

Das Calciumoxalat setzt sich theils an den Glaswandungen ab, theils findet es sich im Bodensatz. Man erkennt dasselbe als solches durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak, kalter Essigsäure und Weingeist und an der Löslichkeit in verdünnter Salzsäure. Behufs quantitativer Bestimmung dampft man den mit etwas Calciumchlorid versetzten Harn zur Sirupsdicke ein, extrahiert den Rückstand zuerst mit ammoniakalischem, dann mit essigsauerm Wasser, löst ihn in verdünnter Salzsäure, um schliesslich aus der filtrierten Lösung das Calciumoxalat durch Übersättigen mit Ammoniak auszufällen.

Im Handel findet sich die Oxalsäure in sehr verschiedenen Graden von Reinheit. Man erhält sowohl eine chemisch reine Säure, die bei dem Glühen auf Platinblech nicht den geringsten Rückstand giebt, als auch eine rohe, die oft bis zu 8 Proz. Alkalien enthält und selten gänzlich farblos ist. Eben diese rohe Säure hat im gewöhnlichen Leben den Namen Zuckersäure bekommen, weil sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker erhalten werden kann. Eine schon vorgekommene Unterschiebung von saurem Ammoniumoxalat, welches gleichfalls ohne Rückstand flüchtig ist, würde sich beim Übergiessen mit Alkalilauge durch den dabei auftretenden Ammoniakgeruch verraten.

Oxyphensäure, oder Brenzcatechin auch Pyrocatechin, $2\text{HO}, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, ist ein Dihydroxyderivat des Benzols und bildet sich bei der trockenen Destillation verschiedener organischer Substanzen. — Sie krystallisiert in quadratischen Säulen, die bei 112° schmelzen und bei 240° sieden und ist sublimierbar. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und färbt einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht (Unterschied vom Phenol), — giebt mit Alkalien Lösungen, die sich erst grün, dann braun und schwarz färben, — reduziert Silbernitrat, ebenso kalische Kupferlösung und Kaliumpermanganat, — giebt mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag — und färbt Ferrosalze nicht, Ferrisalze dagegen dunkelgrün, welche Färbung auf Zusatz von Alkalien in Violet übergeht.

Pyrogallussäure, *Acidum pyrogallicum*, oder Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ist das Trihydroxyderivat des Benzols und entsteht durch Erhitzen von Gallussäure für sich oder mit Wasser auf circa 210° . Sie sublimiert hierbei in Blättchen oder Nadeln, die in reinem Zustande schön weiss und seidenglänzend sind, sauer und dabei sehr bitter schmecken, sich in drei Theilen kaltem Wasser, schwieriger in Alkohol und Ätherlösen. Bei 115° schmilzt, bei 210° siedet sie und sublimiert unter teilweiser Zersetzung in Wasser und Gallhuminsäure. In völlig trockenem Zustande lässt sich die Pyrogallussäure an ammoniakfreier Luft unverändert aufbewahren, an feuchter, speziell aber ammoniakalischer Luft bräunt und schwärzt sie sich unter Sauerstoffaufnahme allmählich. Dies findet auch in der wässrigen Lösung derselben, besonders rasch

beim Kochen, statt. In alkalischer Lösung absorbiert sie sehr energisch Sauerstoff und zersetzt sich dabei in Kohlendioxyd, Essigsäure und braune, humusartige Substanzen. Die braun oder schwarz gewordene alkalische Lösung wird durch überschüssige Oxalsäurelösung zum Teil entfärbt. — Durch kochende Kalilauge wird sie in Kohlendioxyd, Oxalsäure und Essigsäure umgesetzt. — Dieselbe Umsetzung erleidet sie durch Baryumhydroxyd. — In Kalkwasser geträufelt, ruft sie anfangs eine purpurrote, jedoch rasch ins Braune und Schwarzbraune übergehende Färbung hervor. — Ferrosalzlösungen werden durch sie blau gefärbt, — verdünnte Ferrisalzlösungen lebhaft rot, welche Farbe beim Erhitzen unter Entweichen von Kohlendioxyd in Braun übergeht. — Ihre schwefelsaure Lösung reduziert Kaliumpermanganatlösung gleichfalls unter Kohlendioxydentwicklung. — Sie reduziert kalische Cuprisalzlösung und scheidet ebenso die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen regulinisch ab. Mercurisalze werden nur in Mercurosalze reduziert. — Von konz. Schwefelsäure wird sie unverändert gelöst; ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure wird anfangs rot, später schwarz. — Ein Überschuss von Bleiacetatlösung ruft in einer Lösung von Pyrogallussäure einen weissen, kleinflockigen, gallertartigen, in Wasser und Weingeist unlöslichen, in verdünnter Essigsäure etwas löslichen Niederschlag hervor. — Kochend heisse Brechweinsteinlösung fällt nur aus der konz. Lösung der Säure farblose, perlmutterglänzende Krystalle; — Cupriacetat bewirkt eine braungrüne, in Essigsäure lösliche Fällung. — Ammoniummolybdänat färbt die Lösung der Pyrogallussäure rot, die Färbung verschwindet durch Erwärmen nicht, wohl aber sofort auf Zusatz von Oxalsäurelösung.

Die Pyrogallussäure ist hinsichtlich ihres chemischen Charakters keine eigentliche Säure, bildet aber doch mit Metallen salzartige Verbindungen. Sie ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel und wird aus diesem Grunde in der Gasanalyse angewendet. Auch ihre Anwendung in der Photographie gründet sich auf ihre stark reduzierenden Eigenschaften. Mit den Alkali- und Erdalkalimetallen sind salzartige Verbindungen der Pyrogallussäure nicht bekannt; mit Magnesium bildet sie eine in Weingeist unlösliche, an der Luft braun werdende, salzartige Verbindung. Das Bleipyrogallat fällt aus der wässrigen oder weingeistigen Lösung derselben auf Zusatz von überschüssigem Bleiacetat; es ist in Wasser schwierig, in Essigsäure leicht und in Weingeist nicht löslich; dasselbe lässt sich ohne Zersetzung im Wasserbade trocknen. Aus seinem Gewicht erhält man durch Multiplikation mit 0,55143 den Gehalt an Pyrogallussäure.

Toxikologisches. Pyrogallussäure ist nach Personnes Versuchen eine giftige Substanz und gleicht in ihrer Wirkung dem Phosphor, indem auch sie durch Sauerstoffentziehung der Blutbildung entgegenwirkt; auch der Leichenbefund ergab ähnliche Erscheinungen, wie sie für eine Phosphorvergiftung charakteristisch sind. Personne brachte mit Hilfe einer

Magensonde zwei Hunden Pyrogallussäure bei, dem einen 2, dem andern 4 g. Fünfzehn Minuten nach der Einführung machte sich die Wirkung erkennbar, alle Zufälle einer Asphyxie (Scheintod, Suspension der Lebensäußerungen) manifestierten sich und nahmen ganz den Charakter an, wie bei einer Phosphorvergiftung. Braune, schäumige Erbrechungen, Traurigkeit, Zittern, zurückgezogener Bauch, um die Erweiterung der Brust zu erreichen. Nach einer Stunde hat das Tier Mühe sich zu bewegen, die Glieder werden schnell kalt, Stöhnen, Emission eines braunen Harnes, Erbrechen, Gefühllosigkeit sind weitere Erscheinungen, welche mit ungemeiner Schnelligkeit zunehmen und 2 bis 3 Stunden nach der Injektion liegt das Tier ausgestreckt, ohne eine andere Bewegung als die des Brustkastens, welchen es mühsam zu erweitern sucht. Dieser Zustand dauert bis zum Tode, welcher bei dem einen Hunde, der die Dosis von 4 g bekam, nach 50, bei dem, welcher 2 g erhielt, nach ungefähr 60 Stunden eintrat. Die Sektion ergab eine sehr voluminöse Leber, deren Gallenblase über alles Mass ausgespannt war. Die mit ihr in Berührung befindlichen Teile der Leber waren selbst mit Galle imprägniert. Das Herz war schlaff und enthielt in seinen Gefäßen schwarzes, geronnenes Blut. Die Harnblase war von einer braunen Flüssigkeit angefüllt, welche einer an der Luft agitierten alkalischen Pyrogallussäure glich. Die mikroskopische Untersuchung des Herzens und der Leber ergab eine enorme Menge Fett.

Gelegenheit zu Pyrogallussäurevergiftungen könnte sich durch fahrlässige Behandlung bei ihrer technischen Anwendung bieten. Sie dient, wie dies schon weiter oben hervorgehoben wurde, als Reduktionsmittel in der Photographie und wird auch als Haarfärbemittel zum Schwarzfärben der Haare verwendet. Ferner ist dieselbe in den Arzneischatz aufgenommen, doch nimmt die Pharm. Germ. II von den giftigen Eigenschaften derselben keine Notiz. Der Nachweis derselben ist sehr schwierig zu erbringen, da die Zersetzung der Säure auf dem Verdauungswege ungemein rasch vor sich geht.

Die im Handel vorkommende und in den Apotheken gehaltene Säure bildet sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von sehr bitterem Geschmack, die sich in 2,3 Teilen Wasser zu einer klaren, neutralen und farblosen Flüssigkeit, sowie auch in Spiritus und Äther leicht lösen. Die Pharmakopoe giebt den Schmelzpunkt zu 131° an und verlangt ein beim vorsichtigen Erhitzen ohne irgend einen Rückstand sublimierbares Präparat; von Reaktionen lässt sie nur Identitätsreaktionen ausführen, dagegen hat sie von speziellen Prüfungen auf die Reinheit bei diesem Körper abgesehen. Einen Gehalt an Gallussäure würde man an der geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser erkennen. Eine durch Liegen an feuchter oder ammoniakhaltiger Luft dunkel gefärbte Säure ist für photographische Zwecke unbrauchbar.