

Pd, 57.25 % Hg, Zusammensetzung = PdHg_{0.78}. Von den ursprünglich angewandten 0.15 g Palladium und 0.06 g Quecksilber wurden somit analytisch wieder gefunden 0.1495 g Pd und 0.0597 g Hg.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf das Verhalten des Palladiumwasserstoff-Hydrosols gegen andere Metalle in feinverteilter und kolloidaler Form ausgedehnt werden.

168. Otto Ruff und Gustav Bahlau: Über das wasserfreie Mercurifluorid¹⁾.

[Mitteilung aus den Anorgan.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschulen Danzig und Breslau.]

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Wasserfreies Mercurifluorid ist bis jetzt noch nicht rein dargestellt worden, obwohl Versuche, es zu gewinnen, mehrfach unternommen worden sind.

Bei der Einwirkung hinreichend konzentrierter wäßriger Flußsäure auf Quecksilberoxyd entsteht ein wasserhaltiges Fluorid der Formel $\text{HgF}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in farblosen, lichtempfindlichen Nadeln, welche sich beim Trocknen an der Luft allmählich in Flußsäure und gelbes Oxyfluorid zersetzen. Mit diesem Fluorid haben sich Berzelius²⁾, Fremy³⁾, Finkener⁴⁾, Moissan⁵⁾, Cox⁶⁾ und Jäger⁷⁾ beschäftigt Versuche, es mit wasserfreier Flußsäure zu entwässern, oder das wasserfreie Fluorid durch Überleiten von Fluorwasserstoff über Quecksilberchlorid, oder durch Erhitzen von Quecksilberchlorid bzw. -jodid mit geschmolzenem Ammoniumfluorid zu erhalten, sind von Moissan⁵⁾ und Poulenc⁸⁾ ohne Erfolg angestellt worden. Moissan hat auch Quecksilber im Fluorstrom erhitzt⁵⁾ und berichtet, daß bei gewöhnlicher Temperatur Fluorür entstehe; bei Verwendung von mäßig erwärmtem Quecksilberoxyd habe er dagegen Fluorid erhalten. Näheres über dieses Fluorid ist auch späterhin weder von Moissan noch von einem anderen Forscher mitgeteilt worden; nach den Beobachtungen des einen, von uns eignet sich dieses ebenso kostspielige wie schwierige Verfahren auch nicht zur Darstellung des reinen Fluorids.

In der Erwartung, die Chemie des Fluors mit dem wasserfreien Mercurifluorid um einen reaktionsfähigen und deshalb wertvollen

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. G. Bahlau, Danzig 1916.

²⁾ Pogg. Ann. 1, 35 [1824].

³⁾ A. ch. [3] 47, 38 [1836].

⁴⁾ Pogg. Ann. 110, 628 [1860].

⁵⁾ Moissan, Fluor und seine Verbindungen, S. 209 [1900].

⁶⁾ Z. a. Ch. 40, 169 [1904].

⁷⁾ Z. a. Ch 27, 40 [1901].

⁸⁾ A. ch. [7] 2, 74 [1894].

neuen Stoff bereichern zu können, haben wir die Bemühungen um die Darstellung dieses Fluorids wieder aufgenommen und nach mancherlei vergeblichen Versuchen die folgenden drei Verfahren gangbar gefunden

1. Das Erhitzen von Mercurfluorid im Chlorstrom, entsprechend der Gleichung $\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{Cl}_2 = \text{HgF}_2 + \text{HgCl}_2$;

2. Das Erhitzen von Mercurfluorid im Bromstrom, entsprechend der Gleichung $\text{Hg}_2\text{F}_2 + \text{Br}_2 = \text{HgF}_2 + \text{HgBr}_2$;

3. Das Erhitzen von Fluorür für sich allein, entsprechend der Gleichung $\text{Hg}_2\text{F}_2 = \text{HgF}_2 + \text{Hg}$.

Die als Nebenprodukte bei diesen Reaktionen auftretenden Stoffe, das Quecksilberchlorid bezw. -bromid und das Quecksilber ließen sich bei passender Wahl von Temperatur und Druck durch Sublimation entfernen.

Was die vergleichsweise Brauchbarkeit der drei Verfahren anlangt, so sind alle drei Verfahren brauchbar, wenn es sich um die Darstellung nur weniger Gramm Mercurfluorid ohne Rücksicht auf Ausbeute handelt; bei der Darstellung größerer Mengen ist das Chlorverfahren, weil es die geringsten experimentellen Schwierigkeiten macht und besten Ausbeuten liefert, das einzig zweckmäßige. Über die Eigenschaften des neuen Fluorids wird weiter unten berichtet werden.

1. Darstellung von Mercurifluorid aus Mercurfluorid und Chlor.

Das Mercurfluorid ist nach dem von Finkener angegebenen Verfahren (l. c.) aus Mercurcarbonat und Flußsäure hergestellt worden; wegen der Lichtempfindlichkeit des Mercurcarbonats und -fluorids haben wir im Dunkeln gearbeitet¹⁾.

Analyse des Mercurfluorids: 0.4702 g Sbst.: 0.5031 g HgCl und 0.0774 g CaF₂.

Ber. Hg 91.32, F 8.68.

Gef. » 90.89, » 8.01.

Durch Vorversuche, bei welchen ein Platinschiffchen in einem im Aluminiumblock erhitzten Glasrohr Verwendung fand, wurde festgestellt, daß das goldgelbe Fluorür bei 120° (Temperatur gemessen im Block) im Laufe von 3 Stunden soviel Chlor aufnimmt, als der Bildung eines Chlorfluorids der Formel HgClF entspricht (4.5775 g Fluorür nahmen 0.7399 g, anstelle von 0.7413 g Chlor auf), welche nur noch schwach hellgelb gefärbt ist.

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten zu diesem Verfahren siehe die Disertation

Analyse des Chlorofluorids: 0.2771 g Sbst.: 0.2548 g HgS. —
1.1768 g Sbst.: 0.6447 g AgCl. — 2.8297 g Sbst.: 0.4250 g CaF₂.

Hg ClF. Ber. Hg 78.61, Cl 13.93, F 7.46.

Gef. » 79.25, » 13.54, » 7.31.

Das Chlorofluorid läßt im Stickstoffstrom und im Glas- oder Platinrohr schon bei 150° Quecksilberchlorid abdestillieren. Die Sublimation vollzieht sich bei dieser Temperatur aber sehr langsam, und wird erst gegen 250° so rasch, daß die Entfernung des Chlors bis auf Spuren in etwa 3 Stunden möglich ist [1.0595 g Sbst.: 1.0431 g HgS, entsprechend 84.84 % Hg (ber. 84.04 %)]. Bei Darstellung größerer Mengen verstopfen sich die Rohre schnell mit Sublimat; es empfiehlt sich dann, unter Verwendung einer Schale wie folgt zu arbeiten: Eine Platinschale mit etwa 50 g Fluorür wird mit einem einfach durchlochtem Platinblech zugedeckt und in einen Porzellan-Exsiccator mit Glasglocke gestellt. Die beiden Teile des Exsiccators werden durch Metallklemmen zusammengepreßt, um den Apparat, dessen Inneres dauernd unter Atmosphärendruck bleibt, dicht zu halten. In dem Hals der Glasglocke sitzt ein dreifach durchbohrter Korkstopfen für ein Platinrohr zum Zuleiten von Chlor und Stickstoff oder Kohlendioxyd bezw. Luft, ein Glasrohr zum Wegleiten der Gase, und ein Thermometer, dessen Kugel bis auf den Platindeckel hinabgesenkt wird. Das Zuleitungsrohr führt durch den Platindeckel bis dicht auf das Fluorür. Das Ableitungsrohr ist gebogen und reicht bis auf den Grund des Exsiccators. Diese Maßregel ist notwendig, da in dem oberen, etwas kühleren Teil der Glocke sich Sublimat ansetzt und ein kurzes Rohr schnell verstopfen würde. Zum Abschluß ist an das Ableitungsrohr ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd gefügt. Der Exsiccator wird auf einen kleinen Untersatz in einen als Luftbad dienenden Asbestkasten gesetzt und darin nach dem Anstellen des Chlorstroms auf 275° erhitzt; die Temperatur ist in etwa 1/2 Stde. leicht zu erreichen; der Umsatz ist in etwa 4 Stdn. beendet. Der Chlorstrom wird dann abgestellt und das Fluorid im Stickstoff- oder Kohlendioxyd- oder Luftstrom erkalten gelassen.

Ausbeute: 50 g Fluorür liefern etwa 25 g Fluorid, entsprechend 92 % der Theorie; das sorgsamste Trocknen der Gase, des Mercurfluorids und des Apparats ist für diese Ausbeute und eine gute Beschaffenheit des Fluorids die selbstverständliche Voraussetzung.

2.1416 g Sbst.: 2.0934 g HgS. — 4.1095 g Sbst.: 1.2812 g CaF₂. —
1.3200 g Sbst.: 1.2892 g HgS. — 1.4084 g Sbst.: 0.4571 g CaF₂.

HgF₂. Ber. Hg 84.04, F 15.96.

Gef. » 84.28, 84.17, » 15.17, 15.79.

2. Darstellung von Mercurifluorid aus Mercuriofluorid und Brom.

Das gereinigte und getrocknete Brom wird durch trockenen Stickstoff, welcher eine Waschflasche mit Brom durchstreicht, dem in einem Platinschiffchen und Glasrohr untergebrachten Mercuriofluorid zugeleitet; Glasrohr und Waschflasche werden durch Schliiff verbunden. Bei etwa 105° wird das Brom gebunden; es entsteht ein hellgelbes Bromofluorid.

0.6828 g Sbst.: 0.5238 g HgS. — 1.9340 g Sbst.: 0.2361 g CaF_2 .

HgBrF. Ber. Hg 66.90, F 6.86.

Gef. » 66.12, » 6.06.

Zur Entfernung des Mercurifbromids, welches in dem Bromofluorid wesentlich fester als das Mercurichlorid in dem Chlorofluorid gebunden scheint, reicht eine Temperatur von 275° nicht aus, vielmehr sind dazu 400° nötig. Bei dieser Temperatur destilliert mit dem Bromid aber auch schon etwas Fluorid ab, weil dieses bei 400° bereits einen merkbaren Dampfdruck hat. Die Ausbeuten sind deshalb weniger gut, als beim vorigen Verfahren, auch wenn die Dauer des Erhitzens der Menge der Substanz und Form bezw. Größe der Apparatur möglichst genau angepaßt wird.

3. Darstellung von Mercurifluorid aus Mercuriofluorid.

Erhitzt man etwa 3 g Mercuriofluorid in einem beiderseits offenen, an den Enden gekühlten, 25 cm langen und 1—2 cm weiten Platinrohr in einem Platinschiffchen auf verschiedene Temperatur und Drucke, so findet man, daß sich oberhalb etwa 400° und unter einem Druck von etwa 10 mm an den kälteren Teilen des Rohres neben Quecksilbertröpfchen durchsichtige, stark lichtbrechende, schwach gelb gefärbte, oktaedrische Kryställchen und lange gelbe Nadeln ansetzen; die gelben Nadeln bestehen aus Mercuriofluorid, die helleren, lichtbrechenden Kryställchen aus Mercurifluorid. Der Rückstand reichert sich gleichzeitig an Mercurifluorid an. Bei höherer Temperatur vollzieht sich die Spaltung etwas rascher; aber schon bei 500° ist es kaum mehr möglich, sie mit einer befriedigenden Ausbeute an Mercurifluorid durchzuführen. Am befriedigendsten ist das Ergebnis bei 450° und 10 mm Druck, bei Verwendung von 3 g Substanz und beim Erhitzen während 1 Stunde.

Die Ausbeute an Quecksilberfluorid im Rückstand erreicht dann 47—52 % der Theorie.

HgF_2 . Ber. F 15.96. Gef. F 15.57.

Die Eigenschaften des Mercurifluorids.

Das Fluorid ist in völlig reiner Form weiß und erscheint in den

Sublimaten in Form lichtbrechender, durchsichtiger, oktaedrischer Krystalle.

Schmelztemperatur: Mercurifluorid schmilzt bei 645°.

Die Temperatur wurde in der Weise ermittelt, daß das Fluorid in einem kleinen Platintiegel erhitzt wurde, der sich in einem senkrecht aufgehängten und einseitig zugeschmolzenen, schwerschmelzbaren Glasrohr von ca. 20 cm Länge in einer Atmosphäre von völlig trockenem Stickstoff befand, während die Temperatur in einem ohne Schutzhülle in das Fluorid eingesenkten Thermoelement abgelesen wurde. Die Temperaturkurve zeigte eine ausgesprochene Haltezeit bei 645°. (Mercurichlorid 277°.)

Auf dieselbe Weise wurde auch der Schmelzpunkt des Mercurifluorids bestimmt und zu 570° gefunden. (Mercuriochlorid etwa 302°).

Dampfdruck und Siedetemperatur.

Der Wirkung des Dampfes widersteht kein Gefäßmaterial. Beim Verdampfen des Fluorids in Platingeräten überziehen sich diese mit Platinfluorür, und es bilden sich Mercurifluorid und Quecksilber, etwa entsprechend der Gleichung: $2\text{HgF}_2 + \text{Pt} = \text{PtF}_2 + \text{Hg}_2\text{F}_2$. Versuche, den Dampfdruck in einem Platin-Zylinderchen nach dem Verfahren von Smith und Menzies¹⁾ zu bestimmen, haben deshalb kein befriedigendes Ergebnis gebracht. Zwar wurde die folgende Zahlenreihe ermittelt, welche, der Regelmäßigkeit des Verlaufes nach zu urteilen, den wirklichen Dampfdruck des Mercurifluorids darstellen könnte: 275° 58 mm, 279° 93 mm, 282° 109 mm, 311° 226 mm, 333° 364 mm. Die Zahlen entsprechen auch insofern der Erwartung, als die Dampfdrücke kleiner sind als diejenigen des Quecksilbers und der übrigen Quecksilberhalogenide; trotzdem sind sie so hoch, daß sie mit den bei der Darstellung und bei der Bestimmung der Schmelztemperatur des Mercurifluorids gemachten Erfahrungen unter keinen Umständen in Einklang zu bringen sind. So führt z. B. die Zahlenreihe zu einem Dampfdruck von 760 mm bei 360°, obwohl das Fluorid durch Erhitzen von Mercurifluorid bei 10 mm Druck und 450° während 1 Stunde gewonnen, und obwohl die Schmelztemperatur des Mercurifluorids bei 640° bestimmt werden kann, ohne daß zuvor ein Sieden beobachtet wird. Wahrscheinlich ist die Zahlenreihe durch die Umsetzung des Mercurifluorids mit dem Platin des Gefäßes zu Quecksilber und Quecksilberfluorür veranlaßt worden; möglicherweise ist freilich auch eine Verunreinigung des Mercurifluorids mit Wasserdampf die Ursache gewesen. Weitere Versuche müssen hier Aufklärung bringen. Inzwischen erscheint nur soviel sicher, daß die Siedetemperatur des Mercurifluorids unter Atmosphärendruck oberhalb

¹⁾ C. 1910, II 1435.

640° liegt; man mag sie auf Grund der Beobachtung, daß der Dampfdruck des Fluorids zwischen 450° und 500° 10 mm erreichen dürfte, zu etwa 650°, also ganz nahe der Schmelztemperatur, schätzen (Mercurichlorid 303°).

Dichte. Die Dichte des Fluorids wurde über Toluol bestimmt, welches zuvor über Natrium getrocknet und destilliert worden war. Es wurde gefunden für Mercurifluorid: $D_{15} = 8.98, 8.93$ und 8.94 , im Mittel 8.95 (Mercurichlorid 5.40) und in gleicher Weise für das Mercuriofluorid: $D_{15} = 8.75$ und 8.71 , im Mittel 8.73 (Mercuriochlorid 7.1). Die Verringerung des Molekularvolumens ist bei der Bildung der Fluoride aus den Elementen ganz erheblich größer als bei den Chloriden.

Verhalten gegen Wasser. Das Fluorid ist gegen Wasserdampf äußerst empfindlich. Schon beim Aufbewahren im Exsiccator färbt sich das rein weiße Fluorid infolge der Aufnahme von Spuren Wasserdampf allmählich gelb. Die Färbung macht sich zu einer Zeit bereits bemerkbar, wo diese Wasserdampf-Wirkung analytisch noch nicht nachweisbar ist; z. B. ergab eine 24 Stunden nach der Herstellung schwach gelb gefärbte Probe, welche neben Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden war, die folgenden Zahlen:

4.9390 g Sbst.: 1.6007 g CaF_2 . — 0.3811 g Sbst.: 0.3714 g HgS .
 HgF_2 . Ber. Hg 84.04, F 15.96.
 Gef. » 83.99, » 15.77.

Erst wenn die Farbe intensiver gelb wird, wird die Verminderung des Fluorgehalts nachweisbar; z. B. wurden in einer 20 Tage alten Substanz von goldgelber Farbe nur noch 13.05 % F gefunden.

An freier Luft ist das Fluorid ganz unbeständig; die Abspaltung der Flußsäure, die Bildung von gelbem Oxyfluorid und schließlich selbst von Quecksilberoxyd gehen unter der Wirkung ihres Wasserdampfes schnell vor sich.

Wird das Fluorid mit ganz wenig Wasser befeuchtet, so entfärbt es sich, wenn es gelb war; es entweichen Flußsäuredämpfe, und es bildet sich nicht das gelbe, wohl anhydrische, sondern ein rein weißes hydratisches Oxyfluorid; bei Zugabe von mehr Wasser entsteht allmählich rotes Oxyd. Welche Zusammensetzung das zunächst entstehende weiße Oxyfluorid etwa hat, zeigt der folgende Versuch: Einige Gramm des Fluorids wurden im Platintiegel mit etwas Wasser befeuchtet und fein gepulvert im Exsiccator neben Calciumoxyd aufbewahrt. Nach 12 Stunden war das Fluorid staubtrocken geworden und entwickelte keine Flußsäuredämpfe mehr. Es wurde analysiert, und insbesondere zur Bestimmung des Wassergehaltes mit fein ge-

pulvertem, frisch geglühtem Bleioxyd gemischt und auf 200° erhitzt der Wassergehalt ergab sich aus dem Gewichtsverlust.

0.4435 g Sbst.: 0.3833 g HgS. — 1.8900 g Sbst.: 0.3660 g CaF₂. —
0.4406 g Sbst.: 0.0485 g H₂O. — Gef. Hg 74.58, F 9.42, H₂O 11.01, etwa
entsprechend der Formel Hg₃F₄(OH)₂ + 3H₂O.

In wäßriger stärkerer Flußsäure löst sich das Fluorid glatt auf. Es ist dies auf Grund älterer Beobachtungen wohl verständlich; denn nach Cox¹⁾ ist für die Lösung von Mercurifluorid eine geringste Säurekonzentration von 1.14-n. bei 25° nötig, wenn sich kein Oxydfluorid ausscheiden soll.

Engt man die Lösung des Fluorids in 40-proz. Flußsäure durch Verdunsten ein, so scheiden sich aus ihr kleine farblose Kryställchen ab, welche nach dem Abpreßen zwischen Fließpapier die folgende Zusammensetzung zeigen:

0.7794 g Sbst.: 0.6583 g HgS. — 1.2180 g Sbst.: 0.3103 g CaF₂.
HgF₂ + 2H₂O. Ber. Hg 72.99, F 13.13.
Gef. » 72.79, » 12.40.

Die Kryställchen entsprechen also etwa der Zusammensetzung HgF₂ + 2H₂O und sind mit dem von Finkener zuerst dargestellten hydratischen Mercurifluorid identisch. Dampft man die Lösung zu weit ein, bezw. entfernt man durch das Eindampfen zuviel Flußsäure, so hinterbleibt ein mehr oder minder stark gelb gefärbtes Oxyfluorid.

Säuren: Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt das Fluorid in der Kälte nur langsam unter Entwicklung von Flußsäure. Salzsäure, Salpetersäure und Eisessig lösen es leicht bereits in der Kälte. Essigsäure-anhydrid wirkt erst in der Hitze und entwickelt gasförmiges Acetylfluorid; beim Erkalten krystallisiert aus der Lösung Mercuriacetat.

Alkalien. Kali- und Natronlauge, ebenso Natriumcarbonat geben sofort Quecksilberoxyd. Mit Ammoniak bildet sich eine weiße, gallertige Masse, welche, aus der Lösung abgeschieden, bereits von Finkener als Amidverbindung angesprochen worden ist.

Organische Lösungsmittel. In organischen Lösungsmitteln ist das Fluorid praktisch unlöslich.

Metalle: Platin. Beim Verdampfen des Fluorids im Platinschiffchen überzieht sich dieses schon oberhalb 500° mit gelben Krusten, in denen das Platin leicht nachzuweisen ist (s. oben bei Dampfdruck).

Bei Silber, Kupfer, Blei, Aluminium, Magnesium, Zink, Zinn, Chrom, Eisen und Arsen ist eine starke Einwirkung vor allem dann

¹⁾ Z. a. Ch. 40, 159 [1904].

zu beobachten, wenn die Mischung von Fluorid und möglichst fein zerkleinertem Metall »lokal« rasch erhitzt wird. Wenn man die Mischungen an einer Stelle schnell bis zur Verdampfungstemperatur erwärmt, so pflanzt sich die Reaktion in fast allen Fällen unter Feuererscheinung durch das Gemisch fort; es bilden sich Fluoride und Amalgame. Wird die Temperatur nur langsam gesteigert, so setzt sich das Fluorid vor allem mit dem Glasrohr um, und es ist eine Reaktion kaum festzustellen. Besonders lebhaft ist die Reaktion mit Aluminium.

Bei Anwendung eines Überschusses von Mercurifluorid sind Silber-, Kupfer-, Blei-, Aluminiumfluorid und andere Fluoride leicht rein zu erhalten.

Schwefel. Beim Erhitzen des Fluorids in geschmolzenem Schwefel von etwa 120° , ist noch keine Reaktion zu beobachten; bei stärkerem Erhitzen entweicht ein farbloses Gas mit einem dem Schwefelchlorür ähnlichem Geruch, welches sich an den Glaswänden des Gefäßes außerordentlich schnell unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Wahrscheinlich handelt es sich auch in diesem Falle um das schon von Ruff und Heinzelmann beobachtete, aber in reiner Form noch nicht dargestellte Schwefeltetrafluorid¹⁾.

Kohlenstoff. Weder amorphe noch graphitische Kohle reagiert, wenn völlig trocken, mit dem Fluorid.

Brom. Nach dem Erhitzen von 12 g Fluorid mit 10.75 g Brom, welches durch einen Stickstoffstrom mehrfach über das Fluorid hin und her getrieben und dabei durch flüssige Luft in den Vorlagen immer wieder festgehalten worden war, auf $600-650^{\circ}$, fanden sich in dem Brom schließlich 1.7 % Fluor, d. h. so wenig, daß die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen ist, daß Verunreinigungen des Fluorids den geringfügigen Umsatz veranlaßt hatten. In welcher Form dieses Fluor in dem Brom gebunden war, ließ sich der kleinen Mengen wegen weder auf chemischem noch physikalischem Wege feststellen.

Chlor. Auch in diesem Falle wurde das Chlor über das Fluorid mehrfach hin und her getrieben und zwar 4.9 g verflüssigtes Chlor über 10 g Fluorid, 4-mal bei 280° , 5-mal bei 350° und 7-mal bei 450° . Hierbei entstanden nur 0.1 g Quecksilberchlorid, dessen Bildung wohl auf die Gegenwart geringer Mengen Feuchtigkeit zurückgeführt werden muß. In dem Chlor der durch flüssige Luft gekühlten Vorlage fand sich Fluor nur in einer 15 mg entsprechenden Fluorcalciummenge.

¹⁾ Z. a. Ch. 72, 68 [1911].

Zusammenfassung. Wasserfreies Mercurifluorid läßt sich erhalten a) durch Erhitzen von Mercuriofluorid im Chlorstrom, b) durch Erhitzen von Mercuriofluorid im Bromstrom, c) durch Erhitzen von Mercuriofluorid für sich allein unter 10 mm Druck auf 450°. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mercurifluorids, in einigen Fällen auch des Mercuriofluorids, werden mitgeteilt.

169. Emil Fischer und Max Bergmann; Über das Tannin und die Synthese ähnlicher Stoffe. V.¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. September 1918.)

Die früher wiederholt ausgesprochene Vermutung, daß das sogenannte »Chinesische Tannin«, welches aus Zackengallen gewonnen wird, als wesentlichen Bestandteil eine Penta-digalloylglucose enthält, konnte bisher experimentell nicht geprüft werden; denn die Synthese eines solchen Stoffes aus Zucker und Digallessäure war an den schlechten Eigenschaften der Carbomethoxyverbindungen gescheitert²⁾. Inzwischen ist es uns gelungen, die Pentacetylverbindungen der *m*- und der *p*-Digallessäure, sowie die dazu gehörigen Chloride als hübsch krystallisierende und, deshalb leicht zu reinigende Stoffe zu gewinnen³⁾. Wir haben nun diese Chloride sowohl mit α - wie mit β -Glucose bei Gegenwart von Chinolin gekuppelt und Substanzen erhalten, die allerdings amorph sind, aber nach der Entstehungsweise und den übrigen Eigenschaften wohl als Penta-(pentacetyl-digalloyl)-glucosen angesehen werden dürfen. Durch vorsichtige Verseifung mit Alkali bei 0° lassen sich daraus alle Acetylgruppen entfernen. Die dabei entstehenden Produkte sind, wie zu erwarten war, ausgesprochene Gerbstoffe der Tanninklasse. Wir haben den Vorgang nur bei der *m*-Verbindung ausführlicher untersucht, weil bei der Verseifung der *p*-Verbindung höchstwahrscheinlich die gleiche Wanderung von Galloylgruppen stattfinden würde, die früher für die Pentacetyl-*p*-digallessäure festgestellt wurde⁴⁾. Die Verbindungen der *m*-Digallessäure mit α - und β Glucose unterscheiden sich namentlich durch das Drehungsvermögen ziemlich stark.

¹⁾ Frühere Abhandlungen: B. 45, 915 und 2709 [1912]; 46, 1116 [1913] und 47, 2485 [1914].

²⁾ E. Fischer, B. 46, 3280 [1913]. ³⁾ B. 51, 45 [1918].

⁴⁾ E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 45 [1918].