

Zusammenfassung.

Auf Grund des bis jetzt vorliegenden, ziemlich vollständigen Materials an flüchtigen Verbindungen wird versucht, die für eine leichte Flüchtigkeit wesentlichen Umstände zu finden und in einer einheitlichen Vorstellung von der Beschaffenheit der Gasmoleküle, ihrer Assoziation mit gleichartigen und Verbindung mit fremden Molekülen zusammenzufassen. Die entwickelten Gedanken sind als Beitrag zu der jetzt viel diskutierten, zurzeit noch in den Anfängen qualitativer Behandlung steckenden Frage nach dem Bau von Atomen und Molekülen gedacht.

**134. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.
II.: Chebulinsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. April 1919.)

Aus den Früchten des ostindischen Baumes *Terminalia chebula*, die unter dem Namen »Myrobalanen« als Gerbmittel in Europa eingeführt werden, hat Fridolin¹⁾ neben einem Ellagsäure abspaltenden Gerbstoffe den ersten krystallinischen Vertreter der Tannin-Klasse, die schwer lösliche Chebulinsäure, isoliert. Die Säure ist später eine Zeitlang fabrikmäßig abgeschieden worden²⁾.

Außer Fridolin haben Adolphi³⁾, H. Thoms⁴⁾ und W. Richter⁵⁾ den Gerbstoff untersucht. Zuletzt wurden von E. Fischer und M. Bergmann⁶⁾ mit der Chebulinsäure einige Versuche angestellt, die allerdings nicht auf die Konstitutionserforschung des Gerbstoffs hielten, sondern den Vergleich desselben mit den von ihnen bereiteten Galloylglucosen zum Zweck hatten. Der Gerbstoff enthält nach der übereinstimmenden Angabe sämtlicher Beobachter 50.5—50.7 % Kohlenstoff und 3.5—3.8 % Wasserstoff. Das Molekulargewicht, in siedendem Aceton an entwässerter Chebulinsäure gemessen, liegt nach Adolphi, Thoms und Richter zwischen 634 und 756. Die Säure ist optisch aktiv. Richter stellte ein angeblich krystallisiertes Mono-Natriumsalz her, dessen Zusammensetzung obigen Analysen-

¹⁾ Dissertation, Dorpat 1884.

²⁾ Thoms, C. 1906, I 1829; Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 78 [1912].
Die Säure wird nicht mehr hergestellt.

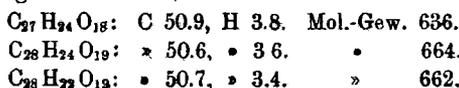
³⁾ Ar. 230, 684 [1892]. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 85 [1912]; Dissertation, Erlangen 1911:

⁶⁾ B. 51, 314 [1918].

und Molekulargewichts-Werten entspricht. Schon Adolphi hat aus dem Verhalten der Chebulinsäure gegen Barium- und Zinkverbindungen auf die Anwesenheit einer Carboxylgruppe geschlossen. Wenn Chebulinsäure in wäßriger Lösung 24 Stunden auf 100° erhitzt wird, so krystallisiert sie beim Erkalten nicht mehr aus; Äther entzieht der Lösung Gallussäure (Fridolin). Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure entsteht außerdem Glucose¹⁾. E. Fischer und M. Bergmann haben 10—11.5 % Glucose, 50—55 % rohe, entwässerte Gallussäure und 30 % eines in Äther unlöslichen, mit Bleiacetat fällbaren, amorphen »Gerbstoffrestes« erhalten. Die mit Diazo-methan erschöpfend methylierte Chebulinsäure liefert bei der alkalischen Hydrolyse nach Richter 50 % Trimethyl-gallussäure. Er zieht daraus den Schluß, »daß sämtliche 6 Hydroxylgruppen der 2 Moleküle Gallussäure in der Chebulinsäure frei sein müssen, die Bindung also über die Carboxylgruppe geht«. In das methylierte Produkt haben E. Fischer und M. Bergmann eine Brom-benzoyl-Gruppe eingeführt. Demnach scheint nur ein durch Diazo-methan nicht methylierbares, also wohl aliphatisches Hydroxyl im Molekül vorhanden zu sein.

Die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Chebulinsäure lassen auf folgende Formeln schließen, denen noch weitere, ähnliche zugefügt werden könnten:



Die erste dieser Formeln ist die einer Trigalloyl-glucose, wie sie E. Fischer und M. Bergmann synthetisch bereitet haben. Ihr Vergleich mit der Chebulinsäure hat jedoch eine weitgehende Verschiedenheit ergeben.

Bei meinen im Folgenden beschriebenen Versuchen mußte ich mich zunächst überzeugen, daß von der Hydrolyse mit Säuren vorerst kein Fortschritt für die Erkenntnis der Chebulinsäure zu erwarten ist. Aber auch der Abbau mit Tannase, der beim Hamameli-Tannin²⁾ gute Ergebnisse brachte, versagt bei der Chebulinsäure. Es scheint, daß die Gegenwart einer starken Säure die Tätigkeit des Ferments bald zum Stillstande bringt.

Die zuerst von Adolphi vermutete Anwesenheit einer Carboxylgruppe kann ich bestätigen. Der Gerbstoff ist eine ziemlich starke Säure, die Essigsäure aus Natriumacetat verdrängt und aus ihrer

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 918 [1912]. Vergl. H. Thoms, Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 78 [1912] und 10, 79 [1913].

²⁾ K. Freudenberg, B. 52, 177 [1919].

Lösung in Alkalien durch Essigäther nicht ausgeschüttelt werden kann. Die Chebulinsäure läßt sich nach dem bei den Galläpfel-Tanninen erprobten Verfahren¹⁾ leidlich genau titrieren, und das daraus errechnete Molekulargewicht (670—770) stimmt mit den früheren Bestimmungen hinreichend überein.

In der auf 100° erhitzten wäßrigen Lösung nimmt der durch Titration bestimmbare Säuregehalt in den ersten 12 Stunden schnell zu; nach 24 Stunden ist bereits ein Wert erreicht, der sich bei längerem Erhitzen nur langsam erhöht. Die Kurve ist recht charakteristisch und einfach abzuleiten. Auffallend ist, daß viel weniger Gallussäure abgespalten wird, als aus der Zunahme des Säuregehalts, vor allem in den ersten Stunden, zu erwarten wäre. Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß zuerst eine unbekannte Säure abgelöst wird. Dabei wird, abgesehen von der langsam und stetig sich vermehrenden Gallussäure und dem von vornherein vorhandenen Carboxyl in den ersten 24 Stunden eine zweite Carboxylgruppe in Freiheit gesetzt.

Tatsächlich enthielt eine wäßrige Lösung, die genügend lange auf 100° erhitzt und durch Äther von abgespaltenener Gallussäure befreit war, mehr Säure, als noch vorhandener, unveränderter Chebulinsäure entsprechen konnte. Um zuerst neutrale Spaltstücke zu entfernen, habe ich die Lösung mit Alkali neutralisiert und mit Essigäther erschöpfend ausgezogen. Der Essigäther nahm einen schön krystallisierenden, carboxylfreien Gerbstoff auf, der Leimlösung fällt, optisch-aktiv ist und seiner Zusammensetzung nach eine Digalloylglucose sein dürfte. Er scheint dem Hamameli-Tannin isomer zu sein und darf als das erste krystallisierte, noch zusammengesetzte Spaltstück eines Gerbstoffes angesehen werden.

Die Aufarbeitung der mit Alkali neutralisierten, mit Essigäther ausgezogenen Lösung machte Schwierigkeiten, da es nicht gelang, die anorganischen Zusätze wieder sauber zu entfernen. Bei der Umschau nach einem geeigneten Neutralisationsmittel stieß ich auf das Thallium, das sich in Form seines Hydroxyds oder Carbonats als sehr geeignet erwies. Beide Verbindungen sind bekanntlich in Wasser löslich, und das Thallium läßt sich mit Hilfe seiner schwer löslichen Halogenide leicht wieder entfernen. Im vorliegenden Falle kommt der Vorteil hinzu, daß bei der Anwendung von Thalliumhydroxyd stark gefärbte Beimengungen niedergeschlagen werden und der durch den Essigäther ausgeschüttelte Gerbstoff infolgedessen viel reiner herauskommt, als bei der Anwendung von Alkali.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 922 [1912]

Aus der von Gallussäure und Spaltgerbstoff befreiten thalliumhaltigen Lösung konnte das prachtvoll krystallisierende Thalliumsalz einer, soweit ich bis jetzt beurteilen kann, neuen Phenol-carbonsäure isoliert werden. Sie schlägt Leim nicht nieder und steht in ihrer Zusammensetzung der Gallussäure nahe, ist aber optisch-aktiv und unterscheidet sich weiter von der Gallussäure durch ihre Unlöslichkeit in Äther und eine völlig verschiedene Farbenreaktion mit Cyankalium. Wird die wäßrige, nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit überschüssigem Cyankalium versetzt, so färbt sie sich gelb. Wenn davon ein Tropfen auf Filtrierpapier gebracht wird, so nimmt der anfänglich fast farblose Fleck allmählich eine blauviolette Färbung an, die nach 1—2 Minuten ihren Höhepunkt erreicht, dann langsam verblaßt und in ein leuchtendes Schwefelgelb übergeht. Gallussäure liefert unter den gleichen Umständen die bekannte, sehr schöne, rosenrote Färbung, die sich aber viel schneller, etwa in 15 Sekunden, entwickelt und dann gleichfalls in Gelb übergeht. Die wäßrige Lösung der neuen Säure gibt mit überschüssigem Kalkwasser eine rahmfarbene Fällung, die sich an der Luft nicht verändert; Gallussäure wird dagegen durch Kalkwasser schmutzig blau gefällt. Die ammoniakalische Lösung ist von beständig gelber Farbe, während sich die entsprechende Gallussäurelösung durch Oxydation an der Luft rasch dunkel färbt. Die Reaktionen mit Eisenchlorid und Ammoniummolybdat unterscheiden sich nicht von denen der Gallussäure. Die Säure ist ein farbloser, sauer und etwas bitter schmeckender Sirup, dem der süße Nachgeschmack der Gallussäure fehlt. Vielleicht liegt ein Gemisch stereoisomerer Formen vor.

Diese Ergebnisse werden weiter ausgearbeitet. Zusammen mit den früheren Feststellungen lassen sie den Schluß zu, daß die Glucose mit 2 Molekülen Gallussäure verestert ist und daß die neue Säure nicht durch ihr Carboxyl, das frei ist, sondern vielleicht in Glucosidbindung am Zucker haftet. Eine solche Verbindung würde etwa 50% Gallussäure enthalten. Es muß jedoch betont werden, daß verschiedene Beobachtungen vorerst noch nicht erklärt werden können.

Von experimentellen Einzelheiten ist noch hervorzuheben, daß zur Aufhellung der durch das lange Erhitzen gefärbten wäßrigen Lösungen die von H. Wislicenus¹⁾ für die Gerbstoff-Analyse empfohlene »gewachsene Tonerde«²⁾ benutzt wurde. Es sei hier erwähnt, daß es mit ihrer Hilfe Hrn. D. Peters und mir gelungen ist, das beim fermentativen Abbau des Hamameli-Tannins³⁾ entstehende Ge-

¹⁾ Fr. 44, 96 [1905].

²⁾ Bei E. Merck käuflich.

³⁾ K. Freudenberg, B. 52, 177 [1919].

misch von Zucker und gerbstoffartigen Abbauprodukten bei gewöhnlicher Temperatur von den letzteren zu befreien. Dadurch erübrigt sich die zur Entfernung dieses »Gerbstoffrestes« bisher unvermeidliche Anwendung von heißer basischer Bleiacetat-Lösung, durch die der überaus empfindliche Zucker des Hamameli-Tannins in Mitleidenschaft gezogen wird.

Versuche.

Abbau durch Säure und Tannase: Bei einer Wiederholung der Hydrolyse, die genau wie die Tannin-Aufspaltung¹⁾ durch 72-stündige Einwirkung heißer 5-proz. Schwefelsäure ausgeführt wurde, erhielt ich neben 51 % wasserfreier Gallussäure und 9 % Glucose 39 % »Gerbstoffrest« als schwarzen, zur weiteren Untersuchung ungeeigneten Firnis. Der Abbau mit Tannase führte ebensowenig zum Ziele. In 5-proz. wäßriger Lösung, die vorher 24 Stunden auf 100° erhitzt war, konnte überhaupt keine Einwirkung des Ferments bemerkt werden. Eine 0.25-proz. Lösung wurde 14 Tage lang bei 40—45° der Einwirkung der Tannase unterworfen und nach dem am Hamameli-Tannin beschriebenen Verfahren aufgearbeitet²⁾. Die eingeeigte Lösung fällte noch Leim. Es wurden 38 % wasserfreie Gallussäure, nur 2.5 % Glucose, aber sehr viel »Gerbstoffrest« erhalten.

Carboxylgruppe. Chebulinsäure löst sich in ein verdünnten Natriumbicarbonat-Lösung und kann daraus durch Essigäther nicht ausgeschüttelt werden. Wird 1 g mit der Lösung von 0.6 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Wasser übergossen und das Gemisch auf 30° erwärmt, so entsteht eine klare Lösung. Beim Erkalten fällt ein teigiges Salz aus, das sich nach Entfernung der überstehenden Flüssigkeit leicht in 20 ccm Wasser auflöst. Durch stärkere Säure, z. B. Ameisensäure, wird aus dieser Lösung Chebulinsäure ausgefällt. Diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Annahme einer Carboxylgruppe erklären.

Die Lösung von 1 g entwässerter Chebulinsäure in Aceton und Wasser rötet nach der Zugabe von 13 ccm n_{10} -Natronlauge neutrales Lackmuspapier nur noch äußerst schwach. Wenn noch 2 ccm Lauge zugesetzt sind, läßt sich eine sehr schwache alkalische Reaktion feststellen. Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 667—770.

Säurezunahme bei der Einwirkung von heißem Wasser. Um den bereits von Fridolin beobachteten Abbau durch heißes Wasser titrimetrisch zu verfolgen, habe ich eine wäßrige Chebulin-

¹⁾ B. 45, 922 [1912].

²⁾ B. 52, 177 [1919].

säure-Lösung in einer geschlossenen Druckflasche auf 100° erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen. Da dieselben von bekanntem Gehalte waren, ließ sich aus der von ihnen verbrauchten Alkalimenge berechnen, wieviel Lauge 1 g des wasserfreien Gerbstoffes in jedem Stadium der Reaktion benötigte.

Einwirkungsdauer in Stunden: .	0	5	12	18	24	32	42
Verbrauchte cem $\frac{1}{10}$ -Lauge: .	13—15	22	29	36	38	42	46.

Die 2.5-proz. wäßrige Lösung von 15 g entwässerter Chebulinsäure wurde 32 Stunden auf 100° erhitzt, im Vakuum zum Sirup konzentriert und zur Entfernung der Gallussäure mit insgesamt 400 cem Äther in 25 Portionen ausgeschüttelt. Das Ausäthern mußte so oft wiederholt werden, weil die Gallussäure nur sehr langsam aus der wäßrigen in die ätherische Lösung übergeht. In den letzten Äther-Auszügen war die Cyankalium-Reaktion der Gallussäure nur noch andeutungsweise wahrnehmbar. Der Äther wurde verjagt und die ausgeschiedene Gallussäure aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlauge wurde wieder gründlich ausgeäthert; so wurde fortgefahren, bis eine vollständige Scheidung in krystallisierte Gallussäure und gallussäure-freie Mutterlauge, die noch stark sauer reagierte, erzielt war. Es ergaben sich 3 g lufttrockne, krystallwasserhaltige oder 2.7 g wasserfreie Gallussäure. Das sind 18 % der angewendeten Chebulinsäure. In einem anderen Falle wurden nach 42-stündiger Einwirkung 23 % Gallussäure isoliert. Dieses Zahlenmaterial ist folgendermaßen zu deuten. Außer dem schon vorhandenen Carboxyl der Chebulinsäure, das im Gramm 13—15 cem $\frac{1}{10}$ -Lauge verbraucht, ist bereits nach 24 Stunden eine zweite Carboxylgruppe frei geworden, der ungefähr die gleiche Alkalimenge entspricht. Hierzu tritt die während der ganzen Beobachtungsdauer sich einigermäßen gleichmäßig vermehrende Gallussäure. Aus 1 g Chebulinsäure werden in der Stunde 4—6 mg (0.4—0.6 %), denen 0.24—0.35 cem $\frac{1}{10}$ -Lauge entsprechen, abgespalten. Wenn ich auch annehme, daß diese Ableitung in großen Zügen ein Bild vom Zerfall der Chebulinsäure wiedergibt, so möchte ich dennoch hervorheben, daß sie einer genauen Durchrechnung nicht standhält. Eine klare Aufstellung wird erst möglich sein, wenn über die Beständigkeit der neuen Säure etwas bekannt ist und wenn feststeht, daß in der Chebulinsäure keine weitere Komponente vorhanden ist.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß durch heißes Wasser Zucker nur in Spuren in Freiheit gesetzt wird.

Krystallinischer Spaltgerbstoff. Die ausgeätherte wäßrige Lösung wird nach der Entfernung des Äthers auf 100 cem verdünnt

und mit 1 g »gewachsener Tonerde« eine Stunde lang geschüttelt. Das Filtrat wird auf 90° erwärmt und mit soviel Thalliumhydroxyd-Lösung versetzt, bis die Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Dazu sind etwa 60 ccm einer auf das 3-fache Volumen verdünnten, kaltgesättigten Thalliumhydroxyd-Lösung nötig. Es entsteht ein starker, körniger, amorpher Niederschlag von Lehmfarbe. Sobald sich die Flüssigkeit auf etwa 40° abgekühlt hat, wird sie durch eine mäßig warme Nutsche abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 100 ccm lauwarmem Wasser ausgewaschen und verworfen.

Das Filtrat (200 ccm) bleibt 15 Stunden auf Eis stehen. Die amorphe Abscheidung wird abgetrennt und die Flüssigkeit im Vakuum auf 25 ccm eingeengt. Die genannte amorphe Abscheidung wird auf dem Wasserbade unter 3 ccm Wasser geschmolzen. Nach dem Erkalten wird abgegossen und noch viermal in der gleichen Weise verfahren. Die wäßrigen Auszüge werden vereinigt (15 ccm), über Nacht auf Eis gestellt, vom Ausgeschiedenen getrennt und mit den ersten 25 ccm vereinigt.

Aus der hellgelben Lösung (40 ccm) scheidet sich bei Zimmertemperatur eine harzige Masse ab. Deshalb wird die Lösung dauernd auf 30—40° gehalten, während sie mit Essigäther ausgeschüttelt wird. Damit aller Spaltgerbstoff, der nur langsam der wäßrigen Lösung entzogen wird, in den Essigäther übergeht, muß 40-mal mit je 25 ccm Essigäther ausgeschüttelt werden, der vorher mit etwas Thalliumcarbonat-Lösung neutralisiert ist.

Die farblosen Auszüge werden jedesmal sofort, ehe sie sich auf Zimmertemperatur abkühlen, durch ein mit Essigäther befeuchtetes Filter gegossen, um suspendierte wäßrige Lösung zurückzuhalten. Beim Erkalten auf Zimmertemperatur scheidet sich aus der Essigsäure-Lösung etwas Wasser aus; dasselbe wird nicht abgetrennt, sondern mitsamt dem Essigäther im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende, fast farblose Sirup wird in Wasser gelöst, zur Entfernung des Essigäthers noch einmal eingedampft und schließlich in 15 ccm Wasser gelöst. Eine Trübung, die vielleicht von Fetten herrührt, läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch wenig Tonerde entfernen. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation von farblosen, dünnen Prismen. Sie werden nach 2 Tagen abgesaugt, mit einer kleinen, 2. Portion, die aus der Mutterlauge gewonnen wird, vereinigt und wiegen im lufttrockenen Zustande 2.6 g.

Zur Analyse wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockenen Präparate enthalten wechselnde Mengen Krystallwasser, das bei 100° im Vakuum über Phosphorpentox entfernt wird.

0.1898 g Sbst.: 0.3461 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1320 g Sbst.: 0.2405 g CO₂, 0.0480 g H₂O.

Di-galloyl-glucose, C₂₀H₂₀O₁₄ (484.26). Ber. C 49.58, H 4.16.
Gef. > 49.75, 49.71, > 4.15, 4.07.

Der lufttrockene Gerbstoff löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser. Entwässert löst er sich dagegen spielend auch in kaltem Wasser und krystallisiert nach kurzer Zeit aus. Er ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Essigäther, viel Äther und viel Amylalkohol. In kalter, übersättigter wäßriger Lösung wird 1 g durch 0.5—1 ccm ⁿ/₁₀-Alkali neutralisiert. Die Acidität ist demnach ähnlich der des Pyrogallols¹⁾ und Hamameli-Tannins²⁾.

Die kalte, übersättigte Lösung wird durch 1-proz. Leimlösung gefällt. Sehr verdünnte alkoholische Eisenchloridlösung erzeugt in der verdünnten alkoholischen Lösung des Gerbstoffes eine kornblumenblaue Färbung wie bei Gallussäure oder Galläpfel-Tannin. Die Eisenchlorid-Reaktion gibt bei dieser Ausführung sehr reine Farben, die sich gut zu Vergleichszwecken eignen. Mit Kalkwasser entsteht eine blaue Fällung, die von reinerer Farbe und beständiger ist als der entsprechende Gallussäure-Niederschlag: Zur Bestimmung der Drehung wurde der entwässerte Gerbstoff in absolutem Alkohol gelöst.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+2.36 \times 1.9926}{1 \times 0.811 \times 0.0686} = +35^\circ (\pm 4^\circ).$$

Krystallisiertes Thalliumsalz der abgespaltenen Säure. Während die schwach erwärmte thallium-haltige wäßrige Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt und vom Spaltgerbstoff befreit wird, verringert sich ihr Volumen mehr und mehr, weil vom Essigäther nicht unbedeutliche Mengen Wasser aufgenommen werden. Etwa nach der 20. Ausschüttelung beginnt die Abscheidung eines fast farblosen, sandigen Pulvers. Unter dem Mikroskop werden Kügelchen von strahliger Struktur erkannt. Wenn die Ausschüttelung beendet ist, wird zur Entfernung des gelösten Essigäthers mit Äther³⁾ nachgewaschen und der Äther im Vakuum vollständig abgezogen. Nach 24 Stunden wird das Salz abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5 g. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingengt und scheidet nach längerem Stehen noch 0.5 g des gleichen Salzes ab.

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 922 [1912].

²⁾ K. Freudenberg, B. 52, 182 [1919].

³⁾ Der Äther muß frisch vom Natrium abgegossen sein. Von unreinem Äther können Thalloverbindungen oxydiert werden (Lamy, A. ch. [4] 3, 373 [1864]).

Zur Reinigung wird in der 4-fachen Menge kochendem Wasser möglichst rasch gelöst und sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei fällt ein unbedeutender milchiger Niederschlag aus, der nach Zusatz von wenig Tonerde leicht abfiltriert werden kann. Das Salz scheidet sich jetzt schon deutlich krystallisiert ab. Nach mehrfach wiederholter Krystallisation werden kompakte Krystalldrusen erhalten, die aus derben, gut ausgebildeten, mit bloßem Auge erkennbaren Spießeln bestehen.

Besonders schön krystallisiert das Salz aus saurer Lösung. Um eine geeignete Mischung von Salz und freier Säure herzustellen, wird in der 4—8-fachen Menge heißem Wasser schnell gelöst, auf mittlere Temperatur abgekühlt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei fällt ein Teil des Thalliums als gut filtrierbares Sulfid aus. Aus dem im Vakuum eingeeengten Filtrat scheidet sich das Salz in Krystallen von der Länge mehrerer Millimeter ab.

Trotz der schönen Eigenschaften des Salzes ist es mir nicht gelungen, aus den verschiedenen Krystallfraktionen völlig übereinstimmende Analysenwerte zu erhalten. Ich muß deshalb die Mitteilung darüber hinauschieben und kann vorläufig nur feststellen, daß die Zusammensetzung der des Thalliumsalzes der Gallussäure, das 54.68 % Tl, 22.52 % C und 1.35 % H verlangt, recht nahe kommt.

Das Salz enthält 5—6 % Krystallwasser, das im Vakuum bei 100° schnell entweicht. Es ist optisch aktiv. Zur Bestimmung diente die entwässerte Substanz:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 0.75 \times 2.098}{1 \times 0.0447 \times 1.033} = + 34^{\circ} (\pm 4^{\circ}) \text{ (in Wasser).}$$

Zur Bereitung der freien Säure wird die wäßrige Lösung des Salzes mit etwas weniger als der zur Umsetzung benötigten Menge *n*-Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich der größte Teil des Thallochlorids ab. Die Lösung wird mit dem gleichen Volum Aceton verdünnt und mit ⁿ/₁₀-Salzsäure versetzt, bis alles Thallium ausgefallen ist. Nach der Filtration wird im Vakuum abdestilliert, in Wasser gelöst und wieder konzentriert. Der farblose Sirup hat die eingangs beschriebenen Eigenschaften.