

ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXXI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Vergleichende chemische Analyse des Mutterkorns von *Bromus secalinus*, *Secale cereale* und *Hordeum vulgare*;

von

Dr. G. Ramdohr.

Die chemischen Abhandlungen, welche bis dahin über Mutterkorn geliefert sind, beziehen sich vorzugsweise auf das Mutterkorn von Roggen (*Secale cereale*). Durch Herrn Professor Falck in Marburg erhielt ich eine hinreichende Quantität von Mutterkorn der Saat Trespe (*Bromus secalinus*) und von der Gerste (*Hordeum vulgare*), um damit eine chemische Untersuchung anstellen zu können. Dieselbe geschah hauptsächlich zur Vergleichung der in den verschiedenen Arten enthaltenen Bestandtheile. Ich unternahm sie um so lieber, da sowohl das Material selbst von vorzüglicher Qualität und Echtheit durch Hrn. Prof. Falck herbeigeschafft war, als auch eine derartige vergleichende Analyse gänzlich mangelte. Es musste nach dem vorliegenden Zweck am besten erscheinen, die Methode der Analyse auf eine möglichst gleichförmige Weise einzurichten und zur Vervollständigung die Untersuchung der bei weitem wichtigsten Mutterkornart, nämlich von Roggen, gleichzeitig vorzunehmen.

Die Untersuchung der einzelnen Arten zerfiel im Wesentlichen in folgende Abschnitte. Das Mutterkorn wurde durch Zerkleinern mit einer eigens dazu angeschafften Handmühle, deren Mahlwerk aus gehärtetem Stahl besteht und so eingerichtet ist, dass das Mahlwerk näher an einander gebracht oder von einander entfernt werden kann, um nach Belieben ein gröberes oder feineres Pulver zu erhalten, in die zur Untersuchung geeignete Form gebracht.

Zur quantitativen Bestimmung des Wassergehalts erhitzte ich das feine Mutterkornpulver bei 100°C. im Luftbade, bis keine Gewichtsabnahme mehr statt fand. Die getrocknete und gewogene Substanz wurde alsdann zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, mit Vorlegung einer Schicht metallischem Cu in das vordere Ende der Verbrennungsröhre, auf übliche Weise verbrannt und aus der gefundenen Menge Kohlensäure und Wasser der Procentgehalt der Substanz an C und H berechnet. Der Stickstoffgehalt wurde durch Verbrennen der gewogenen Substanz mit überschüssigem Natronkalk und Wägung des gebildeten Ammoniaks in Form des Platinsalmiaks bestimmt.

Die procentische Aschenbestimmung geschah in allen drei Fällen so, dass eine gewogene Menge der trocknen Substanz zunächst in einer Platinschale verbrannt wurde. Die so erhaltene Kohle mit wenig Wasser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben, dem Einfluss der Luft ausgesetzt und vor Staub geschützt, überliess man 48 Stunden sich selbst, um die möglicher Weise durch Reduction der schwefelsauren Salze gebildeten Schwefelmetalle wieder in die ersteren einzuführen. Dann folgte eine Behandlung der Kohle mit verdünnter Essigsäure bei Digestionswärme, um den grössten Theil der Chlormetalle zu entfernen. Der erhaltene essigsäure Auszug wurde dann für sich eingedampft und geglüht. Die zurückbleibende Kohle brachte ich nach vollständigem Auswaschen

mit destillirtem Wasser und Trocknen in eine grosse Platinschale, über welcher ein abgesprengter Kolbenhals mit Hülfe eines Retortenhalters befestigt war, zur Vermehrung des Luftzuges und glühte bei mässigem Feuer, unter schliesslichem Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure, bis zur möglichst vollkommenen Verbrennung der Kohle. Alsdann folgte der Zusatz des für sich eingedampften und geglühten essigsauren Auszuges der Kohle und nochmaliges gelindes Glühen.

Auf demselben Wege stellte ich auch grössere Aschenmengen zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile dar.

Bei der Immediat-Analyse fanden folgende Körper Anwendung als Lösungsmittel: Aether, Alkohol, Wasser und Ammoniak. Die getrocknete und gepulverte Substanz wurde zunächst mit Aether, dann mit Alkohol, darauf mit Wasser und zuletzt mit Ammoniakflüssigkeit (officineller Ammoniakliquor und destillirtes Wasser zu gleichen Theilen) behandelt. Zum Aetherauszug konnte nur mässige Wärme (20° — 22° C.) angewandt werden, dagegen fand die Extraction mit Alkohol, Wasser und Ammoniak in der Siedhitze statt.

Das Verhalten der letzteren gegen die verschiedenen Mutterkornarten verdient mit einigen Worten näher erläutert zu werden.

Uebergiesst man ganze Körner des Mutterkorns (es ist gleichgültig, von welcher Pflanze dies stammt) mit Ammoniak, so erfolgt eine intensiv braunrothe Färbung desselben in verhältnissmässig kurzer Zeit. Dampft man die ammoniakalische Lösung im Wasserbade zur Trockne ab und löst den Rückstand in Wasser, so reagirt diese Lösung deutlich sauer.

Da das Mutterkorn nur an der Oberfläche die dunkelbraune bis schwarze Färbung besitzt, in der Mitte dagegen eine weiss gefärbte Masse bildet, ferner bei der Behandlung von Mutterkorn mit ätzenden Alkalien ammo-

niakähnliche Basen frei werden, so lag die Vermuthung nahe, dass diese braune Färbung an der Oberfläche in Folge einer innern Zersetzung der Mutterkornmasse entstehe, vielleicht sogar in Zusammenhang stehe mit der Bildung dieser Basen. Wäre dies der Fall, so war anzunehmen, dass die weisse Masse des Mutterkorns durch Behandlung mit Ammoniak dunkler gefärbt worden wäre. Um dies zu versuchen, befreite ich besonders schön ausgebildete Körner vom Roggenmutterkorn mit Hülfe eines Federmessers und einer Feile von der dunklen Hülle und übergoss den zurückbleibenden weissen Körper mit Ammoniak. Es fand aber weder in der Kälte noch in der Wärme eine Einwirkung statt, und auch nach monatelangem Stehen waren die Körner noch so weiss, wie zu Anfang. Aus diesem Versuche scheint hervorzugehen, dass die braunschwarze Färbung an der Oberfläche mit der Bildung ammoniakähnlicher Basen nicht in Zusammenhang steht. Es lässt sich vermuthen, dass sie in Folge eines Oxydationsprocesses entsteht. Die nähere Untersuchung dieses eigenthümlichen Stoffes konnte ich noch nicht beendigen. Ob die saure Reaction des braunen, durch H^3N erhaltenen Farbestoffs ihm eigenthümlich ist, oder durch die im Mutterkorn enthaltenen sauren phosphorsauren Salze bedingt ist, müsste ebenfalls erst durch besondere Versuche ermittelt werden.

Die verschiedenartigsten Prüfungen auf Stärke in den verschiedenen Mutterkornarten durch Gährung und mit Jod gaben stets ein negatives Resultat. Im Verhalten gegen Chlor zeigten die verschiedenen Mutterkornarten ganz analoge Reactionen. Dasselbe war auch der Fall bei Anwendung von Säuren, wie z. B. Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure. Es traten im Allgemeinen keine bemerkenswerthen Veränderungen ein.

Die quantitative Untersuchung der verschiedenen Mutterkornarten lieferte die folgenden Resultate.

I. Wasserbestimmung.

- a) 5,886 *Secal. corn.* von *Bromus secalinus* verloren 0,409
Wasser = 6,972 Proc.
b) 4,910 " " " *Secale cereale* verloren 0,398
Wasser = 8,10 Proc.
c) 5,90 " " " *Hordeum vulgare* verloren 0,694
Wasser = 11,76 Proc.

II. Aschenbestimmung.

- a) 4,969 *Secal. corn.* von *Bromus secalinus* (lufttrocken)
gaben 0,179 Asche = 3,6 Proc.
b) 4,51 " " " von *Secale cereale* (bei 1000 getrock-
net) gaben 0,143 Asche = 3,17 Proc.
c) 5,206 " " " von *Hordeum vulgare* (bei 1000 getr.)
gaben 0,286 Asche = 5,49 Proc.

III. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

- a) 0,596 *Secal. corn.* von *Bromus secal.* (bei 1000 getr.)
gaben 0,964 CO² und 0,4745 HO.
b) 0,770 " " " von *Secale cereale* (bei 1000 getr.)
gaben 1,220 CO² und 0,575 HO.
c) 0,5125 " " " von *Hord. vulgare* (bei 1000 getr.)
gaben 0,6968 CO² und 0,3830 HO.

IV. Stickstoffbestimmung.

- a) 0,623 *Secal. corn.* von *Bromus secal.* (bei 1000 getr.)
gaben 0,154 H⁴N Cl, Pt Cl².
b) 0,646 " " " von *Secale cereale* (bei 1000 getr.)
gaben 0,366 H⁴N Cl, Pt Cl².
c) 0,9590 " " " von *Hord. vulgare* (bei 1000 getr.)
gaben 0,4924 H⁴N Cl, Pt Cl².

Diese Bestimmungen entsprechen, auf 100 Theile der Substanz berechnet, folgenden Zahlen für *Secale corn.* von:

	Brom. secal.		Secale cereale		Hord. vulgare	
	luft- trocken	b. 1000 getrocknet	luft- trocken	bei 1000 getr.	luft- trocken	bei 1000 getr.
1. Organische Stoffe	89,408	96,11	89,38	96,83	83,39	94,51
2. Wasser	6,972	0	8,10	0	11,76	0
3. Asche	3,620	3,89	2,91	3,17	4,84	5,49
	100,000	100,00	100,39	100,00	99,99	100,00.

Es ergeben sich ferner aus obigen Bestimmungen für 100 Theile der trocknen Substanzen für die näheren Bestandtheile folgende Zahlen:

	Brom. secal.	Sec. cereal.	Hord. vulg.
Kohlenstoff.....	44,75	43,21	37,08
Wasserstoff.....	8,75	8,29	8,30
Stickstoff.....	1,099	3,55	3,21
Sauerstoff.....	41,511	41,78	45,92
Asche.....	3,89	3,17	5,49
	100,00	100,00	100,00.

V. Immediat-Analyse.

a) *Secale corn.* von *Bromus secalinus*.

26,125 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz enthielten:

6,360 Gr. in Aether lösliche Stoffe
1,310 " " Weingeist " "
2,922 " " Wasser " "
1,658 " " Ammoniak " "
13,520 " Rückstand
0,355 " Verlust
<hr/> 26,125.

b) *Secale corn.* von *Secale cereale*.

20,64 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz enthielten:

5,24 Gr. in Aether lösliche Stoffe
3,25 " " Weingeist " "
2,96 " " Wasser " "
1,14 " " Ammoniak " "
7,99 " Rückstand
0,06 " Verlust
<hr/> 20,64.

c) *Secale corn.* von *Hordeum vulgare*.

20,00 Gr. der bei 100° C. getrockneten Substanz enthielten:

4,70 Gr. in Aether lösliche Stoffe
1,98 " " Weingeist " "
2,03 " " Wasser " "
1,09 " " Ammoniak " "
10,14 " Rückstand
0,11 " Verlust
<hr/> 20,00.

100 Theile der verschiedenen Mutterkornarten enthalten demnach:

	a. Bromus secal.		b. Secale cereale		c. Hord. vulgare	
	luft-trocken	bei 100°C. getr.	luft-trocken	bei 100°C. getr.	luft-trocken	bei 100°C. getr.
1. In Aether lösliche Stoffe..	22,4	24,34	23,36	25,42	20,8	23,5
2. In Weingeist lösliche Stoffe	4,6	4,90	14,48	15,77	8,6	9,64
3. In Wasser lösliche Stoffe..	10,3	11,10	13,20	14,37	9,07	10,15
4. In Ammoniak lösliche Stoffe	5,9	6,34	5,10	5,55	4,81	5,43
Rückstand ...	47,6	51,71	35,57	38,71	44,82	50,74
Verlust.....	1,3	1,32	0,28	0,28	0,54	0,54
Wasser.....	6,9	0	8,10	0	11,76	0
	99,0	99,71	100,09	100,10	100,40	100,00.

VI. Aschenanalyse.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde von jeder Mutterkornart 4 — 5 Gr. Asche, welche auf die oben beschriebene Weise gewonnen war, verwandt. Die Methode der Analyse war diejenige, welche in Wöhler's praktischen Uebungen in der chemischen Analyse (Göttingen 1853, p. 172 ff.) angegeben ist.

	a) Brom. secal.		b) Secale cereale		c) Hord. vulgare	
	mit	ohne	mit	ohne	mit	ohne
	Kohle, Sand, u. Verlust		Kohle, Sand, u. Verlust		Kohle, Sand, u. Verlust	
Kohle und Sand...	5,25	0	7,97	0	9,57	0
Kieselsäure	14,13	15,37	3,20	3,59	11,29	12,51
Eisenoxyd	1,30	1,31	0,63	0,70	2,91	3,22
Manganoxydoxydul	2,25	2,44	2,97	3,30	1,50	1,66
Magnesia	3,61	3,92	2,92	3,28	4,07	4,40
Kalk	1,48	1,61	1,78	2,00	1,97	2,18
Thonerde	1,01	1,09	0,30	0,33	0	0
Phosphorsäure	37,29	40,47	47,96	53,88	39,34	43,60
Natron	10,09	10,98	12,63	14,19	4,95	5,49
Kali	19,53	21,14	17,04	19,14	24,19	26,81
Chlornatrium	1,19	1,29	0	0	0	0
Verlust.....	2,81	0	2,04	0	0	0
	99,94	99,62	99,44	100,41	99,79	99,87.