

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.

keit. Das Destillat wird mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge titriert (Indikator Phenolphthalein) und der Säuregehalt in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ n-Säure ausgedrückt. Wird die Flüssigkeit ohne Zusatz von Säure destilliert, so erhält man den Maximalwert der freien flüchtigen Fettsäuren, bei Zusatz einer nicht flüchtigen Säure, zum Beispiel Phosphorsäure, wird die Gesamtmenge derselben bestimmt.

Robert S. Mac Caughey⁵⁾ hat die Methode nachgeprüft; nach ihm ist sie, abgesehen von dem kleinen durch Schwankungen im Vakuum, durch die Dampfentwicklung und durch geringe Mengen von Milchsäure bedingten Fehler, ziemlich genau, wenn eine Korrektur für Kohlensäure und flüchtige Phosphorsäure angebracht wird. Für die Bestimmung der Gesamtazidität ist sie jedoch ungenau, und das Verfahren dauert viele Stunden.

Durch Darstellung eines alkoholischen Extrakts und durch Vakuumdampfdistillation erlangt man schon in 2 Stunden Resultate (wobei die erhebliche Menge von 30 g Exkrementen angewandt wird), die fast übereinstimmend genau sind. Bei Destillation einer wässrigen Aufschwemmung, wie Welde dieses tut, unter Vakuumdampf mit Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,12 ist es unmöglich, eine Endreaktion in 2 Stunden zu erhalten, wenn man auch nur 5 g Substanz nimmt. Zur Bestimmung der gesamten Quantität der flüchtigen Säuren empfiehlt sich also ausschliesslich die Herstellung eines alkoholischen Auszuges (in der früher angegebenen Weise) und die Destillation mit Vakuum und Dampf unter Zusatz von 10 ccm Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1,12.

Der Kot wird in einer vorher mit Glasstab tarierten Schale gewogen, dann zu gleichmäßiger Konsistenz verrieben.

Zur Bestimmung der freien flüchtigen Fettsäuren wird nun eine bestimmte Menge des Kotes entnommen. Zur Bestimmung der gesamten flüchtigen Fettsäuren werden ungefähr 25—30 g genau gewogen und mit etwa 250—300 ccm 96-prozentigem Alkohol in einer Reibschale verrieben. Die ganze Masse wird nun in einem Kolben bis zum Sieden erhitzt, dann unter Absaugen filtriert und der Rückstand mit kochendem Alkohol gründlich gewaschen. Das so erhaltene Alkoholextrakt wird in zwei Teile geteilt, um die Zeit der Verdunstung und der Destillation abzukürzen.

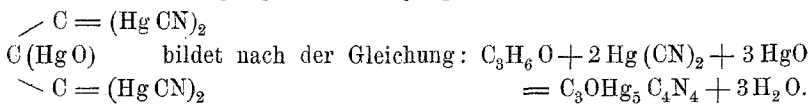
Nach Teilung des Extraktes wird Normalnatronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt und bis zur Trockene auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen, 10 ccm Phosphorsäure (1,12 spezifisches Gewicht) werden hinzugefügt und mit Vakuum und Dampf destilliert. Das Destillat

⁵⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie 72, 140.

wird gemessen und mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge titriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Von der Anzahl der für die Neutralisierung nötigen Kubikzentimeter wird der durch Gegenwart von Kohlensäure und Flüchtigkeit der Phosphorsäure bedingte Fehler abgezogen, und zwar beträgt letzterer in der Regel 1 *ccm* $\frac{n}{10}$ -Natronlauge für je 1400 bis 1500 *ccm* Destillat.

Gegenüber dieser Kritik weisen F. Edelstein und E. Welde¹⁾ darauf hin, dass die Methode von Welde auch zur Bestimmung der gebundenen flüchtigen Fettsäuren geeignet ist. Freilich sei es prinzipiell besser, die Fäzes durch alkoholische Extraktion von den Eiweisskörpern zu befreien; auch sie haben diese Möglichkeit in Betracht gezogen, sind aber später davon abgekommen, weil es fraglich war, ob durch Extraktion, nachträgliches Absaugen u. s. w. nicht Verluste entstehen, die quantitativ wahrscheinlich mehr in die Wagschale fallen, als die übrigens auch von ihnen in ganz geringen Grenzen als möglich hingestellte Hydrolyse. Ob eine quantitative Extraktion besonders der niederen Fettsäuren und ihrer Salze mit Alkohol möglich ist (speziell der Säuglingsstuhl enthält sehr viel Wasser), können sie vorläufig nicht entscheiden.

Eine Methode zur Bestimmung von Azeton in tierischen Flüssigkeiten baut H. Scott-Wilson²⁾ darauf, dass Azeton mit Quecksilbercyanid unter geeigneter Bedingung ein komplexes Salz



Aus dieser Verbindung kann das Quecksilber mit Salpeterschwefelsäure und Permanganat in Freiheit gesetzt und nach Volhard titriert werden. 100 *cm* Harn (oder weniger bei abnorm hohem Azetongehalt) werden mit 25 *g* entwässertem Natriumsulfat und 1 *ccm* konzentrierter Schwefelsäure in einen Rundkolben gebracht, der ein mit einem weiteren Kolben verbundenes Ableitungsrohr trägt. Dieser zweite Kolben enthält 10 *ccm* 40-prozentige Sodalösung und ist durch einen absteigenden Kühler im Zusammenhang mit dem Reaktionsgefäß, das 10 *ccm* Reagens (aus 0,5 *g* Quecksilbercyanid, 9 *g* Natronlauge, 60 *ccm* Wasser, 20 *ccm* 0,7268-prozentiges Silbernitrat) enthält. Werden mehr als 0,4 *mg* Azeton erwartet, so muss die Menge des Reagens entsprechend vergrößert werden. Durch Kochen wird

¹⁾ Journ. of Physiol. **42**, 444.

²⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie **73**, 152.