

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu München.

1872. Heft I.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1872.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 2. März 1872.

Herr Volhard bespricht eine von Herrn Heinrich Struve vorgelegte Abhandlung:

„Ueber die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure“

Die bekannte Erscheinung der blauen Färbung einer Guajactinctur durch verschiedene sowohl anorganische als auch organische Körper können wir uns nur durch eine und dieselbe Ursache erklären, so verschieden auch die sie hervorruhenden Körper sein mögen. Es ist eine Oxydations-Erscheinung, eine Uebertragung activen Sauerstoffs. Nennen wir einige dieser Körper, so steht oben an der Platinmohr, dann folgen Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd, mangansaures Kali, dann die organischen Substanzen, nämlich Blut, Speichel, Eiter, Gummi, verschiedene Pflanzenauszüge etc.

Beim Blut ist es am schwersten, die Erscheinung zu beobachten, denn durch die rothe Blutfarbe wird die blaue Färbung der Guajactinctur verdeckt. Bei allen organischen Substanzen tritt diese Reaction viel deutlicher und rascher ein, wenn man Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt, wie dieses ja bei der Blutreaction und bei der Reaction mit Malzauszug hinreichend bekannt ist.

In diesen Erscheinungen haben wir einen einfachen Oxydationsprocess, bei welchem wir bis jetzt nur wissen, dass sich die Hyperoxyde reduciren. Was aber für Veränderungen bei den organischen Verbindungen erfolgen, ist noch unbekannt.

Wenn wir im Stande wären, die Guajactinctur durch eine andere leicht oxydirbare Substanz zu ersetzen, so müssten, wenn die Hyperoxyde eine Oxydation verursachen sollten, auch die genannten organischen Substanzen nicht nachstehen.

Eine derartige Substanz bietet sich uns in der Pyrogallussäure dar, die nach den Untersuchungen von A. Rösing¹⁾ mit Unrecht den Namen einer Säure trägt. Im trockenen Zustande verändert sie sich an der Luft nicht, ihre Auflösung in Wasser dagegen, die vorübergehend schwach Lackmuspapier röthet, nimmt nach und nach eine weingelbe Farbe an, doch Wochen und Monate lang kann eine derartige Lösung der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt bleiben, ohne dass die Färbung derselben in eine tief braune übergeht.

Durchaus anders sind aber die Oxydations-Erscheinungen der Pyrogallussäure bei Gegenwart von Sauerstoff unter Mitwirkung verschiedener Substanzen. Am bekanntesten sind diese Erscheinungen bei der Gegenwart von Alkalien, indem hier eine Lösung von Pyrogallussäure fast augenblicklich eine tief braunrothe Farbe annimmt, aus der sich nach und nach eine amorphe braune Masse ausscheidet. Auf diese Erscheinung gründet sich nach J. von Liebig's Vorschlag die Benützung der Pyrogallussäure zu eudiometrischen Bestimmungen.

Durchaus ähnliche Erscheinungen treten auf, wenn man an Stelle der Alkalien verschiedene Hyperoxyde oder Oxyde

1) J. f. p. Ch. 1857. 71. 325.

benutzt. Bei diesen erfolgt die Oxydation fast noch schneller, so dass solche Lösungen sich überaus rasch tief braun färben und einen amorphen dunkelbraunen Niederschlag abscheiden. In dieser Hinsicht zeichnen sich ganz besonders das Manganhypersoxyd, das mangansaure Kali, Bariumhypersoxyd und das Kupfersoxyd aus.

Das Bleihypersoxyd wirkt langsam und in demselben finden wir gleichsam den Uebergang zu den Erscheinungen, die sich bei der Gegenwart von verschiedenen organischen Substanzen zeigen. Wenn man zu einer verdünnten Lösung von Pyrogallussäure eine kleine Quantität von Bleihypersoxyd hinzugibt, so nimmt die Lösung erst nach einigen Stunden eine bräunliche Färbung an und diese zeigt sich vorzüglich unmittelbar über dem am Boden des Glases liegenden Bleihypersoxyd. Lässt man eine derartige Lösung einige Tage stehen, so färbt sie sich durch und durch hellbraun, zumal bei häufigem Umschütteln. Wenn man dann die Lösung vom Bodensatz abgiesst und diesen unter dem Mikroskope untersucht, so beobachtet man zwischen den amorphen Partikeln des Bleihypersoxyds kleine gelblich gefärbte haarförmige Nadeln. Diese Beobachtung belehrt uns schon augenblicklich, dass wir es hier bei der Oxydation der Pyrogallussäure neben der dunklen Färbung der Lösung mit noch einem anderen Oxydationsproducte zu thun haben, das sich durch grosse Unlöslichkeit im Wasser auszeichnet.

Vertauschen wir bei diesem Versuche das Bleihypersoxyd mit einer Lösung von Gummi, mit einem Malzauszuge, mit Weintraubensaft, Blut, Blutfarbstoff, Speichel, so erfolgen nach und nach dieselben Erscheinungen.

Bei Gegenwart der genannten Substanzen nimmt eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure nach und nach eine rein weingelbe oder auch dunklere Farbe an und scheidet in der Ruhe bald an der Oberfläche der Lösung, bald an den Seitenwänden des Glases, bald am Boden kleine gelbe

oder orangegelbe haarförmige Nadeln aus, während die Lösung durchaus klar bleibt. Wie schnell diese Ausscheidung der Krystalle erfolgt, hängt von der Concentration der angewandten Lösungen und von dem Zutritt der Luft ab.

Am leichtesten erhält man diese Reaction, meinen bisherigen Erfahrungen nach, unter Anwendung von Gummi arabicum.

Lässt man zum Beispiel in eine verdünnte Lösung von Pyrogallussäure einzelne Körner von Gummi arabicum hineinfallen, so bemerkt man bald, dass sich die Gummistücke mit einer mehr oder weniger dunkelbraunen Zone umgeben, die sich nach oben hin nur wenig mittheilt. Hier erfolgt die Einwirkung des Gummi arabicum zu heftig, daher die dunkelbraune Farbe, und aus diesen Lösungen scheiden sich auch wenige Krystalle aus.

Besser ist es desswegen, zu einer Lösung von Gummi arabicum die Pyrogallussäure hinzuzugeben, die sich augenblicklich auflöst. Unter Anwendung von 50 CC. Wasser mit 1% Gummi und 0,2 Pyrogallussäure tritt fast augenblicklich eine gelbliche Färbung der Lösung ein und schon nach wenigen Stunden ist die Ausscheidung der krystallinischen Nadeln mit blossen Auge bemerkbar, während die Lösung sich immer dunkler färbt.

Beyor wir diese Erscheinungen weiter verfolgen, müssen wir erst die Eigenschaften der sich bildenden und ausscheidenden Nadeln näher kennen lernen.

Wie schon gesagt, zeichnen sich diese haarförmigen Nadeln durch grosse Unlöslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, dagegen sind sie viel leichter in Alkohol und in Chloroform löslich. Unter Mithülfe von Wärme lösen sie sich viel leichter auf und hierin besitzen wir ein einfaches Mittel, um die Krystalle in reinem Zustande darzustellen. Die reinen Nadeln besitzen eine schöne bronze Farbe und Glanz, der sich an der Luft nicht verändert.

Eine bestimmte krystallographische Form an diesen haarförmigen Nadeln zu erkennen, war bisher noch unmöglich. Erfolgt die Ausscheidung derselben bei völliger Ruhe recht langsam, so ist es interessant, diese Bildungen unter dem Mikroskope zu beobachten. Sie erscheinen dann nämlich — ja hin und wieder auch selbst dem unbewaffneten Auge — als kleine büschelförmige Massen, die nach unten hin zu einer dichteren Spitze sich vereinigen. Mit Hülfe des Mikroskopes erkennt man dann, dass die haarförmigen büschelartigen Ausscheidungen wie von einem Punkte ausgehen, wobei sich der untere Theil kelchförmig gebildet hat, aus dem lange Büschel herauswachsen. Es gelingt auch oft genug, diese sogenannten Kelche von den Büscheln isolirt zu beobachten.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieser Krystalle gegen verdünnte Lösungen von caustischen oder kohlensauren Alkalien. Hat man nämlich eine Lösung der Krystalle in Wasser, Alkohol oder Chloroform und setzt dazu tropfenweise eine verdünnte Lösung eines Alkalis, am einfachsten Ammoniak, so färbt sich die Lösung fast augenblicklich intensiv blau. Diese Farbe hält aber nicht lange, nach und nach geht sie in eine grünliche und dann in eine dunkelgelbe über. Aus einer solchen Lösung erhält man durch Abdampfen nur einen amorphen Rückstand. Zur Hervorrufung dieser blauen Farbe sind die geringsten Spuren dieses Körpers hinreichend und somit besitzen wir in dieser Farbenerscheinung eine ausgezeichnet empfindliche Reaction, nicht allein um Spuren dieser Verbindung nachzuweisen, sondern um sie auch auf ihre Reinheit zu prüfen. So lange nämlich diese Verbindung noch mit Spuren von Pyrogallussäure oder mit anderen Zersetzungsprodukten derselben verunreinigt ist, tritt auf Zusatz von verdünntem Ammoniak keine blaue Farbe ein, sondern eine mehr oder weniger bräunliche.

Wir besitzen somit zum Nachweis dieses Körpers zwei charakteristische Erscheinungen, nämlich die unter dem Mikroskope und zweitens die mit Alkalien, am einfachsten mit verdünntem Ammoniak. Beide Reactionen vereinigte ich so viel als möglich bei allen verschiedenen Versuchen.

Zu den meisten Versuchen benutzte ich Probircylinder von 20 CC. Inhalt mit eingeriebenem Glasstöpsel. In solche brachte ich die zu prüfenden Substanzen zusammen, und wenn nach einiger Zeit die Reaction festgestellt werden sollte, so wurde zuerst die Lösung vorsichtig in einen anderen Probircylinder so viel als möglich übergegossen. Alsdann eine kleine Probe des unbedeutenden Rückstandes unter dem Mikroskope untersucht. Einerlei wie hierbei das Ergebniss war, wurde der Probircylinder mehrere Male mit Wasser ausgespült und darnach 1 CC. Wasser hineingegeben. Wurde nun durch Hinzugabe eines Tropfens verdünnten Ammoniaks eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung hervorgerufen, so bestätigte diess die Beobachtung unter dem Mikroskope.

Diese Reaction ist besonders wichtig, um-sich in Niederschlägen von der Gegenwart dieses Körpers zu überzeugen. So zum Beispiel bei dem oben erwähnten Versuche mit Bleihyperoxyd. Hat man nämlich den schweren schwarzen Bodensatz im Probircylinder durch Abstellenlassen mit Wasser ausgewaschen, so erhält man auf Zugabe von sehr verdünntem Ammoniak eine prächtig blaue Farbe.

An der Luft verändert sich diese Verbindung nicht, bei höherer Temperatur schmilzt sie und sublimirt zum Theil unter Hinterlassung von etwas Kohle, wodurch sie an Alizarin erinnert. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtiger carmoisinrother Farbe auf.

Fassen wir die aufgeführten Eigenschaften dieses Körpers zusammen, so entsprechen dieselben vollständig dem Oxy-

dationsproducte der Pyrogallussäure, das von Aimé Girard unter dem Namen Purpurogallin²⁾ beschrieben worden ist.

Girard erhielt diesen Körper durch Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf Pyrogallussäure, oder auch durch andere Oxydationsmittel, am besten unter Anwendung von mangansaurem Kali mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme.

Zu den angeführten Eigenschaften des Purpurogallins muss ich noch hinzufügen, dass es, ebenso wie die Pyrogallussäure, die Trommer'sche Kupferreaction gibt. Versetzt man eine Lösung von Purpurogallin mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen violett-rothen Niederschlag, der durch Kochen eine dunklere Farbe annimmt. Behandelt man diesen Niederschlag mit Kalilösung, so löst er sich mit dunkler Farbe auf und nach dem Erhitzen erfolgt eine Ausscheidung von Kupferoxydul. Verdünnte, wie concentrirte Salzsäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf diesen Körper. Concentrirte Salpetersäure wirkt energischer, denn behandelt man das an der Luft getrocknete Purpurogallin mit derselben, so färbt sie sich zuerst schwach rosa, bald nimmt die Färbung zu, wird orange, um schliesslich in eine rein gelbe Farbe überzugehen. Unter Mithülfe von Wärme erfolgt diese Zersetzung viel rascher.

Für meine Untersuchungen war die Feststellung des Factums dieser Oxydations-Erscheinungen durch eine Reihe so verschiedener Körper von grösster Wichtigkeit und ich hoffe, dass Physiologen von Fach an diese Thatsache anknüpfend neue Gesichtspunkte für die Bedeutung des Blutes im thierischen Organismus, wie für die Bedeutung des Gummi im Pflanzenreiche erhalten. Durch dieses gleichartige Verhalten einer Blut- und einer Gummi-Lösung zur Guajactinctur

2) Zeitschrift für Chemie 1870. VI. 86.

und zur Lösung von Pyrogallussäure sind wir meiner Ansicht nach berechtigt, beiden Substanzen eine ähnliche Function zuzuschreiben. Beide sind Sauerstoffträger und veranlassen hierdurch die mannigfaltigsten Oxydationprocesse, wobei sie aber auch zugleich bestimmte Veränderungen erleiden. Was das Blut im Thierreich, das ist das Gummi im Pflanzenreich. Mir kommt es aber nicht zu, diese Parallele weiterzuführen, zumal da in dieser Richtung hin erst weitere Versuche ausgeführt werden müssen.

Kehren wir aber wieder zu den Oxydations-Erscheinungen der Pyrogallussäure zurück, so verdient hervorgehoben zu werden, dass eine Gummi-Lösung, ebenso wie sie durch Kochen die Eigenschaft eine Guajactinctur zu bläuen nicht verliert, auch nicht die Einwirkung auf die Pyrogallussäure einbüsst, nur erfolgen beide Reactionen viel langsamer.

Anders ist es, wenn man das Gummi arabicum nach der Vorschrift von Neubauer⁸⁾ durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure zu reinigen versucht. Ein so dargestelltes Gummi enthält meinen Erfahrungen nach immer Spuren von Chlor, die sich in den Lösungen durch Silberlösung nachweisen lassen, und ist nicht allein einer Lösung von Pyrogallussäure gegenüber indifferent, sondern bläut auch die Guajactinctur nicht.

In einem Versuche, der in dieser Hinsicht ausgeführt wurde, stand die Lösung mehrere Monate ohne Abscheidung der geringsten Spuren von Purpurogallin. Die Lösung nahm nach und nach eine reine weingelbe Farbe an, es schied sich aber nichts aus. Schliesslich stellten sich in der Lösung Schimmelbildungen ein und hierbei erfolgten zugleich unbedeutende Ausscheidungen von Purpurogallin und zwar eingelagert zwischen den Schimmelfäden.

Diese Beobachtung scheint mir von Bedeutung, denn

8) Muspratt's Chemie 2. Auf. B. 2 S. 155.

hier finden wir, dass mit dem Eintritt des Vegetationsprocesses als secundäre Erscheinung sich der Oxydationsprocess einstellt.

In der Folge hoffe ich, noch auf andere ähnliche Erscheinungen aufmerksam machen zu können.

Wendet man dagegen zur Reinigung des Gummi arabicum Essigsäure an, so erhält man ein Gummi, das auf Pyrogallussäure wie das ungereinigte einwirkt.

Von besonderem Interesse erschien es mir, dass ein Malzauszug, wie wir ihn nach den Angaben von Schönbein zum Nachweis der kleinsten Mengen von Wasserstoffhyperoxyd bereiten, dieselbe Bildung von Purpurogallin hervorruft. Um diese Erscheinungen beobachten zu können, hat man nur nöthig, zu einigen Cubikcentimetern eines Malzauszuges Spuren von Pyrogallussäure hinzuzugeben. Die Lösung nimmt bald eine dunklere Farbe an und nach einiger Zeit, oft erst nach einigen Tagen, scheiden sich in reichlichster Menge die haarförmigen Nadeln des Purpurogallins ab.

Auf diese Erscheinung hin glaube ich, dass die wirksame Substanz im Malzauszuge, um Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, im Gehalte an Gummi zu suchen ist. Hierfür spricht auch noch die Thatsache, dass ein Malzauszug, zu dem man einige Tropfen Chloroform hinzugefügt hat, sich ohne Veränderung und ohne Einfluss auf seine Empfindlichkeit für Wasserstoffhyperoxyd Monate lang aufbewahren lässt. Hierdurch ist man der jedesmaligen Darstellung vom frischen Malzauszug zu Prüfungen auf Wasserstoffhyperoxyd überhoben, denn, wie bekannt, mit dem Eintritt der freiwilligen Zersetzung nimmt die Empfindlichkeit des Malzauszuges ab, um schliesslich gänzlich aufzuhören.

Bezüglich der Erscheinungen unter Anwendung von Blut ist noch Folgendes zu erwähnen. Frisches Blut wirkt energischer und schneller als altes Blut. Eine Blutlösung, die so verdünnt ist, dass man sich von der Gegenwart des Blutes nur

durch die so überaus empfindliche Guajacreaction überzeugen kann, natürlich unter Anwendung von Terpentinöl, wirkt in ähnlicher Weise nur langsam. Wendet man frisches Blut an, nämlich 2 CC. Blut zu 200 CC. Wasser mit 0,5% Pyrogallussäure, so entsteht nach einigen Augenblicken in der Lösung ein lichter Niederschlag, der unter dem Mikroskope durchaus amorph erscheint. Die Lösung färbt sich dunkler, der Niederschlag wird ebenso dunkler und schon nach 24 Stunden sind deutliche Ausscheidungen von Purpurogallin bemerkbar, was vorzüglich davon abhängt, ob man die Flüssigkeit häufiger geschüttelt hat oder nicht. Untersucht man nun einen Theil dieser trüben Flüssigkeit, so erhält man durch Filtration eine klare stark gelb gefärbte Lösung, die durch Zusatz von Ammoniak eine dunkelbraune Farbe annimmt. Wäscht man den Rückstand auf dem Filter mit Wasser aus, so erhält man erst eine Lösung von gelber Farbe, die auf Zusatz von Ammoniak eine schmutzig braune Farbe annimmt, doch bald darauf folgen solche Lösungen, die die blaue Reaction mit Ammoniak geben. Der dunkelbraune Rückstand auf dem Filter gibt nach dem Auswaschen und Trocknen und nach bekannter Behandlung mit Essigsäure und Salmiak die schönsten Häminkrystalle.

Bei dieser überaus grossen Oxydationsfähigkeit der Pyrogallussäure wäre es ja aber denkbar, dass alle Substanzen in auflöslichem Zustande eine Einwirkung auf sie ausüben könnten. Dem ist aber nicht so, denn nach meinen Erfahrungen bildet sich in den Lösungen von Pyrogallussäure kein Purpurogallin bei Gegenwart von Rohrzucker, Traubenzucker, Stärke und von thierischen Flüssigkeiten, Pepsin und Harn. In Bezug der Albumine und der leimgebenden Lösungen sind meine Versuche noch nicht abgeschlossen.

Nach diesen Versuchen lag es auf der Hand, noch das Verhalten der ozonisirten Oele gegen Pyrogallussäure zu versuchen und zwar am besten und einfachsten mit dem Represen-

tantan derselben, dem Terpentinöl. Hierzu muss ich zuerst auf die von Schönbein⁴⁾ im Jahre 1860 mitgetheilten That- sachen zurückgehen, indem ich seine Worte aufführe: „Der im ozonisirten Terpentinöl vorhandene übertragbare Sauer- stoff befindet sich, meinen früheren Angaben gemäss, eben- falls im $\oplus$ Zustand und meine Versuche zeigen, dass dieses Oel, wie reichlich es auch mit $\oplus$ beladen sein mag, die damit vermischte oder geschüttelte Brenzgallussäurelösung nicht merklich zerstört, d. h. färbt und unter diesen Um- ständen auch nicht seines positiv-activen Sauerstoffes be- raubt wird.

Diese Angabe Schönbeins kann ich nicht nur nicht be- stätigen, sondern gerade im Gegentheil nach meinen Er- fahrungen gibt es keinen so schönen Beweis und Beleg für die Oxydationserscheinungen der Pyrogallussäure, als ge- rade das Verhalten derselben zum ozonisirten Terpentinöl.

Bringt man in einer Flasche mit Glasstöpsel ozonisirtes Terpentinöl mit Pyrogallussäure im trockenen Zustande zu- sammen und setzt die Flasche dem directen Sonnenlichte aus, so färbt sich sehr bald das Oel stärker gelb. Von der Pyrogallussäure wird aber wenig aufgelöst, doch sie erleidet eine Veränderung, indem nach und nach ihre Farbe eine dunklere wird und schliesslich geht sie in eine braune harz- artige Masse über, die an den Wänden des Glases fest an- sitzt. Schüttelt man ein solches Terpentinöl mit stark ver- dünntem Ammoniak, so erhält man eine hellbraun gefärbte Lösung.

Anders sind die Erscheinungen unter Anwendung von Pyrogallussäurelösung.

Schüttelt man in einer Flasche mit eingeriebenem Glas- stöpsel Terpentinöl mit einer Lösung von Pyrogallussäure, so findet fast augenblicklich eine Reaction statt, die man am

4) J. f. p. Ch. 1860. 81. 5.

deutlichsten bemerkt', wenn nach wenigen Augenblicken der Ruhe beide Flüssigkeiten sich trennen. Die untere Flüssigkeit, das Wasser, hat eine bräunliche oder auch rosa rothe Farbe angenommen, während das Terpentinöl, wenn es schon vor dem Versuche eine gelbliche Farbe hatte, jetzt viel stärker gelb gefärbt ist. Wiederholt man das Schütteln und Abstehenlassen der Flüssigkeiten einige Male, so bemerkt man bald, dass die Farbennüancen der Flüssigkeiten sich nicht mehr ändern. Jetzt lässt man die Lösungen sich vollständig trennen, giesst dann das Terpentinöl vorsichtig ab und ersetzt es durch frisches. Man schüttelt wieder und bemerkt, dass das Wasser sich dunkler färbt, während das Terpentinöl nun wieder die intensivere gelbe Färbung annimmt. Nach einiger Zeit muss man wieder das Oel abgiessen, durch neues ersetzen und so weiter.

Aus diesen Farbenerscheinungen müssen wir folgern, dass hier eine Einwirkung des Terpentinöls auf die Pyrogallussäure stattfinden muss. Welcher Art dieselbe aber ist, erkennen wir erst dann, wenn wir eine kleine Quantität des von der Lösung abgegossenen Terpentinöls in einem Probircylinder mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak schütteln. Das Wasser färbt sich blau, freilich auch nur vorübergehend, um dann eine schmutzig grüne und schliesslich eine gelbe Farbe anzunehmen.

Auf diese Reactionserscheinungen hin sind wir berechtigt, zu behaupten, dass sich bei der Einwirkung des ozonisirten Terpentinöls auf die Pyrogallussäurelösung Purpurogallin bildet, das von dem Oele aufgelöst wird, während im Wasser neben der unzersetzten Säure noch die anderen Spaltungsproducte der Säure zurückbleiben.

In der blauen Färbung des mit Wasser geschüttelten Terpentinöls nach Zusatz von Ammoniak besitzen wir auch gleich ein einfaches Mittel, um den Punkt festzustellen, wenn

in einem Versuche alle Pyrogallussäure durchs Terpentinöl zerlegt ist.

Das Purpurogallin aus solchen Lösungen in Terpentinöl abzuscheiden, ist mir noch nicht gelungen. Unterwirft man solche Lösungen der Destillation, so gehen mit dem Dämpfen des Oels Spuren von neuen Zersetzungsproducten des Purpurogallins über, indem das Destillat gelblich gefärbt erscheint und auf Zusatz von Wasser und Ammoniak eine braungelbe Farbe annimmt. Ebenso verhält sich der Rückstand in der Retorte.

Das mehr oder weniger dunkelroth gefärbte Wasser reagirt sauer und enthält eine Reihe von Oxydationsproducten, die noch nicht näher untersucht worden sind. Einige derselben sind flüchtig und besitzen einen durchdringenden eigenthümlichen Geruch, der an Phenol und Anilin erinnert. Ferner gibt dieses Wasser in ausgezeichnetem Grade die Trommersche Kupferreaction.

Ob ich diese Zersetzungsproducte der Pyrogallussäure unter Anwendung von Terpentinöl noch weiter verfolgen werde, muss ich dahingestellt sein lassen und würde mich desswegen sehr freuen, wenn diese Untersuchungen von anderer Seite her in einem europäischen Laboratorium mit anderen Mitteln als mir hier zu Gebote stehen, aufgenommen werden würden.

Wie diese eben angeführten Thatsachen im offenbaren Widerspruch mit den sonst so sorgfältigen Beobachtungen von Schönbein stehen, so gilt dasselbe auch in Bezug der Angabe, dass Wasserstoffhyperoxyd neben Pyrogallussäure bestehen kann und dass sich bei der Oxydation einer mit concentrirter Natronlauge versetzten Pyrogallussäurelösung Wasserstoffhyperoxyd in der Flüssigkeit bilden soll, das durch verschiedene Reactionerscheinungen nachgewiesen werden kann.

Diese Angaben kann ich nicht bestätigen. Setzt man

zu einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, erhalten durch Schütteln von Zink mit Wasser und die bei der Prüfung mit Guajactinctur und Malzauszug eine intensive blaue Farbe gibt, Spuren von Pyrogallussäure hinzu, so tritt die Reaction nicht mehr ein.

Ferner schüttelt man Wasser mit Zink nach einem Zusatz von Spuren von Pyrogallussäure, so bildet sich kein Wasserstoffhyperoxyd, oder wenn es sich bilden sollte, so ist dasselbe nur als Uebergangsstufe zur Oxydation der Pyrogallussäure anzusehen. Eine solche Lösung färbt sich auch hellbraun und später ganz dunkelbraun, wobei sich schliesslich ein schwarzer amorpher Niederschlag absondert. Aehnliche Erscheinungen finden wir bei der Einwirkung des Manganhyperoxyds auf eine Pyrogallussäurelösung.

Hieran reiht sich noch die Bemerkung, dass wenn man Lösungen von Pyrogallussäure in Wasser, oder in Wasser mit einem Zusatz von entweder Kalilösung oder Gummi in grossen Glaskolben der Einwirkung der Luft, am besten bei Sonnenbeleuchtung, aussetzt und zugleich Streifen Ozonpapier hineinhängt, sich schon nach wenigen Stunden die deutlichste Ozonreaction wahrnehmen lässt. Zuerst tritt die Färbung des Ozonpapiers bei der mit Kalilösung versetzten Pyrogallussäure auf, dann bei der mit Gummi und zuletzt bei der reinen Säure.

Indem ich hiermit diese Mittheilungen abbreche, behalte ich mir den ferneren Verfolg dieser Oxydations-Erscheinungen vor, indem sich in denselben ein grosses Feld neuer Beobachtungen eröffnet und ausserdem dieselben im nächsten Zusammenhange mit meinen in den letzten Jahren veröffentlichten Studien über Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak stehen.

Gleichsam als Nachschrift muss ich noch in wenigen Worten hinzufügen, dass sich hin und wieder aus Auflösungen von Pyrogallussäure nach Tage langem Stehen auch Spuren

von Purpurogallin ausscheiden können, ohne dass die Lösungen dabei eine intensivere dunklere Farbe annehmen. Woher diese Erscheinung rühren kann, ob von kleinen Verunreinigungen der Säure an und für sich, oder von Spuren organischer Substanzen aus dem Wasser oder aus der Luft vermag ich nicht zu entscheiden. Ich hoffe aber durch neue Reihen von Versuchen diese Bemerkung auch zur Entscheidung bringen zu können.

Diese unmittelbare Ausscheidung des Purpurogallins ist aber immer so unbedeutend, dass sie sich gar nicht mit den Bildungen unter Anwendung der oben genannten Substanzen vergleichen lässt. Wo es sich aber um den Nachweis von minimalen Einwirkungen handelt, da ist es immer gut, parallele Versuche anzustellen.
