

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG VON DROGEN- ASCHEN II.¹⁾

Von

L. ROSENTHALER und G. BECK.

Bern.

(Eingelangt am 24. Juli 1936.)

Während wir über die Menge von Asche, die man aus Drogen erhalten kann, zahlreiche Angaben besitzen, fehlt es an solchen über die qualitative Zusammensetzung der Drogenaschen. Untersuchungen, die darauf hinausgehen, alle in einer Drogenasche vorhandenen Bestandteile nachzuweisen, sind unseres Wissens überhaupt noch nie gemacht worden. Inwieweit es gelingt, die in den Drogenaschen in kleinen und kleinsten Mengen vorkommenden Bestandteile nachzuweisen, hängt einerseits von der Menge der Droge ab, die der Untersuchung unterworfen wird, andererseits von dem zum Nachweis verwendeten Verfahren. Daß zum Nachweis der nur in Spuren vorkommenden Bestandteile mikrochemische Verfahren angewandt werden müssen, rechtfertigt die Veröffentlichung an dieser Stelle.

Derartige Untersuchungen haben nach unserer Meinung ebensowohl Interesse für die *Drogenkunde*, als für die *Pflanzenphysiologie*. Es gehört ja zu den Aufgaben der *Drogenkunde*, die Zusammensetzung der Drogen möglichst vollständig festzustellen. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß sich die Herkunft der Drogen durch in ihnen vorhandenen seltenen Aschenbestandteile feststellen läßt. Schließlich besteht auch die Möglichkeit — man denke an die Lehren der Homöopathie —, daß auch Mineralbestandteile, die nur in kleinen Mengen in den Drogen vorkommen, an ihrer therapeutischen Wirkung beteiligt sind.

Für die *Pflanzenphysiologie* kommen derartige Untersuchungen in Betracht, seit wir wissen, daß die lange Zeit herr-

¹ Erste Mittlg. s. Pharm. Act. Helv.

schende Ansicht, wonach nur die 10 Elemente C, H, O, S, N, P, K, Ca, Mg, Fe für die Entwicklung aller Pflanzen nötig sind, nicht zu Recht besteht. Wir wissen jetzt, daß bei völligem Fehlen von Mangan, Zink, Kupfer und Bor Pflanzenkrankheiten auftreten können, und daß andere, an sich nicht unentbehrliche Mineralstoffe sich durch ihre, die Entwicklung stimulierende Wirkung nützlich machen können. Es verdient in diesem Zusammenhang Erwähnung, daß HOOGLAND den Nährstofflösungen Borsäure, Manganchlorid, Kuprisulfat, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Titandioxyd, Lithiumchlorid, Zinnchlorid, Kaliumjodid und Kaliumbromid zusetzen läßt, MAZÉ außerdem Natriumsilikat und Natriumfluorid.

Daß schließlich solche Untersuchungen auch für den Toxikologen von Wichtigkeit sein können, zeigen u. a. die Untersuchungen von GAUTIER über die Verbreitung des Arsens und die von BORINSKI über die Verbreitung des Quecksilbers.

Im übrigen muß darauf hingewiesen werden, daß die Pflanzenphysiologie bei derartigen Untersuchungen andere, und zwar strengere Anforderungen an das Ausgangsmaterial stellt, als die Drogenkunde, da die letztere die Handelsware zu berücksichtigen hat, die Pflanzenphysiologie aber verlangen muß, daß nur tatsächliche Pflanzenbestandteile zum Nachweis kommen, daß dagegen äußere Verunreinigungen, insbesondere solche von Staub und anhaftender Erde, streng ausgeschlossen werden. BERTRAND und seine Mitarbeiter kommen dieser Forderung dadurch nach, daß sie die zu untersuchenden Gegenstände einer sehr sorgfältigen mechanischen Reinigung unterziehen. Da eine solche bei unserem Material z. T. schon wegen der zu verarbeitenden Menge, z. T. auch wegen dessen Art auf Schwierigkeiten stößt, so veröffentlichen wir hier nur die Untersuchung über zwei Drogen, bei denen ihrer Art nach Verunreinigungen durch Staub aus der Umgebung der Pflanzen und anhaftende Erde ausgeschlossen sind. Solche sind Cortex Quil-lajae, die nur aus den inneren Teilen der Rinde besteht und das geschälte Kalmusrhizom.

Auch in einem anderen Punkt gehen die Interessen der Pflanzenphysiologie und der Drogenkunde auseinander, nämlich in der Frage über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung

der Asche und der Art und Menge der in der Pflanze vorhandenen Mineralbestandteile. Auch hier kann sich die Drogenkunde mit der Feststellung des in der Asche tatsächlich Vorhandenen begnügen, während für die Pflanzenphysiologie nur die in der Pflanze vorhandenen Stoffe von Interesse sind. Trotzdem kann auch die Pflanzenphysiologie die Aschenanalyse nicht entbehren, da eine erhebliche Anzahl von Stoffen in den Pflanzen in so geringer Menge vorhanden ist, daß sie nicht direkt — auch nicht durch die empfindlichsten mikrochemischen Verfahren — in ihr nachgewiesen werden können. Damit erhebt sich aber auch die Frage, welche Veränderungen bei der Gewinnung der Asche eintreten können.

Solche liegen z. T. in dem Verlust flüchtiger Stoffe, wie Quecksilber, Arsen, Jodiden, Ammoniak und Ammoniumsalsen; weiter kann sich Phosphor aus den Phosphaten verflüchtigen, wenn Kieselsäure und Kohle in der Glühhitze auf sie einwirken. Dabei ist aber wohl nur in den ungünstigsten Fällen mit einer quantitativen Verflüchtigung der genannten Stoffe zu rechnen, da wir Quecksilber, Arsen und Ammonium in den bisher untersuchten Aschen angetroffen haben, wobei dahingestellt sei, inwieweit bei dem letzteren eine Entstehung bei der Veraschung in Frage kommt. Daß eine Bildung bestimmter Verbindungsformen bei der Veraschung eintreten kann, so die von Sulfaten, Phosphaten und Karbonaten, ist bekannt. Es sei hier noch weiter auf die Entstehung von Sulfiden hingewiesen, die durch die Einwirkung von Kohle auf Sulfate zustandekommt, wie überhaupt bei der Darstellung großer Aschenmengen die reduzierende Wirkung der Kohle zu berücksichtigen ist.

Einer Erörterung bedarf weiter die Frage, inwieweit Fehler durch Einschleppung von Stoffen aus den benützten Gefäßen und Reagentien möglich sind. Daß letztere nur in reinem Zustand verwendet wurden, ist selbstverständlich; in einzelnen Fällen wurden sie noch besonders gereinigt, so das während der Analyse verwendete Bariumchlorid durch Ausfällen der konzentrierten Lösung durch Salzsäure, die Oxalsäure durch Umkristallisieren. Daß unsere Reagentien nicht zu Fehlern Veranlassung gegeben haben, glauben wir daraus schließen zu dürfen, daß unsere mit verschiedenen Drogen erhaltenen Ergebnisse Verschiedenheiten gerade bei

Stoffen, wie Arsen, Quecksilber u. a. Schwermetallen aufweisen, bei denen am ehesten eine Einschleppung in Frage kommt. Derselbe Schluß dürfte für die in der Analyse benützten Glas- und Porzellengefäße zu Recht bestehen. Da wir für die Veraschungen eine Quarzschale benutzt haben, die außer Silizium nur noch Spuren von Titan enthielt, wie die Analyse ergab, so sind auch hier Fehler auszuschließen, umso mehr, als wir auf Kieselsäure in Aschen prüften, die wir in kleinen Mengen besonders in einer Nickelschale herstellten.

Schließlich haben wir Fehler, die durch die Verwendung von Filtrierpapier entstehen können, sei es durch Abgabe von Stoffen aus diesem, sei es durch Adsorption daran, dadurch vermieden, daß wir die Filtration nach Möglichkeit durch Zentrifugieren ersetzten. Unter diesen Umständen sind die gewonnenen Ergebnisse nur noch von den zu Trennungen und Nachweisen bestimmten Verfahren abhängig. Soweit diese makrochemischer Art sind, wird über sie an anderer Stelle berichtet. An dieser Stelle seien nur die zum Nachweis benützten mikrochemischen Verfahren angegeben.

Zum Nachweis von Arsen und Antimon wurde das MARSH'sche Verfahren unter Benützung des von BILLETER angegebenen Apparates benützt, zur Trennung von Arsen und Antimon in den Spiegeln das von dem einen von uns angegebene Pantosept-Verfahren². Zur Prüfung auf Zinn wandten wir die Reaktion mit Kakothelin an, zu der auf Wismut seine Reduktion durch alkalische Stannitlösung und seine Reaktion mit dem Antipyrin-Kaliumjodid-Reagens von CAILLE u. VIEL. Quecksilber schlugen wir nach dem älteren STOCK'schen Verfahren auf einer Kupferspirale nieder; der Nachweis erfolgte dann in bekannter Weise als Quecksilberjodid. Blei wurde aus salpetersaurer Lösung durch Elektrolyse anodisch als Bleiperoxyd abgeschieden und dieses mit der Lösung von Tetramethyl-diamido-diphenylmethan nachgewiesen. Kupfer war stets in solcher Menge vorhanden, daß makrochemische Reaktionen zu seinem Nachweis genügten.

Zum Nachweis von Zink wurde von der FISCHER'schen Dithizon-Reaktion Gebrauch gemacht. Färbte sich der Tetrachlorkohlenstoff rot, so wurde er nach RIENÄCKER u. SCHIFF mit Natronlauge durchgeschüttelt, die sich dann bei Anwesenheit von Zink rot färbt; in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase war dann in den untersuchten Fällen keine Rotfärbung mehr und also kein Kadmium vorhanden (H. FISCHER). Auf Nickel wurde mit dem TSCHUGAJEFF'schen Dimethylglyoxim-Reagens geprüft, auf Kobalt mit α -Nitroso- β -Naphthol nach ILINSKY und v. KNORR, sowie mit dem Dithizonreagens von H. FISCHER. Da

² L. ROSENTHALER, Toxikologische Mikroanalyse (1935), S. 45 u. 49.

Kobalt nicht aufgefunden werden konnte, obgleich anzunehmen ist, daß es, wenn auch in viel geringerer Menge, so doch etwa ebenso häufig auftritt, als Nickel, so waren offenbar die von uns angewandten Verfahren nicht empfindlich genug.

Vanadin wurde durch die katalytische Beschleunigung der ohne seine Gegenwart nur sehr langsam eintretenden Anilinschwarz-Bildung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure nachgewiesen³, Molybdän durch die Rotfärbung, die durch Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure eintritt und sich mit Chloroform ausschütteln läßt⁴. Auf Fluorid wurde teils durch die Zirkon-Alizarin-Reaktion nach DE BOER geprüft, teils durch die Überführung in Siliziumfluorid und Siliko-Molybdänsäure nach FEIGL und KRUMHOLZ. Zum Nachweis von Bromid und Jodid wurde die entsprechende Silberfällung mit Soda geschmolzen, der wässrige Auszug der Schmelze nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mit Ferrisulfat versetzt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Flüssigkeit wurde nach Abtrennung des Chloroforms das Eisen mit Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in der Gaskammer mit 50%iger Essigsäure und Kaliumpermanganat versetzt. Den Abschluß der Gaskammer bildete ein mit Fluoreszeinelösung getränktes Papier.

Außer den mikrochemischen wurden auch mikrophysikalische Untersuchungsverfahren herangezogen, so die gewöhnliche Spektralanalyse zur Prüfung auf Baryum, Strontium, Lithium, Rubidium, mit Erfolg nur bei ersterem. Ein aus der Schwefelammoniumfällung hergestellter Oxalatniederschlag wurde mit Hilfe der Emissions-Spektralanalyse unter Verwendung von ultraviolettem Licht — ohne Erfolg — auf seltene Erden untersucht.

Die Radioaktivität der Aschen wurde mit dem Doppelfaden-Elektrometer bestimmt.

Ergebnisse:

Quillaja-Rinde.

Verascht wurden 3 kg; die daraus gewonnene Asche wog 304 g.
Gefunden wurden:

Kationen: Quecksilber, Wismut, Blei, Kupfer, Nickel, Mangan, Eisen, Titan, Aluminium, Baryum, Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Anionen: Chlorid, Sulfat (Sulfid), Phosphat, Borat, Kar-

³ WITZ u. OSMOND, B. 19, Ref. 318 (1886).

⁴ SPIEGEL u. MAASS, B. 36, 512 (1903).

bonat, Silikat, ferner in unbekannter Verbindungsform Vanadin und Molybdän.

Davon waren Quecksilber, Blei, Wismut und Vanadin nur in Spuren vorhanden.

In 1 g Asche wurde eine Radioaktivität festgestellt, die $2,10^{-12}$ g Radium entspricht.

Kalmus-Rhizom (russisches).

Verascht wurden $4\frac{1}{2}$ kg; Gewicht der Asche 165 g.

Gefunden wurden:

Kationen: Wismut, Kupfer, Antimon, Nickel, Mangan, Titan, Eisen, Aluminium, Zink, Baryum, Kalzium, Magnesium, Kalium, Natrium, Ammonium.

Anionen: Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat (Sulfid), Phosphat, Borat, Karbonat, Silikat, ferner in unbekannter Verbindungsform Arsen.

Davon Quecksilber, Antimon, Nickel und Bromid nur in Spuren.

In 1 g Asche Radioaktivität entsprechend $4,10^{-12}$ g Radium.

Schl u ß b e t r a c h t u n g.

Die selbstverständliche Vorbedingung für das Vorkommen der Mineralstoffe in den Pflanzen ist ihre Anwesenheit in dem Boden, auf dem die Pflanze wächst. Vergleichen wir die Verbreitung der Elemente in der Erdrinde, wie sie beispielsweise aus Ausführungen von J. u. W. NODDACK⁵ hervorgeht, mit den Aschebestandteilen, die wir in Quillajarinde, Kalmusrhizom und Bärentraubenblättern⁶ gefunden haben, so ergibt sich, daß wir mit Ausnahme von Zirkon und Strontium alle Elemente aufgefunden haben, die bis 10^{-4} in der Erdrinde vorkommen. Daß wir kein Strontium gefunden, hängt wohl damit zusammen, daß es sehr schwer ist, die in Betracht kommenden kleinen Mengen neben dem in großen Mengen vorhandenen Kalzium nachzuweisen. Zirkon haben wir wohl deshalb nicht nachweisen können, weil Zirkonminerale außerordentlich schwer angreifbar sind und wohl auch von der Pflanze nicht angegriffen werden. Es ist ferner zu erwähnen, daß die verschie-

⁵ Ztschr. angew. Chem. 49, 1 (1936).

⁶ Pharm. Act. Helv. I. c.

denen Elemente auf sehr verschiedene Weise in der Erdrinde verteilt sind. Die eine Gruppe, zu der u. a. Gallium, Quecksilber und Vanadin gehören, findet sich in feinverteiltem Zustand in allen Gesteinen, während andere Elemente, wie Blei, Zinn und Wolfram, sich nur in Adern angereichert und lokalisiert vorfinden. Damit ist es wohl zu erklären, daß wir Quecksilber aufgefunden haben, das geochemisch zu den seltensten Elementen gehört, nicht dagegen die viel häufiger vorkommenden seltenen Erden, Lithium und Rubidium. Zur Erklärung der Tatsache, daß wir auch eine Anzahl von Elementen gefunden haben, deren geochemische Konzentration geringer ist als 10^{-4} , sei sowohl auf das selektive Aufnahmevermögen der Pflanzen, als auf die Tatsache hingewiesen, daß die Empfindlichkeit der zum Nachweis der verschiedenen Elemente dienenden Verfahren verschieden groß ist.
