselben Indikationen wie das Subnitrat; ob es Vorzüge vor diesem hat, ist zweifelhaft.

Bolus alba. — Weißer Ton.

Syn.: Argilla. Weißer Bolus.

Weißliche, zerreibliche, leicht abfärbende, erdige Masse oder ein weißliches Pulver. Weißer Ton besteht im wesentlichen aus wasserhaltigem Aluminiumsilicat von wechselnder Zusammensetzung. Mit wenig Wasser befeuchtet liefert er eine bildsame Masse von eigenartigem Geruche, die sich auch in viel Wasser und in verdünnten Säuren nicht auflöst.

Weißer Ton darf beim Übergießen mit Salzsäure nicht aufbrausen (Kohlensäure) und beim Abschlämmen keinen sandigen Rückstand hinterlassen.

Sachlich unverändert.

Allgemeines. Unter dem Namen Bolus wurden früher Tone verstanden, die man als Malerfarben und zu medizinischen Zwecken benutzte. Der Ton ist ein Verwitterungsprodukt, hauptsächlich des Feldspats K_2O , Al_2O_3 , $6SiO_2$, dessen Alkali nebst $\frac{2}{3}$ der Kieselsäure gelöst und fortgeführt wurden, so daß das wasserhaltige Tonerdesilikat, Al_2O_3 , $2SiO_2$, $2H_2O$, der „Ton“ zurückblieb. Durch die geologische Tätigkeit des Wassers sind die meisten Tonlager fortgeführt und durch Schlammprozesse gesondert an sekundärer und tertiärer Stelle wieder abgelagert. Es sind daher Tonlager von großer Reinheit entstanden; als Fremdstoffe können in der Hauptsache Quarzsand, Calcium- und Magnesiumcarbonat vorhanden sein.

Beim Kneten mit Wasser gibt Ton einen zähen Teig unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches (fälschlich Tongeruch genannt). Die Bildsamkeit hat ihre Ursache vermutlich in der Eigenschaft der feinen amorphen Teilchen, unter Volumvergrößerung Wasser aufzusaugen und damit eine halbfeste „kolloidale Lösung“ zu bilden.

Prüfung. Daß der Bolus eine Aluminiumverbindung ist, kann man dadurch feststellen, daß man eine Probe mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und vor dem Lötrohr auf dem Platindeckel oder auf der Kohle glüht. Es entsteht dann eine prachtvoll blaue Färbung, Thénards Blau. Die Gegenwart der Kieselsäure erkennt man daran, daß eine Spur des Präparates, in der Phosphorsalzperle geglüht, das charakteristische Kieselsäureskelett liefert.

Das Arzneibuch läßt auf Kohlensäure und auf sandige Bestandteile prüfen. Das Abschlämmen wird in der Weise ausgeführt, daß man etwa 5 g Bolus mit 300 ccm Wasser anreibt, diese Mischung in ein Becherglas bringt, gut umrührt und nach etwa $\frac{1}{2}$ —1 Minute der Ruhe bis auf einen geringen Bodensatz abgießt. Den Rückstand prüft man nun durch Bestasten mit einem glattgeschmolzenen Glasstabe. Bei Gegenwart von Sand hört und fühlt man ein deutliches Knirschen der Sandkörner.

Anwendung. Der weiße Ton dient hauptsächlich als plastische Masse zur Anfertigung von Pillen; in den letzten Jahren ist er jedoch auch innerlich, als Wasser aufnehmendes Mittel gegen Diarrhöe empfohlen worden; auch bei einzelnen Frauenkrankheiten sollen Einstäubungen nützlich sein.

Borax. — Borax.

Syn.: Natrium biboracicum. Natrium tetraboricum.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ Mol.-Gew. 382,2.

Gehalt 52,5 bis 54,5 Prozent wasserfreies Natriumtetraborat ($Na_2B_4O_7$, Mol.-Gew. 202,0).

Harde, weiße Kristalle oder kristallinische Stücke, die beim Erhitzen im Kristallwasser schmelzen, nach und nach unter Aufblähen das Kristallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse übergehen. Borax löst sich in ungefähr 25 Teilen Wasser von 15°, in 0,5 Teilen siedendem Wasser, reichlich in Glycerin; in Weingeist ist er fast unlöslich.

Die wässrige Lösung des Borax bläut Lackmuspapier und färbt, mit Salzsäure angesäuert, Kurkumapapier braun. Diese Färbung tritt besonders beim Trocknen hervor und geht beim Befeuchten mit wenig Ammoniakflüssigkeit in Grün Schwarz über. Borax färbt beim Erhitzen am Platindrahte die Flamme andauernd gelb.

Die wässrige Lösung (1+49) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetallsalze), noch durch Ammoniumoxalatlösung (Calciumsalze) verändert werden. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, wobei eine Gasentwicklung nicht stattfinden darf (Kohlensäure), darf die wässrige Lösung (1+49) weder durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure) mehr als opalisierend getrübt werden. 50 ccm einer unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1+49) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisensalze).

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g Borax in 50 ccm Wasser dürfen nicht weniger als 10,4 und nicht mehr als 10,8 ccm Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalte von 52,5 bis 54,5 Prozent wasserfreiem Natriumtetraborat entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,1010 g wasserfreies Natriumtetraborat, Dimethylaminoazobenzol als Indikator).

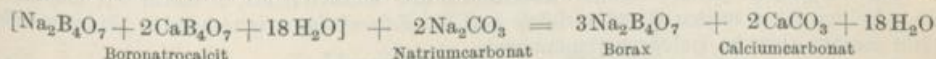
Neu ist die Gehaltsbestimmung.

Geschichtliches. Die arabischen Chemiker verstanden unter Borax verschiedene Salze (nicht nur der Borsäure); später wurde ebenfalls jedes zum Löten brauchbare Salz als Borax bezeichnet. — Die Venetianer brachten das hauptsächlich aus Borax bestehende tibetanische Mineral „Tinkal“ nach Europa und raffinierten es („Venetianischer Borax“). — H o m b e r g stellte 1702 die Borsäure aus dem Borax dar und B a r o n erkannte (um 1750), daß Borax das Natronsalz der Borsäure ist.

Vorkommen. Natürlicher Borax kommt in dem südlichen Asien (Tibet) vor unter dem Namen Tinkal. Die Gewinnung des Borax aus der toskanischen Borsäure hat heute nicht mehr die hervorragende Bedeutung, nachdem in Kalifornien der sogenannte Boraxsee, in Chile große Lager von Boronatrocalcit, in Nevada und Kleinasien Kalkborate (Borocalcit) aufgefunden sind. In Deutschland liefert in Staßfurt der Boracit ein Ausgangsmaterial.

Darstellung. Aus toskanischer oder technisch dargestellter Borsäure kann Borax durch einfache Neutralisation der Borsäurelösung mit Soda gewonnen werden.

Meist wird der Borax heute durch Aufschließen der natürlichen Kalkborate mit kochender Sodaauflösung, unter Zusatz von Natriumbicarbonat, hergestellt. Der Kalk fällt als Carbonat aus, und die heißen Lösungen scheiden Rohborax ab, den man durch sehr langsames Umkristallisieren reinigt. Der meist beträchtliche Gehalt an Gips und Kochsalz erschwert die Fabrikation sehr.

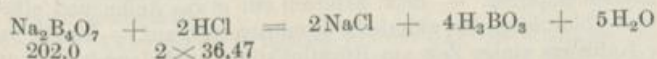


Eigenschaften. Der officinelle Borax bildet kristallinische, schwach weiß bestäubte Salzstücke oder ziemlich große Prismen oder schiefe rhombische Säulen. Er ist farblos, durchscheinend, glänzend, ziemlich hart, auf dem Bruche flachmuschelartig und glänzend. Der Geschmack ist zunächst mildsüßlich, kühlend, nachher laugenhaft. Da Borsäure nur eine sehr schwache Säure ist, so sind ihre Salze hydrolytisch gespalten; Borax reagiert daher alkalisch. Die Gegenwart des Natriums erkennt man daran, daß Borax die Flamme andauernd gelb färbt, die der Borsäure daran, daß nach dem Ansäuern, also nach dem Freimachen der Säure, die Kurkumareaktion der Borsäure auftritt. Ebenso kann man mit dem Salz nach Befeuchten mit Schwefelsäure die grünesäumte Weingeistflamme wahrnehmen (vgl. *Acidum boricum*). Die Vorgänge beim Erhitzen des Borax sind im Arzneibuch beschrieben. Der so erhaltene geschmolzene Borax löst Metalloxyde unter charakteristischen Färbungen auf, daher wird die Boraxperle in der analytischen Chemie verwendet. Auf dieser Lösung von Metalloxyden beruht auch die Verwendung des Borax zum Löten, da erst nach Entfernung der Metalloxydschicht die Metalle verschmelzen können.

Borax ist das Natriumsalz der Tetra- oder Pyroborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, officinell ist nur der prismatische Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$. Kristallisiert man diesen aus einer konzentrierten Lösung bei 56°–80° C, so scheidet sich oktaedrischer Borax mit nur 5 Mol. Kristallwasser ab.

Prüfung. Den Angaben des Arzneibuches ist nichts hinzuzufügen. Bei der Beschreibung der Darstellung wurde schon darauf hingewiesen, daß Gips (Calcium, Sulfate) und Kochsalz (Chloride) lästige Verunreinigungen geben. Calciumverbindungen können sich auch sonst in anderer Form aus den Kalkboraten bilden. Durch das Aufschließen mit Soda könnten Carbonate in das Präparat gelangen. Schwermetalle und Eisen entstammen meist den gebrauchten Gefäßen.

Gehaltsbestimmung. Die maßanalytische Bestimmung des Borax geschieht nach folgender Gleichung:



Da 1 Mol. Salzsäure = $\frac{1}{2}$ Mol. Borax entspricht, so entspricht 1 cem Normal-Salzsäure = 0,1010 g Borax, wasserfrei ohne Kristallwasser berechnet. Den zu verbrauchenden 10,4–10,8 cem Normal-Salzsäure entsprechen also 1,05 g bis 1,09 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Diese Menge soll in 2 g officinellem Borax enthalten sein, in 100 g sind also 52,5–54,5 Prozent $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ gefordert.

Anwendung. Borax wird medizinisch jetzt nur wenig, und da nur äußerlich bei einzelnen Hautaffektionen (z. B. Bartflechte) angewendet. — Bei dem Mundschwamm kleiner Kinder (Soor, Aphthen) werden Spülungen oder Auswaschungen mit Boraxlösung bevorzugt.

Zum Löten ist der prismatische Borax der geeigneteren, da dieser nicht (wie der oktaedrische) in kleine Stücke zerspringt.

Bromoformium. — Bromoform.

Syn.: Tribrommethan.

CHBr₃

Mol.-Gew. 252,77.

Gehalt annähernd 96 Prozent reines Bromoform und annähernd 4 Prozent absoluter Alkohol. Farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Bromoform schmeckt süßlich und ist sehr wenig in Wasser, leicht in Äther und Weingeist löslich.

Spezifisches Gewicht 2,829 bis 2,833.

Erstarrungspunkt 5° bis 6°.

Bei 148° bis 150° müssen 90 Volumprocente des Bromoforms überdestillieren.

Schüttelt man 1 ccm Bromoform einige Sekunden lang mit 5 ccm Wasser und hebt von dem Wasser sofort 2,5 ccm ab, so darf dieses weder Ladmuspapier sogleich röten, noch durch Zusatz von Silbernitratlösung getrübt werden (Bromwasserstoffsäure). Beim Schütteln von 2 ccm Bromoform und 2 ccm Wasser mit 0,5 ccm Jodzinkstärkelösung darf weder die Jodzinkstärkelösung sofort gebläut, noch das Bromoform sofort gefärbt werden (Brom).

Bromoform darf nicht erstickend riechen (Bromkohlenoxyd, Bromwasserstoffsäure).

Beim Schütteln gleicher Mengen Bromoform und Schwefelsäure in einem mit Schwefelsäure gespülten 3 cm weiten Glasstöpselglase darf die Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht gefärbt werden (fremde Halogenverbindungen).

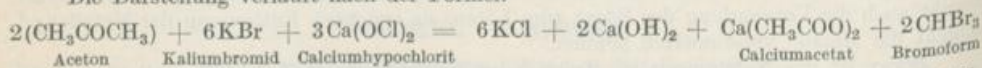
Bromoform ist in kleinen, gut verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt aufzubewahren.

Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g. Größte Tagesgabe 1,5 g.

Geändert wurden die Angaben über Siedepunkt und Erstarrungspunkt. Die Prüfung auf fremde Halogenverbindungen wurde präzisiert. Die Vorschriften über die Aufbewahrung wurden verschärft.

Darstellung. Zur Darstellung des Bromoforms kann man 1. Bromalhydrat mit Natronlauge zersetzen, also in analoger Weise verfahren wie beim Chloroform aus Chloralhydrat. — 2. Die gebräuchlichere Methode besteht in der Einwirkung von Chlorkalk-Milch auf ein Gemisch von Aceton und Kaliumbromidlösung, d. h. auch diese Methode ist ein Analogon der Darstellung des Chloroforms einerseits und des Jodoforms anderseits.

Die Darstellung verläuft nach der Formel:



Eigenschaften. Das reine, absolute Bromoform hat bei 15° das spez. Gewicht 2,9045. Der Siedepunkt liegt bei 149°—150°. Der Erstarrungspunkt liegt bei + 8°. Durch einen Zusatz von 1 Prozent absolutem Alkohol sinkt das spez. Gewicht auf 2,885 bei 15°.

Das offizinelle Bromoform besteht aus rund 96 Prozent absolutem Bromoform und 4 Prozent absolutem Alkohol. Beim Abkühlen der Flüssigkeit in Eis erstarrt sie zu Kristallen, die bei + 7° wieder geschmolzen sind, der Erstarrungspunkt liegt bei 5°—6°. Beim Destillieren des Bromoforms geht zuerst ein Gemisch von Bromoform und Alkohol über und mindestens 90 Vol.-Prozente müssen sodann bei 148°—150° sieden, aber nicht höher. Tetra-bromkohlenstoff siedet bei 189°. Würde dies in dem Bromoform gelöst sein, so würden die letzten Anteile desselben bei höherer Temperatur destillieren und im Kühlrohr zu farblosen, langentafelförmigen Kristallen erstarren. — Beim Erhitzen mit etwas Anilin und alkoholischer Kalilauge tritt wie beim Chloroform der widerliche Isonitrilgeruch auf. — Kocht man Bromoform mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit am Rückflußkühler und dampft alsdann zur Trockne, so erhält man ein Gemisch von Kaliumbromid und Kalihydrat. Löst man diesen Rückstand in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt wenig Chlorwasser hinzu, so wird Brom in Freiheit gesetzt, das von Chloroform mit rotbrauner Farbe gelöst wird.

Bemerkenswert ist die leichte Zersetzbarkeit des Bromoforms, die es unter dem Einfluß von Luft und Licht erleidet, indem es sich dabei rötlich färbt. Diese Zersetzung tritt sehr viel leichter ein wie beim Chloroform, wird aber durch genügenden Zusatz von Alkohol erheblich aufgehalten. Ein Zusatz von 4 Prozent absolutem Alkohol konserviert das Präparat für mehrere Wochen bis Monate.

Prüfung. Bromoform sei farblos, von nicht erstickendem bzw. unangenehmem Geruche. Zersetzte Präparate sind rötlich. Man reinigt diese durch Schütteln mit stark verdünnter Kalilauge, worauf Waschen mit Wasser, Entwässern und Rektifikation zu folgen hat.

Das spez. Gewicht muß sich innerhalb der oben angegebenen Grenzen bewegen. Ein zu niedriges spez. Gewicht würde voraussichtlich von einem zu hohen Alkoholgehalt herrühren, während ein zu hohes spez. Gewicht auf eine Beimengung von Tetrabromkohlenstoff CBr_4 hinweisen würde.

Für die weiteren Prüfungen ist zu beachten, daß die angegebenen Zeiten innezuhalten sind, da durch die leichte Zersetzlichkeit des Bromoforms bei längerer Einwirkung der Reagenzien eine mangelhafte Beschaffenheit vorgetäuscht werden kann.

Aufbewahrung. Vorsichtig, vor Licht geschützt. Man füllt mit dem Bromoform kleine, braune, trockene Flaschen tunlichst voll, verschließt sie mit ausgesucht guten Stopfen und überbindet diese mit Leder oder Papier. Diese Gefäße stellt man im Keller an einen dunklen Ort.

Anwendung. Die Wirkungsweise des Bromoforms ist nicht ganz aufgeklärt; seiner chemischen Konstitution entsprechend gehört es auch pharmakologisch zu den Narkotica der Fettreihe. — Therapeutisch verwendet wird es fast nur bei Keuchhusten; der Nutzen wird von vielen bezweifelt. Vergiftungen sind relativ häufig vorgekommen, haben aber meist mit Genesung geendet.

Bromum. — Brom.

Br Atom-Gew. 79,92.

Dunkelrotbraune, vollkommen flüchtige, bei ungefähr 63° siedende Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur gelbrote, erstickend riechende Dämpfe bildet. Brom löst sich in 30 Teilen Wasser; in Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es mit rotbrauner Farbe leicht löslich. Spezifisches Gewicht etwa 3,1.

Brom muß mit Natronlauge eine dauernd klar bleibende Flüssigkeit geben (organische Bromverbindungen). Die gesättigte wässrige Lösung muß, mit überschüssigem Eisenpulver geschüttelt, ein Filtrat geben, das nach Zusatz von Eisenchloridlösung durch Stärkelösung nicht gebläut wird (Jod).

Vorsichtig aufzubewahren.

Geändert wurde das spez. Gewicht.

Geschichtliches. Das Brom wurde 1826 von Balard in den bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser hinterbleibenden Mutterlaugen aufgefunden und als verschieden von den damals schon bekannten Elementen Chlor und Jod erkannt. Er nannte es *Muride* (von *maria*, Salzlake); später erhielt es den Namen Brom von *βρῶμος* Gestank. Um die Kenntnis des Broms hat sich besonders auch Loewig verdient gemacht.

Vorkommen. Brom kommt in der Natur sehr zahlreich, aber niemals frei vor, und zwar in der Regel in Gemeinschaft mit Chlor und Jod. Es findet sich im Mineralreiche als Bromsilber, im Meerwasser (0,006 Prozent), reichlicher in manchen Solen, in ausbeutungsfähigen Mengen in Staßfurter Salzen und im Chilesalpeter. Seit 5 Jahren wird kein Brom mehr aus Meerwasser gewonnen.

Gewinnung. Bei der Verarbeitung der Staßfurter Salze auf Kalisalze reichern sich die sehr leicht löslichen Bromide in den Mutterlaugen an. Aus diesen wird bei einem Gehalte von etwa 0,2–0,3 Prozent Magnesiumbromid und 30–34 Prozent Magnesiumchlorid Brom auf zwei verschiedene Weisen gewonnen.

Im intermittierenden Betrieb erhitzt man die Endlauge mit Braunstein und genau zu bemessender Menge Schwefelsäure, so daß nur Brom frei wird, da Brommagnesium vor dem Chlormagnesium zerlegt wird. Im kontinuierlichen Betrieb läßt man die Endlauge in einem Sandsteinturm, dem „Regenturm“, herunterrieseln und leitet der Flüssigkeit einen Strom von elektrolytisch entwickeltem Chlor entgegen, das das Brom frei macht. Bei beiden Betrieben wird das entstandene Brom mit direktem Wasserdampf ausgekocht und in einer Tonkühlenschlange verdichtet. Nicht verdichtete Dämpfe leitet man in ein Gefäß mit feucht gehaltenen Eisenspänen, wobei sich leicht lösliche, schwarze Kristallmassen von Eisenbromürbromid bilden, die eine handlichere Form des Broms darstellen und in dieser Form z. B. zur Darstellung von Bromkalium gebraucht werden.

Das *Rohbrom*, das etwas Chlor und flüchtige organische Stoffe enthält, wird durch Destillation über Natriumbromid oder Eisenbromür gereinigt; die organischen Verunreinigungen bleiben als schwerer flüchtig größtenteils mit dem Chlor zurück.

Eigenschaften. Brom ist eine dunkelbraunrote, nur in ganz dünnen Schichten das Licht durchlassende Flüssigkeit, eines der wenigen Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Es hat schon bei Zimmertemperatur einen erheblichen Dampfdruck, stößt deshalb braungelbe Dämpfe aus. Bromdampf ist 5,5mal schwerer als Luft, er entspricht der Formel Br_2 . Bei -7° bis -8° erstarrt Brom zu einer dunkel gefärbten Kristallmasse. Brom riecht erstickend und unangenehm. Der eingeatmete Dampf ist den Atmungs Werkzeugen ebenso gefährlich und nachteilig wie Chlordampf. Der Geschmack des in Wasser gelösten Broms ist chlorähnlich. Bei 0° verbindet sich Brom mit Wasser zu einem Hydrat, Bromhydrat $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, das bei $+15^\circ$ schmilzt und in seine Bestandteile zerfällt. Wasser löst etwa 3 Prozent Brom und färbt sich damit orange gelb; eine solche Lösung verhält sich gegen organische Farbstoffe wie Chlorwasser. Weingeist, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen Brom in reichlicher Menge. Werden die 3 letzteren Flüssigkeiten mit einer wässerigen, freies Brom enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt, so entziehen sie ihnen das Brom und färben sich braungelb. Diese Färbung kann als Erkennung von Brom in seinen Salzen dienen. Gibt man zu der Lösung eines Brommetalles, also zu einem Br' -Ion, Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt, kann dann mit obigen Lösungsmitteln ausgeschüttelt und an der Färbung erkannt werden. Freies Brom läßt sich dadurch nachweisen, daß es feuchtes Stärkepapiert orange gelb färbt (Jod färbt blau) und daß es ebenso wie freies Chlor Jodkaliumstärkepapiert durch abgeschiedenes Jod blau färbt. $2\text{KJ} + \text{Br}_2 = 2\text{KBr} + \text{J}_2$.

In Silberlösungen erzeugen Brom und Bromide in Wasser und Säuren unlösliches, in Ammoniak lösliches, gelblichweißes Silberbromid, und in Merkurösungen gelbweißes Merkurbromid, das sich dem Kalomel ähnlich verhält.

Prüfung. Zur Identifizierung des Broms genügen dessen physikalische Eigenschaften: Färbung, Geruch und spez. Gewicht, das nunmehr richtig als etwa 3,14 angegeben worden ist. Von Verunreinigungen nimmt das Arzneibuch nur auf organische Bromverbindungen (Bromoform CHBr_3 oder Bromkohlenstoff CBr_4) und auf Jod Rücksicht.

Zur Prüfung auf Jod wird Brom (oder Jod) bei Gegenwart von Wasser mit überschüssigem Eisen zusammengebracht, wodurch sich Ferrobromid FeBr_2 (bzw. Ferrojodid FeJ_2) bildet. Das Ferrobromid wird durch Eisenchlorid nicht verändert, während etwa gegenwärtiges Ferrojodid unter Abscheidung von Jod zerlegt wird $\text{FeJ}_2 + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2 + \text{J}_2$.

Um die Anwesenheit von Chlor (Chlorbrom) im Brom nachzuweisen, führt man es in Kaliumbromid über und unterwirft dieses der Destillation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die übergehenden Dämpfe, in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, dürfen diese nicht gelb färben.

Aufbewahrung. Die früher übliche Aufbewahrung unter Wasser bietet keine absolute Gewähr, da das Wasser die Verdampfung nicht verhindert. Am zweckmäßigsten ist es, als Aufbewahrungsgefäß ein solches mit gut eingeschliffenem Glasstopfen und aufgeschliffener Überfangglocke zu benutzen. Den Schliff der letzteren kann man mit etwas Paraffin dichten. Wegen der hohen Dampfspannung stelle man das Bromgefäß an den kühlestn Ort des Kellers unter die vorsichtig aufzubewahrenden Arzneimittel in einen besonderen Schrank.

Brom in der Offizin vorrätig zu halten, empfiehlt sich nicht, da es die Emailleschriften verdirbt.

Brom oder Bromwasser müssen in Flaschen mit gut schließendem Glasstopfen abgegeben werden. Das Umfüllen aus einem Gefäße in das andere geschehe immer an einem luftigen zugigen Orte.

Anwendung. *Aqua bromata* zum medizinischen Gebrauche ist eine Lösung von 1 T. Brom in 200 T. Wasser.

Bromwasser zu analytischen Zwecken ist eine gesättigte Lösung von Brom in Wasser.

Eine medizinale Anwendung findet freies Brom gegenwärtig kaum mehr; auch zu Desinfektionszwecken ist das Bromwasser und auch die sog. Bromkieselgurstangen nicht mehr gebräuchlich. — Das gleiche gilt für die Tierheilkunde.

Bulbus Scillae. — Meerzwiebel.

Syn.: Radix Scillae.

Die getrockneten, in Streifen geschnittenen, mittleren, fleischigen Blätter der bald nach der Blütezeit gesammelten Zwiebel von *Urginea maritima* (Linné) Baker, und zwar der Spielart mit weißer Zwiebel.

Gelblichweiße, etwas durchscheinende, hornig-harte, fast glasig brechende, leicht Feuchtigkeit anziehende Stücke. Sie sind mehrkantig, gerade oder gekrümmt, bis 5 cm lang und bis 5 mm dick. Meerzwiebel ist fast geruchlos und schmeckt schleimig und widerlich bitter.

Mikroskopische Untersuchung. Die aus vielseitigen Zellen bestehende Epidermis beider Seiten besitzt spärliche Spaltöffnungen. Das Mesophyll besteht hauptsächlich aus großen, dünnwandigen, vielfach fast kugeligen Zellen, von denen viele Bündel von verschiedenen großen, bis 1000 μ langen und bis 20 μ dicken Kristallnadeln von Calciumoxalat in Schleim eingebettet enthalten. Durchzogen ist dieses Gewebe von gleichlaufenden, kollateralen Leitbündeln, in deren Umgebung sich gelegentlich kleine Stärkekörner finden. Die Gefäße sind überwiegend Spiralgefäße. Zellen mit verdickten Wänden fehlen.

Das weiße Pulver ist gekennzeichnet durch die zahlreichen, zum Teil noch zu Bündeln vereinigten Kristallnadeln oder deren Bruchstücke, die Bruchstücke der Epidermis und der Leitbündel. Es darf nur Spuren kleiner Stärkekörner enthalten.

Meerzwiebel darf beim Verbrennen höchstens 5 Prozent Rückstand hinterlassen.

Meerzwiebel ist über gebranntem Kalk gut nachzutrocknen und vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Beschreibung der Droge ist viel ausführlicher und schärfer gefaßt worden. Auch wurde das Pulver genügend charakterisiert. Die Vorschriften über Aufbewahrung wurden erweitert.

Geschichtliches. Ob die Heilpflanze *Kρόμμυρον* der alten Ägypter die Meerzwiebel gewesen ist, ist unsicher; dagegen fand sie bei den Griechen und Römern (nach Hippokrates, Nicolaus Damascenus, Plinius, Dioskorides) medizinische Verwendung, auch als *Acetum Scillae* und *Oxymel Scillae*. Ebenso verwendeten sie die Araber, von denen sie in den Arzneischatz der Schule von Salerno überging, wo man die rote Abart bevorzugte. Karl der Große nahm die Squilla im Kapitular auf. Im Mittelalter war sie als Ratten- und Mäusegift viel im Gebrauch.

Abstammung. Die Stammpflanze *Urginea maritima* (Linné) Baker (syn. *Urginea scilla* Steinhil, *Scilla maritima* L.), Familie der *Liliaceae-Lilioideae*, entwickelt aus der mächtigen Zwiebel, die zuweilen über 2½ kg wiegt und deren oberer Teil über dem Erdboden erscheint, vor den Blättern einen bis 1,5 m hohen, mit einer halb so langen Blütentraube abschließenden Schaft. Die weißen Perigonblätter haben einen grünen Kiel, die Blüten stehen in der Achsel lanzettlicher Deckblätter, die auf dem Rücken einen spornartigen Höcker haben. Die Blätter sind lanzettlich, zugespitzt, fast armlang, fleischig, bläulich grün.

Die Pflanze ist einheimisch durch den größten Teil des Mittelmeergebietes und steigt auf Sizilien bis zu einer Höhe von 1000 m.

Beschreibung. Wie erwähnt, wird die Zwiebel bis zu 2½ kg schwer und erreicht bis 30 cm im Durchmesser. Ihre Gestalt ist dick-birnförmig. Sie besteht, wie alle Zwiebeln, aus zahlreichen Zwiebelschalen, d. h. fleischig verdickten, zur Aufspeicherung von Reservestoffen dienenden Niederblättern, die dichtgedrängt auf einem verkürzten, bewurzelten Achsengebilde, dem Zwiebelkuchen, angeordnet sind. Die äußeren Blätter der Zwiebel sind trockenhäutig, die inneren fleischig und saftig; die letzteren umschließen zur Zeit der Einsammlung (nach dem Verblühen) die neue Blütenstandsknospe. Man unterscheidet im Handel eine rötliche Sorte von Algier, Kalabrien und Sizilien und eine weiße aus Griechenland und Malta. Letztere ist in Deutschland zur Verwendung vorgeschrieben.

Die Zwiebelschalen bestehen zwischen den beiderseitigen, spärlich Spaltöffnungen führenden, von vielseitigen Zellen gebildeten Epidermen aus ziemlich großzelligem Parenchym, das von schwachen, gleichlaufenden, kollateralen Gefäßbündeln durchzogen ist. Die Zellen des Parenchyms enthalten meist Schleim, oder, bei der roten Varietät, rötlichen Farbstoff, der dem Anthocyan nahe steht. Eine Anzahl von Parenchymzellen zeichnet sich durch sehr erhebliche Größe aus, sie enthalten Bündel von Raphiden (nadelförmigen Kristallen) aus Kalkoxalat, die von einer Schleimhülle umgeben sind (Fig. 62). Diese Raphiden haben oft eine Länge von 1000 μ und eine Dicke von 20 μ . Neben diesen großen Raphidenzellen finden sich auch solche, besonders gegen die äußere Epidermis hin, die von den übrigen Parenchymzellen an Größe kaum verschieden sind. Das Gewebe ist im allgemeinen stärkefrei, doch findet man manchmal in der Nähe der Gefäßbündel spärlich feinkörnige Stärke, die als transitorische Stärke zu bezeichnen ist. Die Leitbündel enthalten hauptsächlich Spiralgefäße.

Bei einem mikroskopischen Nachweis der Meerzwiebel in einem Gemenge ist in erster Linie auf das Nebeneinandervorkommen großer, dicker, und kleiner, dünner Raphiden zu achten. Oft finden sich im feinsten Pulver die Raphidenbündel der kleineren Zellen mit ihrem

Schleimmantel unverletzt. Demnächst ist der Nachweis des Schleimes der gewöhnlichen Parenchymzellen, der sich mit Kongorot in wässriger Lösung orange, mit Hansteins Anilngemisch violett färbt, von Interesse und, wenn die rote Varietät der Zwiebel vorliegt, der Nachweis der Farbstoffzellen, deren Inhalt mit neutralem Eisenchlorid meist schwarzgrün und mit Kalilauge erst blau, dann grün, endlich gelb wird. (Vgl. Hartwich, Arch. d. Ph. 1889.) Die Prüfung ist zunächst in konzentriertem Glycerin vorzunehmen, da im Wasser der Schleim verquillt. Von Wichtigkeit ist, daß Stärke in der Meerzwiebel fast vollständig oder vollständig fehlt und daß auch keine mechanischen Elemente (Fasern und Steinzellen) vorkommen.

Gewinnung. Im Sommer, nachdem die Pflanze verblüht ist, entfernt man von der Zwiebel die äußeren, trockenen Schalen und schneidet die nun folgenden in kurze Riemen, die man an der Sonne trocknet. Die allerinnersten sind schleimig-weich und deshalb unbrauchbar. 6 T. frische Zwiebelschalen geben 1 T. trockene. Neuerdings gelangt auch die ganze Zwiebel, zur

Herstellung von Gift für Ratten und Mäuse, in den Handel. Man setzt sie in feuchten Sand, wo sie sich eine Zeitlang hält, ohne zu faulen.

Bestandteile. E. Merck (Pharm. Zeitung 1879) hat aus der Meerzwiebel drei nicht völlig reine Körper isoliert:

1. **Scillipikrin**, ein gelblich-weißes, amorphes, hygroskopisches Pulver, leicht löslich in Wasser, von bitterem Geschmack; sehr harntreibend, nur schwaches Herzgift.

2. **Scillitoxin**, amorph, zimtbraun, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser, mit konzentrierter Schwefelsäure rot, dann braun, mit Salpetersäure schwach rot, dann orange gelb bis grün. Das wirksame Prinzip, ein starkes Herzgift.

3. **Scillin**, hellgelb, kristallinisch, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und kochendem Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure rotbraun, mit Salpetersäure gelb, beim Erhitzen dunkelgrün. Ein scharf reizender Stoff, aber kein Herzgift. (Damit nicht zu verwechseln ist das von Riche und Rémont (1880) dargestellte Scillin, das vielleicht mit Schmiedeberts Sinistrin identisch ist.)

E. v. Jarmenstedt (1879) hat aus der Meerzwiebel ein stickstofffreies Glykosid isoliert, das er **Scillain** nennt. Es bildet einen leichten, lockeren, farblosen bis gelblichen Körper, der mit verdünnter Salzsäure Glykose und ein Harz liefert und sich in konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe löst.

O. Schmiedeberg (1879) hat in reichlicher Menge ein dem Achroodextrin sehr ähnliches Kohlehydrat nachgewiesen, das **Sinistrin** $C_6H_{10}O_5$. Es ist farblos, amorph, löslich in Wasser, hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung. Spezifisches Drehungsvermögen $(\alpha)_D = -41,4^\circ$. Verdünnte Schwefelsäure wandelt es beim Erwärmen in ein Gemenge von Lävulose und optisch inaktivem Zucker um.

Ferner enthält die Meerzwiebel ein schwach gefärbtes, flüssiges, übelriechendes Öl. Die Menge des Kalkoxalats beträgt 3 Prozent der bei 100° getrockneten Ware. Asche 4–5 Prozent.

Aufbewahrung. Die zur pharmazeutischen Verwendung gelangenden getrockneten Streifen der Meerzwiebel sind außerordentlich hygroskopisch und verderben im feuchten Zustande leicht. Man hat deshalb die Ware nach dem Einkauf über gebranntem Kalk gut nachzutrocknen. — Um sie zu pulvern, werden die Streifen bei 40°–50° besonders gut ausgetrocknet und bei trockner Witterung in ein feines Pulver verwandelt, das man sofort in trockne Flaschen bringt, die man sorgfältig verschließt.

Prüfung. Dünnhäutige, braune Zwiebelschuppen, die der Ware zuweilen beigemischt sind, ebenso wie durch Feuchtigkeit schimmelig gewordene sind auszulesen und zu verwerfen. —

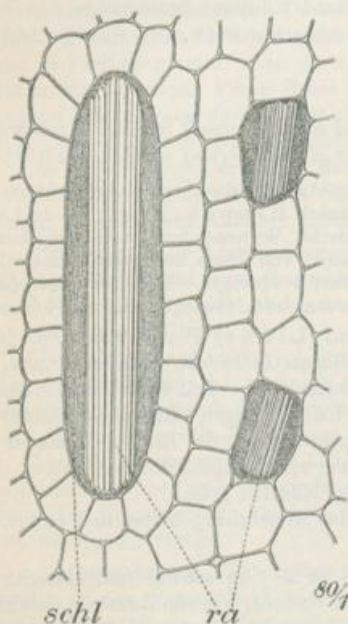


Fig. 62.

Bulbus Scillae. Parenchym der Zwiebelschuppen mit größeren und kleineren Raphidenbündeln *ra* in einzelnen mit Schleim *schl* erfüllten Zellen. Vergr. 80/1. (Gül.)

Das käufliche Pulver soll mit Weizenmehl verfälscht werden und ist daher mikroskopisch zu untersuchen.

Die bei den Gärtnern käuflichen sog. „Meerzwiebeln“, deren Blätter das Publikum gern als Hausmittel bei Brandschäden benutzt, sind allermeist die Zwiebeln von *Ornithogalum*-Arten, wie *O. caudatum* Jacquin, aber auch von *Urginea altissima* Baker u. a. Neuerdings ist auch als Meerzwiebel die Zwiebel der am Kap heimischen, aber vielfach kultivierten *Eucomis punctata* (Thunb.) L'Hérit. vorgekommen.

Anwendung. Über die Anwendung der *Bulbus Scillae* siehe bei *Acetum Scillae*.

Calcaria chlorata. — Chlorkalk.

Syn.: *Calx chlorata*. *Calcium hypochlorosum*. *Calcaria oxymuriatica*.

Gehalt mindestens 25 Prozent wirksames Chlor (Cl, Atom-Gew. 35,46).

Weißes oder weißliches Pulver von eigenartigem Geruche. Chlorkalk ist in Wasser nur teilweise löslich. Die wässrige Lösung bläut zunächst Lackmuspapier und bleicht es dann. Bei längerem Stehen an der Luft wird Chlorkalk feucht und verliert allmählich das wirksame Chlor. Durch Wärme und Licht wird seine Zersetzung begünstigt.

Chlorkalk gibt mit Essigsäure unter reichlicher Chlorentwicklung eine Lösung, in der nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtrieren Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag erzeugt.

Gehaltsbestimmung. 5 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und mit Wasser in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt gespült. 50 ccm der auf 500 ccm verdünnten und gut durchgeschüttelten trüben Flüssigkeit (= 0,5 g Chlorkalk) werden mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 35,2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung erforderlich sein, was einem Mindestgehalte von 25 Prozent wirksamem Chlor entspricht (1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthioisulfatlösung = 0,003546 g wirksames Chlor, Stärkelösung als Indikator).

Wässrige Lösungen von Chlorkalk sind jedesmal frisch zu bereiten und filtriert abzugeben.

Chlorkalk ist kühl und trocken aufzubewahren.

Die Gehaltsbestimmung wurde geändert. Die Vorschriften über die Abgabe der wässrigen Lösung und der Aufbewahrung wurden erweitert.

Geschichtliches. Daß Chlor bleichende Eigenschaften besitzt, wurde 1774 von Scheele angegeben. Im Jahre 1798 brachte Tennant ein flüssiges Bleichpräparat in den Handel, das er durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch erzeugte. 1799 führte der nämliche Fabrikant das heute „Chlorkalk“ genannte Produkt unter dem Namen „Tennants trockenes Bleichpulver“ ein.

Darstellung. Dieselbe erfolgt fabrikmäßig in größtem Maßstabe durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf Calciumhydroxyd: Das dazu nötige Chlor gewinnt man in der Technik entweder aus Salzsäure oder bei der Elektrolyse von Alkalichloriden.

1. Das **Weldon-Verfahren.** Aus Braunstein und Salzsäure wird Chlor entwickelt (der chemische Vorgang ist bei *Aqua chlorata* erläutert). Das Wichtigste an diesem Prozeß ist die Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds. Aus den abfallenden Manganchlorürlösungen wird mit Kalkmilch Manganoxydulhydrat $Mn(OH)_2$ gefällt, das mit Luft zu Superoxydhydrat $Mn(OH)_4$ oxydiert wird. Dieses bildet mit Kalk eine salzartige Verbindung, „manganigsauren Kalk“, der als „Weldonschlamm“, an Stelle von Braunstein wieder in den Betrieb eingeführt wird. Das Weldon-Verfahren ist heute unwirtschaftlich geworden.

2. Das **Deacon-Verfahren.** Man leitet ein Gemenge von Salzsäuregas und Luft über glühende poröse Ziegelsteine, die mit Kupferchlorid als Kontaksubstanz getränkt sind, $2HCl + O = H_2O + Cl_2$. Das gewonnene Chlor ist stark verdünnt und zur Chlorkalkdarstellung nur in Hasenclevers Zylinderapparaten zu gebrauchen.

3. **Elektrolytisches Chlor.** Seit 15 Jahren gewinnt man Chlor durch Elektrolyse von Chlorkalium und Chlornatrium. Dabei entwickelt sich Chlor an der Anode, das Kalium- und Natrium-Ion wird in Ätzalkali, seltener in Soda oder Pottasche übergeführt.

Unter Anwendung des auf die eine oder andere Weise gewonnenen Chlors wird der Chlorkalk nunmehr wie folgt dargestellt: