

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Wertbestimmung des Rhabarber.

Von A. Tschirch und J. Edner.

(Eingegangen den 2. III. 1907.)

Da nunmehr kaum ein Zweifel mehr darüber besteht, daß die Abführwirkung des Rhabarber den freien und gebundenen Oxymethylantrachinonen zuzuschreiben ist, erscheint eine Wertbestimmung möglich.

Wir übergehen die früheren Versuche einer Wertbestimmung von Gardt, Cabb, Michaelis, Brandes, Schindelmeister, Dragendorff, Greenish, Jakabhazy und Aweng, da an anderer Stelle über sie berichtet wurde und bemerken nur, daß früher von dem einen von uns (T.) drei Methoden nach einander geprüft wurden:

1. die spektroskopische,
2. die kolorimetrische ohne und
3. die kolorimetrische mit Kolorimeter.

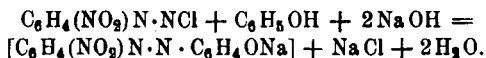
Die erstgenannte ist für die Praxis zu schwierig, die anderen beiden liefern gute Resultate. Sie sollen mit den neu ermittelten Zahlen weiter unten verglichen werden.

Wir haben nun zunächst versucht die ausgeschüttelten Oxymethylantrachinone zu titrieren. Der Erfolg war gering. Wir haben dann versucht die Erdalkalihydrate zur Fällung zu benutzen, da die Oxymethylantrachinone durch sie quantitativ ausfallen, und die Fällung zu wiegen. Der Erfolg war gleichfalls gering und auch mit titriertem Kalkwasser nicht besser. Wir haben dann auch versucht die ausgeschüttelten Oxymethylantrachinone direkt zur Wägung zu bringen. Aber auch dies lieferte wenig befriedigende Ergebnisse. Wir verzichten an dieser Stelle auf die Wiedergabe der Zahlen der sehr zahlreichen Versuche. Dagegen gelang die Fällung mit einem anderen Fällungsmittel, und diese Methode sei daher beschrieben und ihre Ergebnisse mit den früheren, nach der kolorimetrischen Methode ermittelten Werten verglichen.

Bekanntlich kann man Phenole als Oxyazokörper mittelst p-Diazonitroanilin quantitativ ausfällen, eine Methode, die von Bader¹⁾

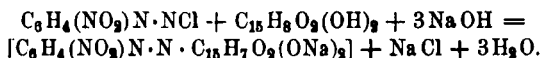
¹⁾ Bul. soc. d. scient. din Bucuresci 8, 51 (1899).

herrührt und 7. B. bei dem Phenol selbst nach der Gleichung verläuft:



Da die in den Rhabarberdrogen enthaltenen Oxymethylantrachinone Phenolcharakter besitzen, war zu erwarten, daß sie mit p-Diazonitroanilin quantitativ ausfallen würden. Dies geschieht in der Tat.

Bei der Chrysophansäure vollzieht sich der Vorgang nach der Gleichung:



Das Gewicht des Niederschlages verhält sich zum Gewichte des in ihm enthaltenen Chrysophannols wie 4,47 : 2,54 (rund 4,5 : 2,5).

Das Reagens wird in folgender Weise bereitet: 5 g Paranitroanilin werden in einer $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Stöpselflasche mit 25 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, nach dem Schlütteln noch 100 ccm Wasser und eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser zugesetzt und auf 500 ccm aufgefüllt. (Vor Licht geschützt aufzubewahren.)

Für den Versuch wird 0,5—1,0 der gepulverten Droge wiederholt mit verdünntem alkoholischem Kali und zwar so lange gekocht, bis nichts mehr aufgenommen wird. Die vereinigten Flüssigkeiten, die sowohl die freien wie die abgespaltenen Oxymethylantrachinone und auch die Spaltungsprodukte der Tannoglykoside enthalten, werden, nachdem der Alkohol abdestilliert und mit Wasser verdünnt wurde, mit Salzsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit angesäuertem Wasser gewaschen und getrocknet. Filter samt Niederschlag werden dann im Soxhlet mittelst Chloroform extrahiert. Dies löst nur die Oxymethylantrachinone, nicht die Rheumgerbsäuren. Die Erschöpfung ist nach wenigen Stunden beendet. Das Chloroform wird dann abdestilliert und der Rückstand unter Erhitzen in 10 ccm 5% iger Sodalösung gelöst und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung setzt man dann 20 ccm der Diazolösung (siehe oben) hinzu, und unter starkem Umschütteln tropfenweise Salzsäure bis zur Entfärbung der Lösung und zur vollständigen Abscheidung des Farbstoffes. Man prüft, ob die Lösung sauer reagiert, und läßt einige Stunden stehen. Dann wird durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen, und (nach dem Trocknen bei 70°) gewogen.

Die Ergebnisse waren folgende:

Die Drogen enthalten Prozente Oxymethylanthrachinone
auf Chrysophansäure berechnet:

Name	Benutzte Substanzmenge	Gewicht des Niederschlages	Umgerechnet in Prozente Chrysophan- säure	° Mittel	Mit dem ° Kolorimeter ermittelt	Bei früherer Gelegenheit kolori- metrisch ermittelt ° (ohne Kolorimeter)	All- gemeiner Durch- schnitt ° °
Rhizoma rhei aus der Sammlung	1,0	0,0670	3,80				
	0,5	0,0340	3,86	3,69	2,2	—	2,94
	0,5	0,0329	3,40				
Shensi Rhabarber . .	1,0	0,0580	3,29				
	0,5	0,0256	2,90	3,2	2,0	2,8	2,66
	0,5	0,0300	3,41				
Shensi flach	—	—	—	—	—	3,3	3,30
Canton Rhab. II . . .	1,0	0,0466	2,65				
	0,5	0,0210	2,55	2,67	2,0	2,8	2,49
	0,5	0,0248	2,81				
Canton rund	1,0	0,0796	4,52				
	0,5	0,0358	4,08	4,24	3,50	—	3,87
	0,5	0,0362	4,12				
Canton flach	1,0	0,0590	3,35				
	0,5	0,0620	3,51	3,35	2,40	4,0	3,25
	0,5	0,0560	3,18				
Shanghai flach	1,0	0,0472	2,68				
	0,5	0,0254	2,81	2,70	2,0	3,3	2,66
	0,5	0,0230	2,61				
Shanghai	1,0	0,0730	4,12				
	0,5	0,0740	4,20	4,14	3,80	3,3	3,74
	0,5	0,0720	4,08				
Englischer Rhabarber	1,0	0,0378	2,13				
	0,5	0,0188	2,12	2,07	1,5	2,5	1,96
	0,5	0,0175	1,97			1,8	
Französ. Rhabarber	1,0	0,0288	1,63				
	0,5	0,0140	1,58	1,58	1,25	2,8	1,87
	0,5	0,0135	1,52				
Oester. Rhabarber	—	—	—	—	—	1,6	1,6
Rhapontic	—	—	—	—	—	1,2	1,2
In Bern kultivierter							

Die mit der Fällungsmethode erhaltenen Zahlen sind, wie folgender Versuch zeigt, genau, eher noch ein wenig zu niedrig.

0,035 g Emodin ergaben 0,0600 g Fällung = 0,0334 g Emodin.

0,0312 „ „ „ 0,0565 „ „ = 0,0312 „ „

0,0330 „ „ „ 0,0590 „ „ = 0,0327 „ „

Der kolorimetrischen Bestimmungsmethode wurde eine alkalische Chrysophansäurelösung 1 : 1 000 000 zu Grunde gelegt.

Die Differenzen zwischen den mit der Fällungsmethode erhaltenen Zahlen und den mit den beiden kolorimetrischen erhaltenen — die mit der spektroskopischen Methode ermittelten haben wir nicht herbeigezogen — sind nicht sehr beträchtlich. Im allgemeinen sind die ersteren höher. Wir legen ihnen mehr Gewicht bei, da die Methode keine subjektive sondern eine objektive ist. Jedenfalls dürfte die Durchschnittszahl aller drei Bestimmungen der Wahrheit sehr nahe kommen.

Darnach stünden Canton rund und Shanghai an der Spitze, dann folgen Canton flach und Shensi flach, dann Shensi, Shanghai flach und Canton II.

Von den europäischen Rhabarbern steht der englische obenan, dann folgt der französische und endlich der österreichische. Alle drei stehen den chinesischen Rhabarbern nach.

Die von Tschirch 1904 aufgestellte Skala¹⁾ wird also durch die Ergebnisse der neuen Methode bestätigt.

Ueber Kakao und Schokolade.

Notiz von J. Dekker.

(Eingegangen den 2. III. 1907.)

Die wichtige Abhandlung des Herrn Prof. Beckurts „Ueber Kakao und Schokolade“ in dieser Zeitschrift (Bd. 244, S. 486) habe ich mit großem Interesse gelesen. Die klare Zusammenstellung der neueren Literatur zur Einleitung seiner „vereinbarten Methoden“ wird gewiß jedem Analytiker willkommen sein. Es sei aber erlaubt, einiges zur Ergänzung und zur Richtigestellung hinzuzufügen.

Erstens sei bemerkt, daß der Nachweis von Schalenpulver im Kakao mittelst Pentosanbestimmung von mir schon vor Jaeger und

¹⁾ Ueber den Gehalt der Abführdrogen an Oxymethylantrachinonen. Schw. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1904, S. 456.