

Die Werthbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des deutschen Arzneibuches IV.

Von Dr. Karl Dieterich-Helfenberg.

Als vom Jahre 1890 ab eben die neuere Chemie der Harze aus dem bisherigen Dunkel in ein helleres Dasein einzutreten begann, berichtete ich (Berichte der Deutschen pharmac. Gesellschaft 1896 Heft 5) über die Nutzenanwendung dieser Errungenschaften auf die Werthbestimmung der Harze, ohne allerdings zu hoffen, dass bereits die nächste Ausgabe des Arzneibuches von der von mir seit Jahren mit aller Energie befürworteten „quantitativen“ Prüfung der Harzkörper würde Gebrauch machen. Mit um so grösserer Freude ist es zu begrüßen, dass dieses Arzneibuch IV auf Befürwortung des betreffenden Referenten der Commission, der sich, wenn ich mich in der Person nicht irre, selbst erfolgreich mit der Werthbestimmung der Harzkörper beschäftigt hat und dessen Arbeiten in meiner „Analyse der Harze“ (Julius Springer, Berlin 1900) einen breiten Raum einnehmen, die quantitative Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl aufgenommen hat. Unwillkürlich ist dieser Fortschritt, diese Anerkennung und Würdigung moderner Arbeiten auf dem Gebiete der Harzanalyse ebenso bemerkenswerth, als die werthvollen Fortschritte in der Harzchemie. Gleichzeitig drängt sich aber auch die Frage auf: Sind die neueren Errungenschaften der Harzchemie auf die Analyse und Werthbestimmung von Einfluss oder von bemerkenswerthem Nutzen gewesen? Als ich i. J. 1896 über dasselbe Thema in Berlin in der Maisitzung der „Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft“ sprach, knüpfte ich an die nähere Kenntniss der Harzbestandtheile auch für die Harzanalyse grosse Hoffnungen, und auch die Ansicht hervorragender Harzforscher ist wohl die, dass man als Grundlage der Analyse die rein chemische Kenntniss der Harzbestandtheile fordert und möglichst nur auf diese eine gesunde Werthbestimmung aufzubauen sucht. Diese Ansicht ist bestechend und vom theoretischen Standpunkt nicht nur zu vertheidigen, sondern auch insofern von weitgehender Bedeutung, als dann die heutigen Erfolge der Harzanalyse sozusagen erst eine Folge der chemischen Kenntniss der Harzkörper sein würden. In praxi — und das sollen diese Ausführungen erläutern — liegen aber die Verhältnisse eigentlich gerade umgekehrt! Vor Allem, möchte ich sagen, sind die Einflüsse der Harzchemie und ihre Nutzenanwendung

für technische Untersuchungsmethoden sehr gering gewesen und die experimentellen und auf empirischem Wege, also auf dem Wege der Erfahrung gesammelten analytischen Daten einerseits völlig unabhängig von der Harzchemie geblieben, andererseits haben sich hervorragende Verbesserungen oder praktische Nutzenanwendungen der neuen Chemie auf die Harzanalyse — wie ich selbst früher hoffte — nur in sehr geringem Maasse gegeben; ja ich gehe sogar so weit, dass ich obigen Ausspruch, erst die Chemie und genaue Kenntniss der Harzkörper ermögliche eine rationelle Werthbestimmung, nicht nur nach dem heutigen Stand in praxi für anfechtbar halte, sondern sogar der Ansicht bin, dass sich diese Verhältnisse gerade entgegengesetzt entwickelt haben. So richtig es ist, dass wir viele Zahlen, die wir bei den Harzen als durch die Praxis gewonnen, rein chemisch nicht erklären können, oder aber, dass wir z. B. oft verschiedene Werthe — ich habe hierauf in meiner Analyse der Harze ausdrücklich hingewiesen — als Esterzahlen oder Verseifungszahlen bezeichnen, ohne dass dieselben solche in rein chemischem Sinne darstellen oder die richtige Menge verseifbarer Bestandtheile documentiren, so sind doch auch diese Werthe und solche von bisher rein chemisch noch nicht untersuchten Harzen für die Praxis von hohem Werth. Erstens kann die Technik, wie bekannt, nicht mit der Werthbestimmung und mit dem Streben, ihre im Grossen bezogenen Producte zu prüfen — so gut sie eben kann —, erst warten, bis die Chemie in ihrem Gang so weit gekommen ist, zweitens sind die empirisch und experimentell gewonnenen analytischen Zahlen, sei es von chemisch untersuchten, sei es noch nicht untersuchten Harzen deshalb von grossem Werth, weil sie den Durchschnitt oder Grenzzahlen, überhaupt ein Bild der Handelswaare geben, und nicht, wie dies z. B. bei den neueren Arbeiten der Chemie der Fall, ein einzelnes Product charakterisiren, welches bei der wechselnden Zusammensetzung auch ganz reiner Handelswaare nie ein Urtheil über die „Handelswaare selbst“ gestatten kann. Beispielsweise ist bei den Untersuchungen von Copal, Dammar, Sandarak etc. nur eine einzige Sorte genau in die chemischen Bestandtheile zerlegt worden, welche sogar auf Milligramme stimmend auf 100 berechnet angegeben werden! Dass gerade das betreffende Handelsproduct so zusammengesetzt war, ist gewiss richtig, ein Bild über die allgemeine Zusammensetzung der Dammar-Handelssorten — ich setze hier nur reine Sorten voraus — ist damit nicht ge-

geben, und die procentuale Angabe der Dammarbestandtheile keinesfalls der Wirklichkeit entsprechend, sondern direct dazu angethan, falsche Vorstellungen von der Zusammensetzung der betreffenden Harze zu erwecken. Auch aus diesem Grunde ist die chemische Kenntniss eines „einzelnen“ Harzes für die Werthbestimmung der Handelswaare und Handelssorte — also für die Praxis, welche mit der Handelswaare und Handelssorten zu rechnen hat — von nur geringer Bedeutung. Wir sind somit bei der Prüfung nach wie vor angewiesen, unter möglichster Heranziehung echter authentischer, vom Stammbaum direct entnommener Proben und durch Untersuchung der zahlreichen Handelssorten uns so gut wie möglich ein Bild von der Zusammensetzung derselben durch Bestimmung der bekannten analytischen Daten zu machen und unsere Erfahrungen dazu zu benutzen, um uns vor größeren Verfälschungen und Verwechslungen zu schützen. Gerade von der Kenntniss der Handelssorten, von den erfahrungsgemäss durch die Empirik in der Analyse gewonnenen Eigenschaften und Daten wird die reine Chemie der Harze vorläufig noch mehr lernen und profitieren können, als umgekehrt. Erst wenn die reine Chemie der Harze noch einige Jahrzehnte weiter sein wird, wenn sie die genaue Zusammensetzung und die Grenzen der Schwankungen in den Handelsproducten, wenn sie endlich Bestimmungsmethoden für die Isolirung der von ihr gefundenen Bestandtheile gelehrt haben wird, erst dann wird die Analyse den wirklichen Nutzen von der reinen Chemie haben. Gerade die Kenntniss der Handelssorten, die ihnen zukommenden Schwankungen, die durch langjährige Erfahrung gesammelten analytischen Werthe, nicht die chemische Zusammensetzung der Einzelharze, hat bereits jetzt die Aufnahme von Methoden und Grenzwerten in das neue Arzneibuch ermöglicht. Sei es mir, bevor ich auf diese Arzneibuchprüfungen selbst eingehe, noch gestattet, einige Beispiele anzuführen, welche zeigen, dass die Errungenschaften der Harzchemie — so werthvoll sie theoretisch sind — für die Praxis, speciell die Werthbestimmung der Harzkörper von noch untergeordneter Bedeutung bisher waren und wohl vorläufig noch bleiben werden. Ich greife gerade technisch wichtige Harze heraus, wie Copal, Dammar, Sandarak, Colophonium, Perubalsam. Wir wissen heute, dass der Copal, speciell der Zansibar-, zwei Säuren und ein Resen enthält. Diese Erkenntniss, weiterhin die nunmehr festgestellten

Eigenschaften dieser Körper, die daraus gewonnenen Derivate, die Reductions- und Oxydationsproducte sind sehr interessant, für die praktische Werthbestimmung sind sie aber vorläufig ohne Bedeutung, denn wir sind noch nicht einmal in der Lage, zu sagen, ob gerade die Resene — wie sich vermuthen lässt — den Werth des theueren Zansibar-Copal bedingen, oder die Iso- oder die Trochylolsäure; worauf ist also Werth zu legen?? Darauf bleibt uns auch die genaue Kenntniss der genannten Bestandtheile des Zansibar-Copals die Antwort schuldig. Ich glaube, nachdem ich seit Jahresfrist an gegen 70 Copalsorten sehr zeitraubende und durchaus noch nicht abgeschlossene Resenbestimmungen vorgenommen habe, dass diese wohl auf die Haltbarkeit der Lacke von Einfluss sind, dass sie aber und ihre Menge nicht etwa von grundlegender Bedeutung für die Werthmessung zu sein scheinen; werden doch bei der technischen Destillation und Schmelzung diese Resene zum Theil zerstört, zum Theil verändert; trotzdem sind, wie bekannt, diese geschmolzenen Copale technisch noch wichtiger als die völlig untraktablen Naturproducte. Die aus der Analyse und zwar schon vor der Ausführung der genauen chemischen Untersuchung durch erstere bekannt gewordenen Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkte etc. sind vorläufig für die Werthschätzung der Copale weit mehr brauchbar, als die Kenntniss der neuen Harzsäuren etc. Selbst jene von mir schon 1897 beobachteten Differenzen bei der Säurezahlbestimmung zwischen directer und Rücktitration — dieselben habe ich bei Dammar, Sandarak, Colophonium und vielen anderen Harzen ebenfalls beobachtet — sind trotz der chemischen Kenntniss dieser Harzproducte bisher in durchaus keiner befriedigenden Weise zu erklären gewesen. Wir stehen also bei Copal und in gleicher Weise bei Dammar, Sandarak auf derselben Stufe. Gerade von der Kenntniss der Moleculargrößen der Harzsäuren sollte man für die richtige Erkenntniss und Beurtheilung der empirisch gewonnenen, analytischen Zahlen Vortheil erwarten. Leider kommt man aber auch hier in praxi nicht weit, sondern zu sehr merkwürdigen Widersprüchen, die sich wieder z. B. am Copal und Dammar einerseits, am Colophonium andererseits schön ad oculos demonstrieren lassen. Berechnet man bei ersteren unter Zugrundlegung der bisher gefundenen procentualen Verhältnisse die Säurezahlen, so kommt man zu „berechneten“ Werthen, die in durchaus keiner vollständigen Übereinstimmung mit den bisher in praxi „gefundenen“ stehen. Es ist hierbei

gleichgültig, ob man die direct titrirten niedrigen, oder die rücktitrirten höheren Werthe zu Grunde legt. Unsere Kenntniss dieser Harzsäuren, speciell ihr Verhalten gegen Kali, wenn sie als Gemische vorhanden sind, ist also noch viel zu lückenhaft, um hier eine praktische Anwendung zu gestatten. Wer möchte ausserdem bestreiten, ob nicht — und hierauf deuten die Differenzen bei den directen und indirecten Säurezahlbestimmungen hin — eine Säure eher an das Kali gebunden wird, als die andere, und dann die letztere vielleicht wieder auf die gebildeten Salze der ersteren rückzersetzend wirkt? Erst, wenn wie bei der Rücktitration, die Lauge längere Zeit zur Einwirkung hat, bilden sich die neutralen Salze beider Säuren nebeneinander. Die jetzt geltende Meinung von der Bildung basischer Salze und die Erklärung der Säurezahldifferenzen hieraus will mir nur dort einleuchten, wo nur eine einzige Harzsäure vorhanden ist. Dass auch die „berechneten“ Säurezahlen ziemlich gut mit den in praxi „gefundenen“ stimmen können, trotzdem die „berechneten“ sogar auf Grund falscher Harzbestandtheile berechnet sind, zeigt uns, um ein gegentheiliges Beispiel anzuführen, das Colophonium. Die hier durch Rücktitration erhaltenen Säurezahlen stimmen ziemlich mit den Zahlen überein, welche sich unter der Voraussetzung, dass das Anhydrid der Abietinsäure der Hauptbestandtheil des Colophoniums sei, berechnen lassen. Nun ist aber, wie neuere Arbeiten gezeigt haben, dieses Abietinsäureanhydrid nicht der Hauptbestandtheil des Colophoniums, sondern neue Harzsäuren! Und doch stimmen hier die berechneten und gefundenen Zahlen relativ gut überein! Die in dieser Zeitschrift stattgehabte Discussion über Colophonium hat also sozusagen um des Kaisers Bart stattgefunden, und wenn auch das neue Arzneibuch IV meine Rücktitrationmethode acceptirt hat, und nach mir mehrere Autoren das Colophonium als esterfrei bestätigt haben, und somit mein Kampf gegen die Esterzahlen berechtigt war, so dürften sich doch vorläufig die in praxi erhaltenen Säurezahlen nach meiner Methode nur in praxi, nicht rein wissenschaftlich aufrecht erhalten lassen.

Im Anschluss hieran noch einige Worte über Perubalsam, für den das neue Arzneibuch auch die quantitative Prüfung aufgenommen hat.

Bei diesem Balsam, der im Handel nicht stets von tadelloser Reinheit ist, hat die Aufnahme einer quantitativen Prüfungsmethode nicht die Kenntniss der chemischen Bestand-

theile, sondern erst die analytische Untersuchung authentisch echter Balsame aus Honduras und San Salvador — wo sie direct vom Stammbaum entnommen waren — ermöglicht. Die Grenzwerte und die Prüfungsvorschrift im Arzneibuch hat also auch hier die Analyse und nicht die reine Chemie zur Grundlage.

Eine allerdings sehr wichtige analytische Frage, und ich glaube, es ist dies die einzige Nutzanwendung der neueren Chemie, lässt sich auf Grund der neueren Chemie entscheiden; nämlich, ob wir von Säurezahl, ob von Äther-, von Ester- oder Verseifungszahlen sprechen dürfen. Nachdem wir wissen, dass Dammar, Copal, Colophonium, Sandarak keine esterartigen Bestandtheile aufweisen, sind die analytischen Werthe, welche durch die gewöhnlichen Methoden der Verseifung bestimmt sind, nicht eigentliche Verseifungs- oder Esterzahlen, sondern nur Rücktitrationssäurezahlen, Zahlen, welche die längere, intensivere Einwirkung von Kali documentiren, aber rein wissenschaftlich noch nicht sicher erklärbar sind. Wir können also die hier direct titrirten Säurezahlen nur als solche, die Verseifungszahlen in solchen Fällen nur als Säurezahlen indirect = d. Rücktitration (S. z. ind.) und nicht als Ester- oder Verseifungszahlen bezeichnen.

Gerade die neueren Arbeiten über verschiedene Pinus- und Larix-Terpentine haben dies besonders vor Augen geführt.

Das Résumé dieser meiner Betrachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die grossen Hoffnungen, welche ich selbst vor Jahren auf die neuere Chemie der Harze zu Gunsten der Harzanalyse setzte, sich bis heute vorläufig nur zum geringen Theil erfüllt haben. Ohne den hohen Werth der rein chemischen Forschung irgendwie zu verkennen, glaube ich aber doch, dass die reine Chemie einerseits und ihr gegenüber die Analyse-Werthbestimmung andererseits jede für sich so verschiedene Zwecke verfolgt, so ganz abweichenden Zielen zustrebt, dass sich vorläufig noch die in der Technik fussende Werthbestimmung ebenso ihren eigenen experimentellen empirischen Weg wird suchen müssen, wie die für die Praxis vorläufig noch längst nicht verwertbare reine Chemie der Harze. Gewiss werden wir noch Jahrzehnte brauchen, bis wir nur einigermaassen wissen, nicht wie die Harzkörper beschaffen sind, sondern welches gerade für die Technik die werthvollen Stoffe sind, die in ihnen ent-

halten sind. Dies wird aber eine Aufgabe sein, welche mehr der Praxis und täglichen Erfahrung, als der rein theoretischen Forschung vorbehalten bleiben wird. Sind wir aber erst einmal so weit, so darf man wohl sagen, dass es dann unter Benutzung der Errungenschaften der reinen Chemie unter Hinzuziehung der Kenntnisse über die chemischen Einzelbestandtheile der Harze nicht allzuschwer sein wird, rationelle Werthbestimmungen auszuarbeiten. Möge also sowohl die Chemie, wie Analyse-Werthbestimmung der Harze jedes seinen beschrittenen fruchtbaren Weg nebeneinander weiterschreiten!

Die grösste Errungenschaft der modernen Harzanalyse — gänzlich unabhängig von der Harzchemie — ist, wie schon Eingangs erwähnt, die Aufnahme der jetzt gebräuchlichen quantitativen Bestimmungsmethoden der Harze in das Arzneibuch. Ebenso wie bei den Fetten und Ölen Säurezahlen, Jodzahlen, so werden jetzt bei den Harzen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen verlangt, deren Grenzwerte das Résumé jahrelanger Prüfungen und Erfahrungen der praktischen Harzanalyse sind.

So sehr es mir nun als eine dankbare Aufgabe erscheint, die neuen Vorschriften des Arzneibuches an dieser Stelle, wie schon früher (Pharm. Centralhalle 1898, No. 19, 20, 21) einer Besprechung zu unterziehen und das umsomehr, als der internationale Congress für angew. Chemie in Wien 1899 auf mein Referat hin die Nothwendigkeit für quantitative Prüfungsmethoden der Balsame, Harze und Gummiharze festgelegt hat, so sehr kann ich mich auf ein allgemeines Urtheil beschränken, da ja zu gleicher Zeit schon von Herrn Prof. Hartwich in Zürich eine sehr genaue und sachgemässe Besprechung auch der Harzproducte des D. A. IV in der Apotheker-Zeitung erfolgt. Ich kann mich auch im Speciellen den Ausführungen des genannten Herrn anschliessen, und möchte umsomehr auf eine specielle Besprechung verzichten, als ja die Methoden des Arzneibuches sich zum Theil an meine eigenen Zahlen und Methoden, wie dies schon von Hartwich unter Heranziehung meines Buches „Analyse der Harze“ ausführlich erörtert worden ist, anlehnt. Im Allgemeinen darf das Urtheil dahin zusammen-

gefasst werden, dass die Prüfung der Harze im neuen Arzneibuch nicht nur durch die Aufnahme der quantitativen Methoden, sondern auch durch Festsetzung gewisser Grenzwerte einen entschieden grossen Fortschritt gegen früher bedeutet. Das Einzige, was mir der Verbesserung werth erschien, ist die Art und Weise, wie beispielsweise bei dem Copaiva- und Tolubalsam die Säure- und Verseifungszahlen bestimmt werden. Man darf keinesfalls, wie es im Arzneibuch geschieht, nach der Neutralisation = Bestimmung der Säurezahl, nun noch eine weitere Menge Alkali hinzufügen und so verseifen, sondern muss Säurezahlbestimmung und Verseifungszahlbestimmung in 2 getrennten Versuchen, wie ich dies ausdrücklich befürwortet habe, ausführen. Die Bestimmung der Säurezahl beim Copaiva- und Tolubalsam ist durch den sehr ungenauen Umschlag schon so unsicher, dass man schon auf eine ungenaue Säurezahl resp. eine durchaus nicht genaue neutrale Flüssigkeit einen zweiten Fehler aufbaut und die so erhaltene zweite Zahl noch unsicherer gestaltet, als die zuerst erhaltene.

Es ist dies also in principieller Beziehung ein entschiedener Missstand, der der Abhülfe bedarf. Dass man auch die Gummiharze jetzt, wie ich vorgeschrieben habe, nicht in der Wärme trocknet und pulvert, sondern in der Kälte, ist auch als ein entschiedener Fortschritt in principieller Beziehung zu bezeichnen.

Es ist bereits von anderer Seite hervorgehoben worden, dass die Anforderungen zum Theil strenger geworden sind, wie früher. Ich halte dies für durchaus keinen Fehler, denn mit dem Moment, wo die Anforderungen strenger werden, werden sich allerdings Stimmen dagegen erheben, es wird aber nur kurze Zeit dauern, um auch die Handelsproducte den strengeren Anforderungen anzupassen und eine mustergültige Waare zu schaffen. Alles in Allem ist unser neues Arzneibuch nicht nur ein Arzneibuch im wahren Sinne geworden, sondern ein wissenschaftliches Werk, auf das jeder Deutsche mit Stolz blicken kann, und welches auch die selbständigen und unabhängigen neueren Forschungen der Harzanalyse durch die entsprechende Aufnahme von Methoden und Grenzwerten „quantitativ“ gewürdigt hat.