Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

46. Ueber Oberflächenspannung und Prüfung von Arzneimitteln I.

Von P. W. Danckwortt.

(Eingegangen den 12. IX. 1914.)

In den letzten Jahren hat J. Traube eine Reihe von Arbeiten über Oberflächenspannung veröffentlicht, die, wie mir scheint, erhebliches pharmazeutisches Interesse gewinnen können. Auf Grund dieser Arbeiten hat er dann weitgehende Theorien — man sagt wohl besser Hypothesen — aufgestellt, von denen besonders die „Theorie über die Wirkung von Giften und Arzneimitteln“ den Pharmazeuten etwas näher angeht. Da J. Traube in einem Vortrag vor der Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft selbst einen kurzen Ueberblick über seine Ansichten gegeben hat, so brauche ich nur auf diese den Lesern dieses Archivs leicht zugängliche Veröffentlichung¹⁾ zu verweisen.

Traube benutzte für seine Versuche besonders zwei Farbstoffe, einen sauren, das Wollviolett S und einen basischen Farbstoff, das Nachtblau. Die Oberflächenspannungen dieser Farbstofflösungen mißt er im sogenannten Stalagmometer durch die aus diesem unten zu beschreibenden Apparate austretende Tropfenzahl. Die Aenderung der Oberflächenspannung wird also nur durch die Aenderung der stalagmometrisch gemessenen Tropfenzahl bestimmt.

Setzt man zu der Lösung eines basischen Farbstoffes, des käuflichen Nachtblaus, ungiftige Salze wie Kochsalz, so tritt fast keine Aenderung ein. Setzt man aber Salze hinzu, die als Blutgifte bekannt sind, wie Jodkalium, Kaliumchlorat usw., so ändert sich die Oberflächenspannung der Farbstofflösung schon bei Zusatz von sehr geringen Mengen. Ebenso wirken Säuren, während die Salze giftiger Basen, insbesondere der Alkaloide, auf jenen Farbstoff

¹⁾ Ber. d. D. pharm. Ges. 21, 116 (1911). Eine zusammenfassende, für meine Studie als Grundlage dienende Arbeit, erschien unter dem Titel: „Ueber Oberflächenspannung und Flockung kolloider Systeme (Beitrag zur Theorie der Gifte, Arzneimittel und Farbstoffe)“, in den kolloid-chemischen Beiheften, Band III, Heft 7—9.

keine „Giftwirkung“ ausüben. Wählt man aber anstatt jenes basischen Farbstoffes einen geeigneten, saueren Farbstoff, wie Wollviolett, so kann man die Einwirkung von basischen Stoffen selbst in großer Verdünnung noch mit Sicherheit an der Aenderung der Oberflächenspannung, ausgedrückt in der Tropfenzahl, erkennen. Es sind also, um es anders auszudrücken, in erster Linie Kationen auf anionische Systeme und Anionen auf kationische Systeme wirksam. Und zwar ändert sich die Oberflächenspannung in verschieden starker Weise, so daß man von einer verschieden starken „Giftigkeit“ der betreffenden Stoffe gegenüber der Farbstofflösung reden kann. Andererseits scheint sich, wie T r a u b e sagt, die physikalische Wirkung der Stoffe auf kolloide Systeme im wesentlichen additiv aus zwei Konstanten zusammensetzen, deren eine von der Natur des Systems, die andere von der Natur des zugesetzten Stoffes abhängt.

Diese experimentell wohl begründeten Sätze genügen meines Erachtens, um sie zur Prüfung von Arzneimitteln nutzbar zu machen. (Auf die Theorien, die T r a u b e daran anknüpft, werde ich später zu sprechen kommen.) Wir besitzen eine große Anzahl minder stark wirkender, aber doch auch immer noch wichtiger Drogen, wie Baldrian, Rhabarber, Faulbaum und andere, bei denen eine Prüfung ihrer selbst oder der aus ihnen bereiteten galenischen Präparate ganz ausgeschlossen ist. Eine mikroskopische Prüfung der Drogen kann wohl Verfälschungen nachweisen, wie weit aber die wirksamen Inhaltsstoffe je nach Jahreszeit, Kultur usw. schwanken, darüber sagt sie natürlich nichts. Und daß die Bestimmung des Extraktgehaltes nur ein kümmerliches Hilfsmittel bei der Untersuchung der Drogen ist, darüber braucht wohl nicht weiter gesprochen zu werden. Immerhin kann die Menge des Extraktes zur Beurteilung herangezogen werden, wichtiger ist es aber die integrierenden Bestandteile des Extraktes resp. der Droge zu fassen, wenigstens einen oder mehrere, um daraus einen Schluß auf die Güte der Droge zu ziehen. Durch das Stalagmometer schien es mir möglich, aus der Extraktlösung gewisse Anionen kenntlich zu machen, die auf Nachtblau „giftig“ wirken mußten, und gewisse Kationen, die auf Wollviolett wirken mußten und zwar je nach dem Grade ihrer Farbstoffgiftigkeit. Endlich konnte die Oberflächenspannung wässriger Extraktauszüge gegenüber Wasser gemessen werden, wobei der Gehalt an stark kapillar aktiven Stoffen, wie Saponin und Baldriansäure, zum Ausdruck kommen mußte.

Diese Ueberlegungen konnten rein auf Grund der von T r a u b e erhaltenen experimentellen Daten angestellt werden. Ueber dieses

Tatsachenmaterial verliert sich aber Traube in das hypothetische Gebiet. Nach ihm lösen die meisten Heilmittel in erster Linie physikalische Wirkungen aus. Blut, Protoplasma und andere Flüssigkeiten sind ebenso wie die Farbstofflösungen kolloide Systeme und zwar Systeme, die gleichzeitig kationische wie anionische Stoffe enthalten. Je mehr ein Stoff die physikalischen Eigenschaften eines solchen kolloiden Systems ändert, um so giftiger ist derselbe für das System. Im großen und ganzen sollen diese Veränderungen parallel gehen, so daß meist ein Farbstoffgift auch ein Blut- oder Bakteriengift ist. Wenn dieser Satz allgemeine Gültigkeit hätte, dann könnte er, wie ich schon sagte, erhebliches pharmazeutisches Interesse gewinnen. Denn wenn durch stalagmometrische Messungen wirklich die Gesamtgiftwirkung eines Stoffes bestimmt werden könnte, so würden wir viele Arzneimittel auf ihre Güte prüfen können, bei denen uns das heute versagt ist. Man nimmt heute an, daß die Opiumpräparate nicht allein gemäß ihres Gehaltes an Morphin, den allein die Arzneibücher bestimmen lassen, wirken, sondern daß auch die sogenannten Nebenalkaloide und vielleicht auch Säuren, die zum Beispiel bei der Einwirkung auf Nachtblaulösung sich kenntlich machen, für die Wirkung mitsprechen. Für die wichtige Gruppe der saponinhaltigen Drogen, besonders für Digitalis und Strophantus, gibt es keine chemische Untersuchungsmethode und noch weniger für die schon erwähnten minder stark wirkenden Drogen und ihre daraus dargestellten Präparate. Schließlich könnte die neue Methode, wie Traube sagt, „namentlich auch in Hinsicht auf die Konzentrationsbestimmungen gemischter Arzneimittel wichtige Dienste leisten, so daß der Haupteinwand, den man gegen derartige Arzneien mit schwankendem Gehalt an wirksamem Agens erheben kann, die Unsicherheit der Gehaltsbestimmung, wenigstens in manchen Fällen in Wegfall kommt“.

Als ich begann, stalagmometrische Messungen zur Prüfung der Arzneimittel anzuwenden, war ich mir von vornherein darüber klar, daß eine solche Verallgemeinerung der Traube'schen Ideen nicht angängig wäre. Dazu führt er selbst zu viel Ausnahmen an. Es kam mir also zuerst darauf an nachzuweisen, ob die physikalische Methode überhaupt irgend einen Wert für den gedachten Zweck hätte, und welche Einzelfälle vielleicht dabei in Betracht kämen.

Was die technische Ausführung der Versuche betrifft, so bestimmt man mittels des Stalagmometers¹⁾ die Oberflächen-

¹⁾ Stalagmometer nebst Gebrauchsanweisung liefert C. Gerhardt in Bonn.

spannung einer Flüssigkeit aus der Zahl der Tropfen, die sich beim Abtropfen eines durch zwei durchgehende Marken abgegrenzten kugelförmigen Volumens von einer kreisrunden Abtropffläche von bestimmten Dimensionen loslösen. Man bestimmt also nicht die Tropfenvolumina zweier Flüssigkeiten, die sich bekanntlich direkt wie die Steighöhen im kapillaren Rohre verhalten, sondern die reziproke Größe, d. i. die Anzahl der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Tropfen, erstens für die zu untersuchende Flüssigkeit und zweitens für Wasser resp. die Stamm-Farbstofflösung.

Wenn diese Untersuchungen für die Praxis nutzbar gemacht werden sollen, so müßte eigentlich verlangt werden, daß die Werte, die man zu verschiedenen Zeiten mit derselben Lösung erhält, konstant bleiben. Das trifft für reines Wasser zu, d. h. man erhält aus demselben Stalagmometer immer dieselbe Tropfenzahl. Es trifft aber nicht zu bei den Farbstofflösungen. Die Farbstofflösungen sind kolloide Systeme und durch die Arbeiten von W. B i l t z wissen wir, daß solche kolloide Lösungen mannigfachen Aenderungen unterworfen sind. Die Lösungen „altern“, und deshalb ändert sich auch die absolute Anzahl der Tropfen, die aus dem Stalagmometer austreten. Nach T r a u b e sollen diese Aenderungen an verschiedenen Tagen selten mehr als ± 1 Tropfen betragen; sieht man aber seine Arbeit durch, so findet man Aenderungen von 2,4 Tropfen. Der hierdurch bedingte Fehler fällt aber aus der Rechnung heraus, wenn man von der absoluten Tropfenanzahl der Farbstofflösung absieht und nur die Ab- oder Zunahme der Tropfenanzahl bei Zusatz z. B. von Chinatinktur berücksichtigt. Ich habe meine Messungen angestellt mit Farbstofflösungen, die frisch bereitete waren und mit solchen, die über ein halbes Jahr gestanden hatten. Die Aenderungen, die 1, 2 usw. Tropfen Chinatinktur bei diesen beiden Wollviolettlösungen hervorriefen, waren konstant. Wurden die Werte in ein Koordinatensystem eingetragen, so erhielt man für dieselbe Chinatinktur immer dieselbe Kurve, unabhängig von der absoluten Tropfenanzahl der verschiedenen Wollviolettlösungen.

In die Messungen kann sich aber ein anderer Fehler einschleichen, falls zwei verschiedene Beobachter die Versuche ausführen. Um zu 10 cem der Wollviolettlösung 1 Tropfen Chinatinktur zuzusetzen, benutzte ich ebenso wie T r a u b e ein T. K.-Tropfglas. Da 1 Tropfen Chinatinktur bei der Wollviolettlösung eine Aenderung der Tropfenanzahl von 4,7 Tropfen hervorrief, so muß dieser Tropfen natürlich genau dosiert sein. Wieweit sich dieser Fehler bei verschiedenen Beobachtern wird vermeiden lassen,

muß die Praxis noch ergeben. Es sollte an dieser Stelle nur darauf aufmerksam gemacht werden.

Experimentelles.

I. Digitalisblätter.

Wenn die stalagmometrischen Messungen vielfach den physiologischen Tierversuch ersetzen können, wie Traube meint, so schien mir am ersten die Untersuchung der Digitalisblätter von pharmazeutischem Interesse zu sein. Traube¹⁾ hat zwar selbst Tinctura Digitalis Bürger und Strophantustinktur untersucht und gefunden, daß sie auf Wollviolett und Nachtblau keine besonders giftigen Wirkungen ausüben, da die darin vornehmlich enthaltenen Glykoside zwar starke Lokalgifte, aber keine eigentlichen Blutgifte seien. Da ich selbst aber durch wässrige Auszüge von Digitalisblättern Aenderungen in der Oberflächenspannung der beiden Farbstofflösungen erhielt, wurden die Versuche an vier verschiedenen Sorten durchgeführt.

1 g mittelfein gepulverte Digitalisblätter wurden in 50 cem kochendes Wasser geschüttet und die Flüssigkeit 5 Minuten im Sieden erhalten. Nach einer Viertelstunde wurde abgesaugt und das Filtrat wieder auf 50 cem aufgefüllt. Von diesem wässrigen Auszug, diesem Digitalisinfus, wurden bestimmt

1. der Extraktgehalt,
2. die innere Reibung,
3. die Oberflächenspannung der Lösung an sich,
4. die Einwirkung auf Wollviolett-Lösung,
5. die Einwirkung auf Nachtblau-Lösung.

Es wurden vier verschiedene Handelssorten²⁾ untersucht; der im physiologischen Tierversuch an Fröschen erhaltene Wert, ausgedrückt in „valor“, war folgender

No.	IV = 2,4 Valor
No.	X = 4,1 Valor
No. XVIII	= 4,1 Valor
No. XXI	= 5,0 Valor

¹⁾ l. c. S. 326.

²⁾ Die Proben der Digitalisblätter wurden mir durch Vermittelung der Firma Caesar & Loretz von Herrn Dr. Focke in Düsseldorf in lebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, der mir auch nach Ausführung meiner Versuche die physiologisch erhaltenen Werte übermittelte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

1. Extraktbestimmung.

		Abgewogen	Extrakt	
No.	IV	20,0436 g	0,2338 g	1,17%
No.	X	20,0416 g	0,1584 g	0,79%
No.	XVIII	20,0308 g	0,1500 g	0,75%
No.	XXI	20,0594 g	0,1422 g	0,71%

2. Innere Reibung.

No.	IV	= 174,7 Sekunden	Wasser	= 171,5 Sekunden
No.	X	= 174,5 Sekunden		
No.	XVIII	= 179,4 Sekunden		
No.	XXI	= 177,6 Sekunden		

3. Tropfenzahl des wässerigen Auszuges gegenüber Wasser (= 54,1 Tr.).

No.	IV	68,8 Tr., Zunahme der Tropfenzahl	= + 14,7 Tr.
No.	X	68,8 Tr., Zunahme der Tropfenzahl	= + 14,7 Tr.
No.	XVIII	67,1 Tr., Zunahme der Tropfenzahl	= + 13,1 Tr.
No.	XXI	68,0 Tr., Zunahme der Tropfenzahl	= + 13,9 Tr.

4. Einwirkung auf Wollviolett-Lösung.

	IV	X	XVIII	XXI
10 ccm 0,2%iges Wollviolett	61,5	61,6	61,5	60,4 Tr.
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 5 Tr.	62,5	62,5	62,7	62,1 Tr.
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 10 Tr.	63,1	63,0	63,4	63,2 Tr.
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 20 Tr.	64,2	63,7	64,3	64,1 Tr.
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 30 Tr.	64,8	64,3	64,9	64,6 Tr.
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 50 Tr.	—	64,9	65,5	65,7 Tr.

Das bedeutet folgende Zunahme der Tropfenzahl:

	IV	X	XVIII	XXI
bei Zusatz von 5 Tr. Digitalisinfus	+ 1,0	0,9	1,2	1,7
bei Zusatz von 10 Tr. Digitalisinfus	+ 1,6	1,4	1,9	2,8
bei Zusatz von 20 Tr. Digitalisinfus	+ 2,7	2,1	2,8	3,7
bei Zusatz von 30 Tr. Digitalisinfus	+ 3,3	2,7	3,4	4,2
bei Zusatz von 50 Tr. Digitalisinfus	+ —	3,3	4,0	5,3

5. Einwirkung auf Nachtblaulösung.

	IV	X	XVIII	XXI
10 ccm 0,2%iges Nachtblau	65,3	64,6	65,3	63,9
10 ccm 0,2%iges Nachtblau + 5 Tr.	67,0	66,4	66,5	66,2
10 ccm 0,2%iges Nachtblau + 10 Tr.	67,8	67,4	67,4	67,7
10 ccm 0,2%iges Nachtblau + 20 Tr.	69,3	68,8	68,7	69,2
10 ccm 0,2%iges Nachtblau + 30 Tr.	69,8	69,8	69,5	70,0

Das entspricht folgender Zunahme der Tropfenzahl:

	IV	X	XVIII	XXI
bei Zusatz von 5 Tr. Digitalisinfus +	1,7	1,8	1,2	2,3
bei Zusatz von 10 Tr. Digitalisinfus +	2,5	2,8	2,1	3,8
bei Zusatz von 20 Tr. Digitalisinfus +	4,0	4,2	3,4	5,3
bei Zusatz von 30 Tr. Digitalisinfus +	4,5	5,2	4,2	6,1

Die Aenderung in der Tropfenzahl der Farbstofflösungen durch Zusatz der Digitalisinfusa kann man sich anschaulich machen, wenn man sich die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem einträgt, wie es unten bei Chinatinktur ausgeführt ist.

Was nun die Resultate der ganzen Bestimmungen betrifft, so nimmt der Extraktgehalt ungefähr in dem Maße ab, wie der Valor-Wert zunimmt. Das ist wohl aber nur eine zufällige Uebereinstimmung. Aus allen anderen Werten läßt sich keine Parallelität mit den physiologisch eingestellten Werten erkennen. Die stalagmometrisch gemessenen Aenderungen der Oberflächenspannungen sind bei Digitalis durch andere Stoffe bestimmt als durch die, von denen die wahre Giftigkeit abhängt.

II. Chinatinktur.

Es wurde zuerst eine Chinatinktur untersucht, die nach dem Deutschen Arzneibuch 5 durch Mazeration hergestellt war und 0,64% Alkaloide enthielt. Diese Tinktur wurde dann mit gleichen Teilen 60%igem Alkohol verdünnt und aus dieser Tinktur noch mal durch Verdünnen mit Alkaloid eine dritte Tinktur hergestellt. Es enthielten also

Tinktur I = 0,64% China-Alkaloide

Tinktur II = 0,32% China-Alkaloide

Tinktur III = 0,16% China-Alkaloide

Von diesen drei Tinkturen wurden zu je 10 ccm Wollviolett-lösung 1, 2, 3 und 5 Tropfen hinzugesetzt und wieder die Differenzen berechnet.

1. Einwirkung auf Wollviolettlösung.

	stalagmometrische Tropfenzahl			Differenz gegenüber Wollviolett		
	I	II	III	I	II	III
10 ccm 0,2%iges Wollviolett	61,6	61,6	60,7	—	—	—
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 1 Tr.	65,5	64,6	62,8	3,9	3,0	2,1
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 2 Tr.	66,0	65,9	64,2	5,0	4,3	3,5
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 3 Tr.	67,2	66,6	65,2	5,6	5,0	4,5
10 ccm 0,2%iges Wollviolett + 4 Tr.	68,1	67,6	66,1	6,5	6,0	5,4

Von vornherein schien es wahrscheinlich, daß diese Einwirkung auf einen sauren Farbstoff in der Hauptsache von den basischen Stoffen, also den China-Alkaloiden ausgehen mußte. Zur Bestätigung war es aber nötig, eine reine Chininlösung auf Wollviolett wirken zu lassen. 0,64 g reines, wasserfreies Chinin wurde in 100 g 60%igen Alkohol gelöst.

10 cem 0,2%iges Wollviolett	61,3
10 cem 0,2%iges Wollviolett + 1 Tr.	65,1 = + 3,9
10 cem 0,2%iges Wollviolett + 2 Tr.	66,7 = + 5,4
10 cem 0,2%iges Wollviolett + 3 Tr.	67,3 = + 6,6
10 cem 0,2%iges Wollviolett + 5 Tr.	68,3 = + 7,0

Vergleicht man die 0,64%ige Chininlösung mit der 0,64%igen Tinktur (I), so findet man bei Einwirkung von 1 Tropfen die gleiche Differenz, bei weiterem Zusatz werden die Differenzen bei der reinen Chininlösung etwas größer. Ob die Gesamtalkaloide in der Tinktur anders wirken wie das reine Chinin oder ob in der Tinktur andere Stoffe die Tropfenzahl allmählich erniedrigen, ist natürlich noch nicht zu sagen.

Die erhaltenen Zahlenwerte werden anschaulicher, wenn man sie in ein Koordinatensystem einträgt und die Kurven auszieht. Auf der einen Achse wird die Anzahl der zugesetzten Tropfen Tinktur aufgetragen, auf der anderen die Differenzen gegenüber der reinen Wollviolettlösung. (Siehe folgende Seite.)

Da die Differenzen gegenüber Wollviolett bei Zusatz von 1 Tropfen Chinatinktur resp. Chininlösung gleich (= 3,9) sind, könnte man vielleicht zu der Annahme geneigt sein, es sei mittels dieser Methode möglich mit 1 Tropfen Chinatinktur eine Alkaloidbestimmung auszuführen. Ich möchte in dieser Beziehung zur Vorsicht raten. Denn es könnten bei anderer Bereitungsweise, z. B. bei perkolierten Tinkturen, Stoffe ausgezogen werden, die ebenfalls eine Einwirkung auf Wollviolett zeigen. Daß der 60%ige Alkohol keine Einwirkung auf Wollviolett hat, wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt.

Auf Nachtblau wirkt Chinatinktur im Gegensatz zur Opiumtinktur nur sehr wenig ein. Die Änderungen der Tropfenzahl einer 0,2%igen Nachtblaulösung betragen

bei Zusatz von 1 Tr. Chinatinktur	+ 0 Tr.
bei Zusatz von 2 Tr. Chinatinktur	+ 0,3 Tr.
bei Zusatz von 5 Tr. Chinatinktur	+ 0,9 Tr.
bei Zusatz von 10 Tr. Chinatinktur	+ 1,0 Tr.

Vielleicht kann man auch diese Indifferenz gegen den basischen Farbstoff zur Prüfung heranziehen.

III. Saponinlösungen.

Da die wässrigen Digitalislösungen eine so hohe Tropfenzahl gegenüber reinem Wasser zeigten, schien es von Wert, reine Saponinlösungen stalagmometrisch zu messen, um darauf eventuell eine Prüfung der saponinhaltigen Drogen zu gründen.

Reines Saponin Merck wurde in destilliertem Wasser gelöst und im Stalagmometer direkt die Tropfenzahl bestimmt.

	stalagmometrische Tropfenzahl	Differenz gegen Wasser (= 54,1)
0,04%ige Saponinlösung ergab =	58,6	+ 4,1
0,1%ige Saponinlösung ergab =	59,7	+ 5,6
0,15%ige Saponinlösung ergab =	60,3	+ 6,2
0,25%ige Saponinlösung ergab =	61,2	+ 7,1
0,5%ige Saponinlösung ergab =	61,6	+ 7,5
1,0%ige Saponinlösung ergab =	62,0	+ 7,9

Die Zahlenwerte ergeben eine regelmäßige Kurve. Drei dieser Saponinlösungen wurden mit einer Blutlösung versetzt, um zu erfahren, ob die durch das Saponin eingetretene Hämolyse verändernd auf die Oberflächenspannung wirkte. Die frische Blutlösung wurde mit 9 Teilen 0,9%iger Kochsalzlösung gemischt; nach dem Zusatz von Saponin mußte die Mischung etwa eine halbe Stunde stehen, nach 24 Stunden zeigte sich die Tropfenzahl dann unverändert.

	Tropfenzahl	Differenz gegen die verdünnte Blutlösung
10 cem Blut (10%) + 10 cem H ₂ O	= 57,7	—
10 cem Blut (10%) + 10 cem 0,1% Saponinlösung	= 62,1	+ 4,4
10 cem Blut (10%) + 10 cem 0,5% Saponinlösung	= 63,3	+ 5,6
10 cem Blut (10%) + 10 cem 1,0% Saponinlösung	= 63,6	+ 5,9

Ueber die Deutung dieser Werte möchte ich vorläufig nichts sagen, da andere Versuche noch unternommen werden sollen. Jedenfalls entsprechen die Differenzen gegenüber der verdünnten Blutlösung nicht etwa nur einer Verdünnung der Saponinlösungen um die Hälfte ihrer Konzentration.

IV. Verschiedene Drogen.

Die Untersuchungen der Drogen erstrecken sich heute meist auf die Bestimmung des Verbrennungsrückstandes, der Asche und ihres in verdünnter Salzsäure unlöslichen Anteiles und der Ermittlung des Extraktes. Daß zu weiterer Charakterisierung auch physikalische Methoden in Betracht kommen, darauf haben Beckmann und Held¹⁾ schon vor einigen Jahren aufmerksam gemacht.

Ich glaube nun mit Sicherheit, daß stalagmometrische Messungen sich zur Prüfung der Drogen werden verwerten lassen und zwar erstens die Messung der Tropfenzahl der Extraktlösung an sich, von der hier einige Beispiele folgen, zweitens aber auch

¹⁾ Arch. d. Pharm. 247, 110 (1909).

die Einwirkung auf beide Farbstofflösungen, was sich wieder besonders für aus den Drogen hergestellte Tinkturen oder Fluidextrakte eignen wird.

Von den zu untersuchenden Drogen wurden sowohl auf heißem wie auf kaltem Wege Extraktauszüge bereitet. 2 g gepulverte Droge wurden mit 100 ccm Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt und das Filtrat auf 100 ccm aufgefüllt. Andererseits wurden 2 g mit 100 ccm einen Tag stehen gelassen, eine Stunde geschüttelt und dann wie oben behandelt.

Kalte Auszüge der Drogen, durch Schütteln bei Zimmertemperatur, wurden deshalb hergestellt, um erstens die Verkleisterung der Stärke zu vermeiden, zweitens aber in Hinblick auf die Arbeit von F a n t o¹⁾, der in wässrigen Ausschüttelungen von Weizenmehl noch 2,5% Roggenmehl mit Hilfe der Bestimmung der inneren Reibung nachweisen konnte.

Von den durch Ausschütteln bereiteten Droгенаuszügen wurden die stalagmometrische Tropfenzahl, die innere Reibung (in demselben Apparat) und der Extraktgehalt gemessen.

Die heiß bereiteten Extraktauszüge ergaben

	Tropfenzahl	Differenz gegenüber Wasser (= 54,1)
1. Baldrianwurzel 1: 50	67,4	+ 13,3
2. Quillaiarinde 1: 50	67,5	+ 13,4
3. Senegawurzel 1: 50	73,3	+ 19,2
4. Senegawurzel von 3 nochmals extrahiert .	67,1	+ 13,0

Daß die schon einmal ausgezogene Senegawurzel, nochmals mit Wasser extrahiert, noch eine Erhöhung der Tropfenzahl von + 13,0 zeigt, ist für die Prüfung nicht unwichtig.

Die kalt bereiteten Extraktauszüge ergaben

	Tropfen- zahl	Differenz gegenüber Wasser (= 54,1)	Innere Reibung in Sekunden	Extrakt %
1. Baldrianwurzel 1: 50	67,8	+ 13,7	171,8	2,01
2. Quillaiarinde 1: 50	67,1	+ 13,0	169,5	0,44
3. Senegawurzel 1: 50	70,6	+ 16,5	173,7	0,51

Wie auch aus den zahlreicheren Bestimmungen von Beckmann hervorgeht, gehen die Werte der inneren Reibung mit den in der Lösung vorhandenen Extraktmengen durchaus nicht parallel. Dasselbe läßt sich auch von der Oberflächenspannung sagen, die eben eine ganz andere Konstante als die der inneren

¹⁾ Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. 28, 79 (1914).

Reibung und des Extraktgehaltes darstellt. Die Größe der Differenzen gegenüber Wasser läßt annehmen, daß die neue Konstante sich als sehr brauchbar erweisen wird. Sie ist im übrigen in sehr kurzer Zeit und sehr genau zu bestimmen.

Trotzdem die hier mitgeteilten experimentellen Daten vorläufig nur Richtlinien geben, auf Grund deren vielleicht weitergearbeitet werden kann, so wollte ich von einer Veröffentlichung deshalb nicht absehen, weil ich nicht weiß, ob ich die angefangenen Arbeiten nach dem Kriege werde fortführen können.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung
des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die Alkaloide der Pareirawurzel.

Von M. Scholtz und O. Koch*).

(Eingegangen den 4. X. 1914.)

Nach den bisherigen Untersuchungen¹⁾ enthält die als *Radix Pareirae* bekannte Wurzel der in Brasilien und Peru heimischen Menispermacee *Chondrodendron tomentosum* wenigstens vier Alkaloide, die die Namen Bebeerin, Isobebeerin, β -Bebeerin und Chondrodin erhalten haben. Bebeerin und Isobebeerin sind gut krystallisierende Verbindungen, deren Zusammensetzung ebenso wie die des amorphen β -Bebeerins durch die Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ wiedergegeben wird, während dem amorphen Chondrodin die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ zukommt. Bebeerin konnte aus der Pareirawurzel in den beiden optischen Antipoden und in der Racemform

*) Mein Mitarbeiter, Herr Apotheker Oskar Koch, ist Anfang August als Kriegsfreiwilliger in das Heer eingetreten. Bei der völligen Ungewißheit, ob und wann wir in der Lage sein werden die gemeinsame Arbeit fortzusetzen, halten wir es für zweckmäßig, die bisherigen Ergebnisse zu veröffentlichen, obwohl wir an der Aufklärung der letzten Abbauprodukte des Isobebeerins durch den plötzlichen Abbruch der Arbeit verhindert wurden. M. Scholtz.

¹⁾ M. Scholtz, dieses Archiv **236**, 530; **237**, 199; **244**, 555; **249**, 408; **250**, 684; **251**, 136. — F. Faltis, Monatshefte für Chemie **33**, 873.