

Über die Einwirkung anorganischer und organischer alkalischer Substanzen auf das Oxydationsvermögen von Metallsalzen.

Von

Ed. Schaer.

(Pharmaceut. Institut der Universität Strassburg.)

Vor einiger Zeit habe ich, im engen Anschlusse an *Schönbein'sche* Beobachtungen, an anderer Stelle ¹⁾ Untersuchungen „über die aktivierenden Wirkungen von reduzierenden Substanzen und colloïdalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden und andern basischen Stoffen auf verschiedene oxydierende Verbindungen“ veröffentlicht. Dabei wurde auch gewisser „aktivierender“ Einflüsse gedacht, welche alkalisch reagierende Körper, namentlich Pflanzenbasen auf das Oxydationsvermögen verschiedener Metallsalze ausüben und welche zuerst (1874) von *F. Schlagdenhauffen* (Nancy) bei Mischungen von Ferrisalzen mit Pyrogallol, sowie von Quecksilberchlorid mit Guajakharzlösung beobachtet worden sind.²⁾

Diese Versuche des letztgenannten Autors sind in den letzten Jahren von mir durch eine Reihe weiterer Beobachtungen ergänzt worden, die zum kleinern Teile in der zu Anfang erwähnten Abhandlung Berücksichtigung gefunden haben. In der Zwischenzeit sind mir durch

1) *Liebig's Ann. der Chemie*, 323 (1902) S. 32.

2) *Union pharmaceutique* XV (1874) p. 3 u. 37.

neue Versuche noch weitere Erscheinungen dieser Art bekannt geworden und es ist daher vielleicht zweckmässig, in den folgenden Mitteilungen eine wenn auch zunächst nur vorläufige Darlegung jener sonderbaren Wirkungen alkalischer Stoffe zu geben, welche nicht allein theoretisches Interesse beanspruchen dürfen, sondern möglicherweise auch bei verschiedenen empirisch ausgebildeten chemischen Prozessen der Technik eine Rolle spielen.

Es möge an dieser Stelle noch die Bemerkung vorausgeschickt werden, dass eine gelegentliche eingehendere Studie über die erwähnten chemischen Wirkungen in meinem Laboratorium beabsichtigt ist, über deren Ergebnisse später an diesem oder anderem Orte zu berichten sein wird.

Während es sich bei den oben angeführten ersten Beobachtungen Schlagdenhauffens lediglich um einige die Oxydationsvorgänge beschleunigende oder einleitende Wirkungen von basischen Stoffen (Alkaloiden und gewissen alkalischen anorganischen Substanzen) handelte, welche bei Ferrichlorid, in Gegenwart von Pyrogallol, oder bei Quecksilberchlorid, in Gegenwart von Guajakharzlösung, zu konstatieren waren, hat sich infolge der neuen Versuche der Kreis der besagten Erscheinungen auch auf anderweitige analoge Reaktionen ausgedehnt, das heisst es lassen sich solche aktivierende Wirkungen auch bei Kupferoxydsalzen und Silbersalzen (vermutlich noch bei andern oxydierenden Metallsalzen) beobachten; dieselben beschränken sich ferner nicht auf Pflanzenbasen und alkalische anorganische Stoffe, sondern scheinen mit einer gewissen Beschränkung auch basischen organischen Substanzen, wie Anilin, Chinolin, Antipyrin, Thallin, Acetanilid u. s. w. zuzukommen und endlich lassen sich dieselben nicht nur bei einigen wenigen oxy-

dablen Materien, wie Guajakharz (resp. Guajakonsäure) und Pyrogallol nachweisen; sie treten vielmehr in manchen Fällen auch dann auf, wenn zum Beispiel Indigo, Aloin (resp. Isobarbaloin), Natalaloin, Anilin, Guajakol, Phenylendiamin, Brasilin und wohl noch andere organische Stoffe zur Erkennung der Oxydationsreaktion verwendet werden.

Nach dem eben gesagten ist vielleicht der Schluss gerechtfertigt, dass es sich um chemische Vorgänge von allgemeiner Bedeutung handelt, welche im Zusammenhange beobachtet und besprochen zu werden verdienen.

Was zunächst die schon mehrfach erwähnten Versuche von *Schlagdenhauffen* betrifft, die sich auf Mischungen von Pyrogallol mit Ferrichlorid, Mercurichlorid und Kupferchlorid, sowie auf Gemenge von Guajakharzlösung und Mercurichlorid beziehen, so ergeben dieselben auf das deutlichste die „aktivierenden“ Wirkungen der alkalischen anorganischen Stoffe, sowie einer Anzahl von Pflanzenbasen. Die bei weiterer Verfolgung jener Beobachtungen über das Verhalten von Ferrisalzen zu oxydablen Substanzen (in Gegenwart alkalischer Stoffe) vorgenommenen Versuche sind noch nicht hinreichend abgeschlossen, um hier mitgeteilt zu werden, und ich gehe deshalb sogleich zur Besprechung der aktivierenden Wirkungen bei Kupfer-, Quecksilber- (Mercuri-) und Silbersalzen über und zwar soll zunächst von den Oxydationswirkungen der *Kupfersalze* auf Guajakharz die Rede sein. Wie ich in verschiedenen früheren Publikationen, auf die hier nicht von neuem einzugehen ist, gezeigt habe, vermögen die Lösungen anorganischer und organischer Cuprisalze innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen und namentlich bei erhöhter Temperatur die Guajakharzlösung direkt ohne Mitwirkung anderer Substanzen zu bläuen und es sind deshalb alle ein-

schlägigen Versuche über Wirkung dritter Stoffe mit stark verdünnten Kupfersalzlösungen vorzunehmen, von denen festzustellen ist, dass sie innerhalb gewisser Temperaturgrenzen die Guajakharzlösung („Guajaktinktur“ *Schönbeins*) unter allen Umständen intakt lassen. Im weiteren ist es empfehlenswert, an Stelle des bisherigen, nicht allein von *Schönbein*, sondern auch von allen neueren Autoren benützten Verfahrens der Anwendung der Guajakharzlösung in alkoholischer oder alkoholisch-wässriger Mischung die von *E. Paetzold* (Inaug.-Diss. Strassburg 1901) vorgeschlagene Methode der Verwendung einer 1—2prozentigen Chloroformlösung des Harzes (oder noch besser einer $\frac{1}{2}$ —1prozentigen Lösung reiner Guajakonsäure in Chloroform) einzuführen, wobei sich das in Chloroform leicht lösliche Guajakblau, falls gebildet, rasch und scharf aus den wässrigen Reaktionsgemischen abscheidet.

Bringt man zu einer nicht gebläuten Mischung der eben genannten Guajaklösung mit stark verdünnter Kupfersalzlösung (zum Beispiel Kupfersulfat, -Acetat oder -Formiat) kleine Mengen von Alkaloiden, so wird in den meisten Fällen, so namentlich bei Atropin, Coniin, Veratrin, Morphin, Codein, aber auch bei den übrigen wichtigen Pflanzenbasen, schon in der Kälte oder nach kurzer leichter Erwärmung die Bildung von Guajakblau bewirkt, das heisst es scheidet sich nach kurzem Schütteln die Chloroformlösung mit mehr oder weniger tiefblauer Färbung ab, während bei Zusatz von Coffein, das noch eine gewisse Basizität aufweist, aber nicht mehr zu den eigentlichen Pflanzenalkaloiden gerechnet wird, keine Veränderung eintritt, ebensowenig bei Anwendung von Glycosiden (Amygdalin, Phloridzin, Salicin etc.) oder anderen indifferenten Stoffen (Santonin, Cumarin, Picrotoxin etc.).

Man möchte auf den ersten Augenblick geneigt sein, die bei Gegenwart von Alkaloiden durch Kupfersalze (sowie durch die später zu nennenden Quecksilber- und Silbersalze) bewirkten Oxydationserscheinungen darauf zurückzuführen, dass durch die Pflanzenbasen in ähnlicher Weise wie durch alkalische anorganische Stoffe aus den Metallsalzen freies Metalloxyd respektive Oxydhydrat abgeschieden wird und letzterem die energischen Oxydationswirkungen zukommen, wie ja in der That verschiedene Oxyde und Superoxyde von Schwermetallen, unter andern Silberoxyd und Quecksilberoxyd, die Guajaklösung energisch zu bläuen vermögen, während andererseits zum Beispiel Eisenoxyd und Kupferoxyd nebst ihren Hydraten unter gewöhnlichen Umständen ohne Wirkung auf besagtes Reagens sind. Für die letztgenannten Metalloxyde respektive deren Salze würde somit jene Erklärung nicht stichhaltig sein, wohl aber könnte sie für die Silbersalze und Mercurisalze in Frage kommen, da in der Litteratur vielfach die Angabe verbreitet ist, dass im allgemeinen die Pflanzenbasen von deutlich alkalischer Reaktion die Salze der Erden und Schwermetalle unter Abscheidung ihrer Oxyde zu zerlegen vermögen. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass dieser Satz nur in ganz bedingtem Masse richtig ist. Allerdings zerlegen einige Alkaloide, wie beispielsweise das Coniin unter andern die Kupfer- und Silbersalze, andere wie zum Beispiel das Atropin die Mercurisalze; in vielen andern Fällen aber ist eine Abscheidung von Metalloxyd entweder nur bei Anwendung der freien Alkaloide in Substanz oder in konzentrierterer Lösung (Morphin) oder bei höherer Temperatur (Strychnin) zu konstatieren, oder sie bezieht sich nur auf einzelne Metallsalze und ist namentlich bei Verwendung so verdünnter Alkaloid- und Metallsalzlösungen, wie solche zu meinen Versuchen

gedient haben, nicht oder nur ganz ausnahmsweise zu beobachten. Es wird unter diesen Umständen auch der Vergleich mit den oxydierenden Wirkungen konzentrierterer alkalischer Metallsalzlösungen, wie etwa der alkalischen Kupfertartratlösung oder der alkalischen Wismuttartratlösung (auf Traubenzucker etc.) hinfällig und wir sind gezwungen, für die Mehrzahl der Fälle eigentümliche Kontaktwirkungen anzunehmen, welche bei den Metallsalzen mit direkt oxydierend wirkenden Oxyden (wie zum Beispiel den Mercurisalzen oder Silbersalzen) etwa auch als „Wirkungen prädisponierender Verwandtschaft“ (zwischen Alkaloid und Säure des betreffenden Metallsalzes) aufgefasst werden könnten. In vielen Fällen und bei gewissen Konzentrationsverhältnissen der Reaktionsmischungen gilt das oben gesagte auch für die Wirkung der noch zu erwähnenden weiteren anorganischen und organischen alkalischen Substanzen.

In gleicher Weise, wie die Pflanzenbasen, zum Teil noch in intensiverer Weise vermögen auch anorganische alkalische Stoffe die Bläuung der Guajakharzlösung durch stark verdünnte Kupfersalzlösungen zu bewirken. Es gilt dies sowohl von stark verdünnter Kalkhydratlösung¹⁾ (Kalkwasser), oder Barythydratlösung, als auch von den schwach alkalisch reagierenden Carbonaten wie Calciumcarbonat, sowie von einer Anzahl alkalisch reagierender Salze, wie namentlich Natriumacetat und Natriumphosphat, aber auch von Natriumsalicylat und Natronseifen, selbst wenn letztere frei von Ätznatron oder Natriumcarbonat sind, endlich auch von verdünntem

¹⁾ Bei der bekannten grossen Empfindlichkeit des Guajakblaus für Alkalien eignen sich die Lösungen der gewöhnlichen Ätzalkalien zu diesen Versuchen nicht oder wenigstens nur bei Anwendung der Guajak-Chloroformlösung und bei Einhaltung starker Verdünnung.

Ammoniak.¹⁾ Ebenso tritt eine Bläuung der Guajakharz-lösung ein, wenn verdünnte Kupfersalzlösungen unter Zusatz kleiner Mengen des allerdings stark alkalisch reagierenden Anilins oder Chinolins auf erstere einwirken, während dagegen die Gegenwart der vom Anilin derivierenden Verbindungen Acetanilid und Phenacetin sowie des Antipyrins (Phenyldimethylpyrazolons) und Thallins die Kupfersalze nicht zu aktivieren vermag.

Nachdem seinerzeit *Schlagdenhauffen* (l. s. c.) die tiefe Bräunung einer gelblich gefärbten kupfersalzhaltigen *Pyrogallol*-Lösung durch verschiedene Pflanzenbasen beobachtet hatte, konnte ich in Bestätigung seiner Versuche konstatieren, dass eine energische Oxydation des Pyrogallols durch Kupfersalz bei Gegenwart der Mehrzahl der Alkaloide sowie verschiedener oben erwähnter alkalischer anorganischer Stoffe eintritt, während Glycoside und andere neutrale Substanzen keine aktivierende Wirkung äussern. Es werden diese Versuche später weiter fortgesetzt und ergänzt werden.

Ebenso auffällig ist die aktivierende Wirkung von Pflanzenbasen, insbesondere von stark basischen Alkaloiden wie zum Beispiel des Atropins bei Zusatz zu hellgelb gefärbten kupfersalzhaltigen Lösungen des *Aloins*.²⁾

1) Die aktivierenden Wirkungen selbst sehr kleiner *Ammoniak*-mengen auf Kupfersalze (gegenüber Guajaklösung) habe ich bereits vor vielen Jahren (*Zeitschr. f. analyt. Chemie v. Fresenius*, 1874, I) experimentell nachgewiesen.

2) Wie an diesem Orte (Bd. XIII., 299) in dem Aufsätze über Guajakblau und Aloinrot bereits angegeben worden ist, entsteht das von *Klunge* zuerst beobachtete violettrote Oxydationsprodukt nach *Léger* lediglich aus dem im käuflichen Barbadoes-Aloin mit-enthaltenen „Isobarbaloin.“ Es möge deshalb hier die Notiz beige-fügt werden, dass nach meinen neuesten Beobachtungen ein mit dem früher beschriebenen Aloinrot identisches oder jedenfalls nahe verwandtes Produkt bei verschiedenen durch Kupfersalze oder an-

Es tritt unter diesen Umständen jene Oxydation des Aloins, unter Bildung des „*Aloinrots*,“ das heisst eines Oxydationsproduktes mit locker gebundenem Sauerstoff, ein, welche schon vor Jahren bei den sogenannten *Klungé*'schen Aloöreaktionen (Einwirkung von Kupfersalz auf Aloölösung bei Zusatz von Cyaniden oder von Haloidsalzen) beobachtet und unlängst von mir in einer ausführlichen Studie weiter verfolgt worden ist.¹⁾

Wenn eine hellgelbe Aloinlösung (in Methylalkohol oder verdünntem Äthylalkohol) mit sehr wenig Kupfersalz versetzt wird, so wird dieselbe canariengelb und nimmt sodann nach Zutügen einer kleinern Menge alkoholischer Atropinlösung oder Coniinlösung beim Stehen, langsam in der Kälte, bedeutend rascher nach Erwärmung der Reaktionsmischung, allmählich die intensiv himbeer-purpurrote Farbe an, welche den Aloinrotlösungen zukommt. Wird an Stelle der genannten Alkaloide eine Anilinlösung verwendet, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erwärmen nicht purpurrot, sondern mehr gelbrot. Das Verhalten anderer schon oben erwähnter alkalischer Substanzen wird durch spätere Versuche festzustellen sein. Dagegen hat sich ergeben, das die Alkaloide auch noch anderweitige energische Oxydationswirkungen der Kupferoxydsalze auszulösen vermögen; so bewirken beispielsweise die genannten Pflanzenbasen und zweifellos auch noch andere Alkaloide die Entfärbung von Indigolösung durch Kupfersalz (in der Wärme) und ebenso eine intensive Rötung der kupfersalzhaltigen Paraphenylendiamin-Lösung, während

dere Substanzen bewirkten Oxydationen auch aus dem „*Natalaloin*“ (Aloin der Natal-Aloö) gebildet wird, obwohl dieses Aloin bis in die letzte Zeit als von den übrigen Aloinen nicht unerheblich abweichend betrachtet wurde.

¹⁾ Vergl. Archiv der Pharmacie 238 (1900) S. 42 u. 279.

andererseits die Alkaloide die verdünnten Kupfersalzlösungen gegenüber Jodkaliumstärkelösung, Guajakol und Anilin nicht zu „aktivieren“ scheinen.

Ebenso auffallend, wie bei den Kupferlösungen, sind die Wirkungen alkalisch reagierender Stoffe bei Mercurisalzen, von welchen allerdings bis jetzt nur das Mercurichlorid näher untersucht worden ist.

Nicht allein konnte in Übereinstimmung mit den frühern Versuchen von *Schlagdenhauffen* die intensive Bläuung eines Gemenges von Mercurichloridlösung und Guajakharzlösung durch die Mehrzahl der Pflanzenbasen — sowie das Ausbleiben des „aktivierenden“ Einflusses bei Coffein, sowie bei den Glycosiden u. s. w. (siehe oben) — bestätigt werden, sondern es zeigte sich, dass eine grössere Zahl zum Teil schon von dem genannten Autor angeführter alkalischer anorganischer Substanzen (vor allem die bei den Kupfersalzen bereits erwähnten unlöslichen Hydrate und Carbonate der Erden und alkalischen Erden, sowie manche alkalisch reagierende Salze) in gleicher Weise die mit Mercurisalz versetzte Guajaklösung energisch zu bläuen vermögen. Es geschieht dies bei *allen* genannten Stoffen selbst dann, wenn eine Abscheidung von Quecksilberoxyd, wie sie zum Beispiel bei Einwirkung von Atropin oder von Magnesiumoxyd zu beobachten ist, nicht konstatiert werden kann.

Organische alkalische Stoffe, so Acetanilid, Antipyrin, Phenacetin verhalten sich ebenso indifferent wie bei Kupfersalzlösung, wogegen Thallin, Anilin und Chinolin auch hier eine Bläuung der Reaktionsmischung bedingen. Es ist wahrscheinlich, dass eine erhebliche Zahl anderer noch nicht geprüfter anorganischer und organischer Stoffe alkalischer Natur ein gleiches Verhalten aufweist und dass somit die Beschleunigung oder

Auslösung oxydierender Wirkungen von Kupferoxyd- und Quecksilberoxydsalzen eine empfindliche Reaktion auf die Gegenwart selbst kleiner Mengen alkalisch reagierender Substanzen darstellt.¹⁾

Wie bei den Kupfersalzlösungen, so führt auch bei Mercurichlorid die Anwendung der Guajakharzlösung in Chloroform in manchen Fällen zu einer viel schärferen Reaktion, namentlich für Fälle gefärbter Lösungen und besonders auch deshalb, weil das Guajakblau in Chloroformlösung weit stabiler zu sein scheint, als in alkoholisch-wässriger Lösung.

Wie zwischen dem Verhalten der mit wenig Mercurichlorid oder mit Kupfersalz versetzten Pyrogallollösungen in Gegenwart von Alkaloiden (Atropin, Coniin etc.) vollkommene Analogie besteht, insofern in beiden Fällen starke Bräunung respektive Oxydation jener Substanz eintritt, so zeigt das Mercurisalz auch eine entsprechende Wirkung auf Aloinlösung. Lösungen des Barbaloins oder Natalaloins (siehe oben) nehmen nach Zusatz einiger Tropfen einer kaltgesättigten Quecksilberchloridlösung und nachheriger Beimischung gelösten Atropins, Coniins und anderer Alkaloide schon in der Kälte, etwas rascher bei leichter Erwärmung die intensive Aloinrotfarbe an, während auch hier das alkalische Anilin eine dunkel rotgelbe Färbung hervorruft.

Endlich möge noch hervorgehoben werden, dass auch hinsichtlich der Entfärbung der Indigolösung, sowie der Rötung der Phenylendiaminlösung durch Mercurichlorid eine aktivierende Wirkung der Alkaloide in genau gleicher Weise wie bei Kupferlösung konsta-

¹⁾ So zeigten neuere, während des Druckes dieser Mitteilung vorgenommene Versuche, dass u. A. auch *Piperilin* und *Triacetylamin* selbst in kleinsten Mengen sowohl Cuprisalze als Mercurichlorid gegen Guajakharz und gegen Aloin zu activieren vermögen.

tiert werden konnte und dass auch hier bei Einwirkung auf Guajakollösung ein negatives Verhalten zu beobachten war.

Die bisherigen Ergebnisse veranlassten mich, auch noch das *Silbernitrat* in Bezug auf aktivierende Einflüsse alkalischer Substanzen zu untersuchen, da bekanntlich dieses Salz einerseits durch leichte Reduzierbarkeit bei Kontakt mit zahlreichen anorganischen und organischen Stoffen (Ferrosalze, Thiosulfate, Ameisensäure, Aldehyde, Pyrogallol etc.) sich auszeichnet, andererseits in verdünntern Lösungen sich manchen oxydablen Substanzen, wie Guajakharz, Indigoblau gegenüber indifferent verhält. Die angestellten Versuche haben gezeigt, dass in mancher Hinsicht deutliche Analogien, in einigen Punkten jedoch auffallende Abweichungen im Vergleiche mit den Cupri- und Mersurialzen bestehen.

In Betreff des Verhaltens zu Guajakharz- oder Guajakonsäurelösung wurde beobachtet, dass verschiedene Alkaloide, so namentlich das Atropin, Veratrin, Chinin und sonderbarer Weise auch das so schwach basische Coffein intensive Bläuung der silbernitrathaltigen Guajaklösung hervorrufen, während sich das Morphin, Codein, Strychnin und Brucin gegen Erwartung negativ verhalten.

In gleicher Weise, wie die mehrfach genannten alkalischen anorganischen Stoffe, zum Beispiel Kalkhydrat, Calciumcarbonat, Natriumacetat, Borax u. s. w. die Bläuung der Guajakharzlösung selbst durch stark verdünnte Kupfersalz- und Quecksilberchloridlösungen bewirken, so erfolgt eine solche Aktivierung auch bei verdünnter Silbersalzlösung und im weitern ist es bemerkenswert, dass mehrere organische Substanzen basischen Charakters, welche wie Acetanilid, Antipyrin und Phenacetin weder bei Kupfer- noch bei Quecksilbersalz

eine Bläuung des Reaktionsgemisches hervorrufen oder wie Thallin nur bei Mercurichlorid eine solche Wirkung zeigen, bei Silbernitrat einen bald schwächeren, bald intensiveren aktivierenden Einfluss äussern, wie denn zum Beispiel durch kleine Thallinmengen tiefe Bläuung der mit sehr verdünnter Silberlösung geschüttelten Guajakchloroformlösung bewirkt wird. Ebenso vermögen auch die beiden stark basischen Benzolderivate Anilin und Chinolin starke Oxydation des Guajakharzes unter Bildung von Guajakblau einzuleiten.

Die aktivierende Wirkung einzelner Pflanzenbasen auf Silbernitrat erstreckt sich auch auf oxydierende Reaktionen des Silbersalzes gegenüber anderen oxydablen organischen Stoffen; so wird beispielsweise verdünnte Indigolösung nach Zusatz geringer Mengen von Atropin relativ rasch durch solche Silberlösungen entfärbt, welche an und für sich eine entbläuende respektive oxydierende Wirkung auf diesen Farbstoff nicht äussern, und ebenso bewirkt stark verdünnte Silberlösung in Gegenwart des genannten Alkaloides starke Bräunung einer alkoholisch-wässrigen Guajakollösung. Bei diesen beiden letztgenannten Reaktionen sind jedoch gewisse andere Pflanzenbasen, wie Brucin, Veratrin und Coffein (siehe oben), wenigstens in der Kälte, ohne Wirkung.

Was endlich die oxydierende Wirkung des Silbernitrates auf Aloinlösungen (unter Bildung des Aloinrotes) betrifft, so ist auch hier ein durchaus ähnliches Verhalten, wie bei den Kupferoxydsalzen und bei Mercurichlorid zu konstatieren. Während eine stark verdünnte Silbernitratlösung in der Kälte keine Rötung der verdünnten Lösungen von isobarbaloinhaltigem Aloin oder von Natal-Aloin zu bewirken vermag, erfolgt nach relativ kurzer Zeit die Aloinrothbildung, wenn den Re-

aktionsmischungen kleine Mengen einzelner freier Alkaloide, wie Atropin, Coniin, Chinin zugefügt werden, während auch hier Coffein, abweichend von der Guajakharz-Silbersalz-Reaktion ohne Wirkung bleibt. Es ist wahrscheinlich, dass bei späteren Beobachtungen auch noch eine Reihe anderer Pflanzenbasen einen aktivierenden Einfluss zeigen wird.

Wenn wir die vorstehend mitgeteilten Thatsachen, welche übrigens nur als Ergebnisse vorläufiger Beobachtungen zu betrachten sind, näher ins Auge fassen und uns daran erinnern, dass sich sehr analoge Erscheinungen bei verschiedenen Gruppen von oxydierend wirkenden Metallsalzen wiederholen, wenn wir endlich konstatieren können, dass die geschilderten „aktivierenden“ Einflüsse basischer Stoffe nicht nur da beobachtet werden, wo durch die alkalische Substanz eine Abscheidung von Oxyden respektive Oxydhydraten aus den betreffenden Metallsalzen bewirkt wird, sondern auch in den Fällen und unter solchen Bedingungen, wo eine solche Zerlegung der Metallsalze nicht konstatiert werden kann, so werden wir uns der Meinung kaum verschliessen können, dass diesen „aktivierenden“ Wirkungen auch ein theoretisches Interesse zukommt und dass die Kenntnis solcher allgemeiner verbreiteten Erscheinungen manche schon längst bekannte Reaktionen vielleicht in ein etwas anderes Licht rückt. Um hier nur *ein* derartiges Beispiel anzuführen, dessen nähere Besprechung in einer andern Zeitschrift erfolgen soll, möge an die in der medizinischen Chemie bekannte „Biuret-Reaktion“ erinnert werden, welche zur Identifizierung sowohl von Harnstoff als auch von Eiweisstoffen dient. Dieselbe beruht auf einer Veränderung (Oxydation) des aus Harnstoff bei längerem Schmelzen gebildeten Biurets und wird so ausgeführt, dass das Objekt (bei Eiweiss-

Reaktionen die auf Albuminstoffe zu prüfende Lösung) mit einer gewissen Menge Natron- oder Kalilauge versetzt und sodann wenig Kupfersulfatlösung zugefügt wird, wobei meist schon in der Kälte, oder nach leichter Erwärmung eine violettrote Färbung eintritt. Versuche, die von mir anlässlich dieser Studie über den Einfluss basischer Stoffe auf das Oxydationsvermögen der Kupfersalze angestellt worden sind, haben sofort ergeben, dass die Biuretreaktion nicht allein, wie zu erwarten war, mit jedem löslichen Kupferoxydsalze, sondern auch mit einer ganzen Reihe alkalisch reagierender Substanzen (selbst bei Anwendung kleiner Mengen) eintritt, so beispielsweise, wenn die Lösung der kaustischen Alkalien durch Kalk- oder Barythydrat, durch kleine Mengen Ammoniak, auch durch gewisse *Pflanzenalkaloide* (Atropin-, Coniin-Lösung) ersetzt wird, ja selbst bei Anwendung einer äusserst schwer löslichen alkalischen Substanz, der gebrannten Magnesia (Magnesiumoxyd). Es ist somit die fragliche Reaktion keineswegs an die Anwendung von Kali oder Natron, das heisst an eine stark alkalische Reaktion der Flüssigkeit gebunden, sondern erfolgt auch in schwach alkalischen Reaktionsgemischen, was sicherlich um so bemerkenswerter ist, als bisher wohl die Ansicht vorgeherrscht hat, dass bei der Biuretreaktion mit Albumin durch die Wirkung des starken Alkalis zunächst irgend eine Spaltung des Eiweisskörpers unter Bildung des Biuretkomplexes erfolge, welcher letzterer sodann, wie bei dem entsprechenden Versuche mit reinem Harnstoff, durch die stark alkalische Kupferlösung unter Bildung des violetten Produktes verändert respektive oxydiert werde. Aus dem Gesagten müssen wir aber schliessen, dass die blosser Einwirkung des Kupfersalzes bei gleichzeitiger, wenn auch schwacher alkalischer Reaktion genügt, um das Eiweissmolekül zu

„erschüttern,“ die Biuretbildung und die sofortige Oxydation dieser letzteren Substanz zu veranlassen. Wir könnten somit diese Erscheinung, im Sinne älterer Auffassungen, als Wirkungen „prädisponierender Verwandtschaft“ deuten; jedenfalls aber schliessen sich die Vorgänge bei der unter sehr verschiedenen Bedingungen eintretenden Biuret-Reaktion durchaus den unter Alkali-Einfluss erfolgenden Oxydationswirkungen der Kupferoxydsalze und anderer Metallsalze an, welche den Hauptinhalt der vorliegenden Mitteilung bilden.

Strassburg, im September 1902.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel](#)

Jahr/Year: 1903

Band/Volume: [16_1903](#)

Autor(en)/Author(s): Schär (Schaer) Ed.

Artikel/Article: [Über die Einwirkung anorganischer und organischer alkalischer Substanzen auf das Oxydationsvermögen von Metallsalzen 70-84](#)