in 10-prozentiger Salzsäure unlöslichen Teil der Asche 0,5 %₀. Die Asche darf keine abnormen Bestandteile enthalten. Der Wassergehalt (im Wassertrockenschrank bestimmt) betrage nicht mehr als 15 %₀.

2. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Wertbestimmung des Rhabarbers haben A. Tschirch und J. Edner¹⁾ Mitteilungen gemacht. Es ist wohl nicht mehr zweifelhaft, dass die abführende Wirkung des Rhabarbers auf dem Gehalt an freien und gebundenen Oxymethylanthrachinonen beruht. Deshalb ist es auch möglich, eine Wertbestimmung dieser Droge auszuführen. Tschirch hat früher schon drei Methoden zur Wertbestimmung von Rhabarber geprüft: 1. die spektroskopische, 2. die kolorimetrische ohne und 3. die kolorimetrische mit Kolorimeter. Die erstgenannte Methode ist für die Praxis zu schwierig, die beiden anderen liefern gute Resultate; da sie aber subjektive Methoden sind, so haben die Verfasser versucht, ein objektives Verfahren auszuarbeiten. Sie haben sehr zahlreiche Versuche angestellt, teils um die ausgeschüttelten Oxymethylanthrachinone direkt zu wägen, teils um die in Freiheit gesetzten Verbindungen zu titrieren und schliesslich um die Oxymethylanthrachinone durch Erdalkalihydrate zu fällen und diese Fällung zu wägen; alle diese Versuche hatten einen negativen Erfolg. Die Fällung gelang dagegen in befriedigender Weise mittels p-Diazonitrilanilins. Nach Bader²⁾ kann man Phenole als Oxyazokörper mittels p-Diazonitrilanilins quantitativ ausfällen; bei dem Phenol selbst verläuft der Prozess nach folgender Gleichung:

Die in den Rhabarberdrogen enthaltenen Oxymethylanthrachinone besitzen Phenolcharakter, und es war zu erwarten, dass sie mit p-Diazonitrilanilin quantitativ ausfallen würden, was auch tatsächlich geschieht. So liefert die Chrysophansäure eine Fällung, die im Sinne nachstehender Gleichung zustande kommt:

¹⁾ Archiv d. Pharmazie **245**, 150.

²⁾ Bul. soc. d. scient. din. Bucuresci **8**, 51.

Das Gewicht des Niederschlages verhält sich zu dem Gewicht des darin enthaltenen Chrysophanols wie 4,47 : 2,54.

Das Reagens bereitet man in folgender Weise: Man versetzt 5 g Paranitranilin in einer Flasche mit Glasstopfen von einem halben Liter Inhalt mit 25 *ccm* Wasser und 6 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure; nach dem Schütteln fügt man noch 100 *ccm* Wasser und eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 25 *ccm* Wasser zu, füllt auf 500 *ccm* auf und mischt. Die Lösung muss man vor Licht geschützt aufbewahren.

Zur Ausführung des Versuches kocht man 0,5—1,0 g der gepulverten Droge mit verdünnter alkoholischer Kalilösung so lange aus, bis nichts mehr in Lösung geht. Die vereinigten Flüssigkeiten, die sowohl die freien wie die abgespaltenen Oxymethylanthrachinone und auch die Spaltungsprodukte der Tannoglykoside enthalten, säuert man, nachdem man den Alkohol abdestilliert und den Rückstand mit Wasser verdünnt hat, mit Salzsäure an, filtriert den entstandenen Niederschlag, wäscht mit angesäuertem Wasser aus und trocknet. Darauf erschöpft man Filter nebst Niederschlag im Soxhlet'schen Extraktionsapparate mittels Chloroforms, welches nur die Oxymethylanthrachinone, aber nicht die Rheumgerbsäuren löst; die Chloroformbehandlung des Niederschlages ist nach wenigen Stunden beendet. Aus der Chloroformlösung destilliert man das Chloroform ab, löst den Destillationsrückstand in 10 *ccm* 5-prozentiger Sodalösung und verdünnt mit 50 *ccm* Wasser. Zu dieser Lösung fügt man 20 *ccm* der oben beschriebenen Diazolösung und unter starkem Umschütteln tropfenweise Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung und vollständigen Abscheidung des Farbstoffes; man überzeugt sich von der sauren Reaktion der Lösung und lässt einige Stunden stehen. Alsdann sammelt man den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, trocknet bei 70° und wägt. Die mitgeteilten Beleganalysen haben ganz befriedigende Resultate ergeben.

Die Verfasser haben nach der beschriebenen Methode zwölf verschiedene Sorten Rhabarber von verschiedener Herkunft und Abstammung untersucht und zum Vergleich die eingangs erwähnten kolorimetrischen Methoden herangezogen; die kolorimetrische Bestimmungsmethode stützte sich auf eine alkalische Chrysophansäurelösung von 1 : 1000 000. Die Differenzen zwischen den mit der Fällungsmethode erhaltenen Zahlen und den mit den beiden kolorimetrischen erhaltenen sind nicht sehr gross; im allgemeinen sind die nach der Fällungsmethode erhaltenen

Werte höher. Die Verfasser haben die bei ihren Versuchen erhaltenen Zahlen in einer Tabelle zusammengestellt, auf die ich hier verweisen muss; die in den Drogen ermittelten Prozentgehalte an Oxymethylanthrachinonen sind auf Chrysophansäure umgerechnet. Was den Wirkungswert der untersuchten Rhabarberproben anlangt, so zeigen den höchsten Gehalt an Chrysophansäure folgende Sorten: Canton rund und Shanghai, dann folgen Canton flach und Shensi flach; dann Shensi, Shanghai flach und Canton II. Von den europäischen Rhabarbersorten zeigt den höchsten Gehalt an Chrysophansäure der englische Rhabarber, dann folgt der französische und schliesslich der österreichische. Diese europäischen Rhabarber stehen den chinesischen an Wirkung nach.

3. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Spiro.

Zur **Bestimmung kleinerer Mengen von Jod, besonders in der Schilddrüse**, verfährt And. Hunter¹⁾ in der folgenden Weise: Man erhitzt zirka 1g der zu analysierenden Substanz in einem Nickeltiegel mit 15—20g eines Gemisches von 138g Kaliumkarbonat, 100g Natriumkarbonat und 75g Kaliumnitrat, löst in Wasser, versetzt zwecks Oxydation des gebildeten Kaliumjodids zu Jodat mit einer Lösung von Natriumhypochlorit in geringem Überschuss, säuert mit 40—60 ccm einer verdünnten Phosphorsäurelösung (zirka 1:1) an, kocht, bis alles Chlor entwichen ist, fügt 10 ccm einer 1-prozentigen Jodkaliumlösung hinzu, wodurch die anwesende Jodsäure im Sinne der Gleichung: $5 \text{KJ} + \text{HJO}_3 + 5 \text{HCl} = 5 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{J}_2$ in Jod verwandelt wird, und titriert mit $\frac{1}{200}$ n-Natriumthiosulfat- und Stärkelösung. 1 ccm $\frac{n}{200}$ -Natriumthiosulfat = 0,0001058g Jod. Das Verfahren ist von R. Hunt²⁾ und A. Seidell³⁾ für brauchbar befunden worden.

Eine neue Methode zur **quantitativen Bestimmung flüchtiger Fettsäuren** gründet E. Welde⁴⁾ darauf, dass er die Methode der Vakuumdestillation mit dem Einleiten von Wasserdampf verbindet. Er verdampft die zu untersuchende Flüssigkeit im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von 60° und leitet zugleich Wasserdampf in die Flüssig-

1) Journ. of. Biol. Chem. 7, 321.

2) Amer. Journ. Pharm. 88, 407.

3) Journ. of. Biol. Chem. 10, 95.

4) Biochem. Zeitschrift 28, 504.