

ließ man Sauerstoffgas aus einem Meßgefäß einströmen und beobachtete die Absorption (siehe Kurventafel). Die zur Überführung des vorhandenen Hydro-kautschuks in Isokautschuk H berechnete Menge Sauerstoff (102 ccm) wurde in 30 Min. aufgenommen, die nächsten 30 ccm brauchten dann  $3\frac{1}{2}$  Stdn.

In analoger Weise war schon vorher Versuch 7 der Tabelle mit Luft behandelt worden, wobei die berechnete Sauerstoffmenge (65 ccm) erst nach 3 Stdn. aufgenommen war, da sich hierbei auch der Sauerstoff-Vorrat fast erschöpfte.

Hydrierung von Isokautschuk II: 0.25 g des aus Versuch 4 gewonnenen Iso-kauschuks wurden in 100 ccm Hexahydro-toluol gelöst, 0.15 g Platinmohr zugegeben und mit Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 95 ccm (17°, 700 mm) aufgenommen. Dann wurde der Wasserstoff wie oben aus der Birne entfernt und mit Sauerstoff geschüttelt. Im Verlauf von 18 Min. wurden 40 ccm davon aufgenommen (ber. für 1 Mol wegoxydierten Wasserstoff 45 ccm).

---

**384. Fritz Ephraim: Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren. (7. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit<sup>1)</sup>).**

(Eingegangen am 26. September 1922.)

Da die Zahl der organischen Säuren sehr viel größer ist als die der anorganischen und da bei ihnen eine weitgehende Möglichkeit zur systematischen Variierung der Konstitution und der Löslichkeitsbedingenden Faktoren gegeben ist, so bieten sie, bzw. ihre Salze, ein besonders dankbares Material zur Erforschung der Zusammenhänge zwischen chemischem Bau und Löslichkeit. Trotz der außerordentlich großen Zahl von Salzen organischer Säuren, die wir kennen, ist deren genaue Untersuchung in Hinsicht der Löslichkeit bisher vernachlässigt worden, teils weil die Isolierung dieser Salze nur als Mittel zum Zweck der Charakterisierung der Säuren gedient hat, und weil das Übergreifen auf das teilweise anorganische Gebiet, das das Studium der Metallsalze mit sich bringt, die rein organische Forschung zu weit geführt hätte; teils aber wohl auch, weil eine Bearbeitung der anorganischen Salze organischer Säuren sehr weit ausgedehnt werden muß und sehr viel Materialsammlung erfordert, wenn sie einen einigermaßen erschöpfenden Überblick geben soll. Wohl hat man sich schon viel-

---

1) 6. Beitrag: B. 55. 1608 [1922].

fach der Schwerlöslichkeit z. B. gewisser Blei-, Barium-, Silber- usw. -Salze für Isolierungs- oder Reinigungszwecke bedient und dabei durch die Fülle des behandelten Materials schon einige Erfahrungen über die Löslichkeit von anorganischen Salzen organischer Säuren gesammelt, aber für eine tiefergehende Kenntnis des Zusammenhanges der Löslichkeiterscheinungen reichen diese mehr nebenbei gewonnenen Erfahrungen nicht aus. Eine solche anzubahnen ist das Ziel dieser und später folgender Abhandlungen.

Zur Einführung erschien es mir nicht rätlich, gleich mit genauen Löslichkeitsbestimmungen von Salzen einzusetzen, da diese relativ viel Zeit erfordern. Vielmehr war es notwendig, zunächst einen ungefähren Überblick über das Gebiet zu gewinnen, um diejenigen Punkte herauszufinden, bei denen durch genauere Untersuchung interessante und wesentliche Resultate erwartet werden konnten. So habe ich mich denn zur ersten Orientierung darauf beschränkt, festzustellen, wo unter sonst vergleichbaren Umständen an Konzentration und Temperatur Salze als Niederschläge erscheinen und wo nicht. In der Tat hat sich hierbei bereits eine Wegleitung für spätere Forschung ergeben.

Zur Verwendung kamen 73 verschiedene aromatische Säuren<sup>1)</sup>, teils Carbonsäuren, teils Sulfonsäuren. Deren Natriumsalze wurden, meist in normaler Lösung und bei Zimmertemperatur<sup>2)</sup>, mit äquimolekularen Mengen normaler Lösungen der Metallsalze versetzt. Als Metallsalze kamen zur Verwendung die Chloride von Barium, Strontium, Calcium, sowie des zweiwertigen Quecksilbers, die Sulfate von Magnesium, Zink, zweiwertigem Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer und Cadmium, schließlich die Niträte von Blei und Silber<sup>3)</sup>. Die erhaltenen Resultate wurden in der untenstehenden Tabelle vereinigt. + bedeutet darin das sofortige Auftreten der Fällung, × ein allmähliches Auftreten (meist durch Reiben mit dem

<sup>1)</sup> Den größten Teil der angewendeten Säuren verdanke ich der Freigebigkeit der Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen, denen ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

<sup>2)</sup> Die Na-Salze wurden zuweilen in übersättigter Lösung angewandt, wenn die Menge der Schwermetallsalz-Lösung genügte, die Lösung zu einer ungesättigten zu machen.

<sup>3)</sup> Auf die Untersuchung der Löslichkeit von Salzen dreiwertiger Metalle wurde deshalb verzichtet, weil diese durch die Bildung komplizierter Komplexverbindungen, wie sie Weinland in seinen ausgedehnten Untersuchungen besonders erforscht hat, nur ein getrübbtes Bild geben können.

Glasstab beschleunigt), — bedeutet das Klarbleiben der Lösung. Die allmählich auftretenden Fällungen sind häufig gleichfalls sehr reichlich. Nähere Bemerkungen über Intensität usw. der Niederschläge finden sich hinter der Tabelle. War nach 24 Stdn. kein Niederschlag erschienen, so wurde die Reaktion als negativ angesehen.

Folgende Beobachtungen können als Ausgangspunkte weiterer Erforschung dienen:

### 1. Salze von Carbonsäuren.

In sämtlichen Fällen erscheinen als schwerlösliche Niederschläge die Salze von Barium, Blei und Silber. Fast durchweg schwerlösliche Salze bildet auch das Kupfer, das nur bei den Säuren Nr. 5 und 9 keinen Niederschlag ergibt. Diesen beiden Säuren, und nur diesen, ist gemeinsam, daß sie zwei Carboxylgruppen in vicinaler Stellung enthalten. Man darf daher vielleicht diese Konfiguration für die leichtere Löslichkeit der Kupfersalze verantwortlich machen. Bei Nr. 24 erscheint der Kupferniederschlag erst beim Reiben; immerhin tritt er auch hier auf, obgleich die anderen Salze dieser Säure sich durch große Löslichkeit auszeichnen.

Sehr oft ist den Salzen des Bariums, Bleis, Silbers und Kupfers gemeinsam die käsige oder voluminöse Form des Niederschlages, während bei den anderen Salzen die deutlich krystallisierte Form überwiegt. Für diese mangelhafte Krystallausbildung ist nicht allein die Schnelligkeit des Ausfallens dieser Salze verantwortlich zu machen, sondern sie liegt wohl auch in ihrer Konstitution begründet. Denn die anderen Salze sind meist auch bei sofortigem Ausfallen krystallin, recht häufig aber verzögert sich ihr Ausfallen ziemlich lange Zeit, oft Stunden, obgleich sie, einmal abgeschieden, gleichfalls recht wenig löslich sein können. Diese Verzögerung auf bloße »Übersättigung« der Lösung zurückzuführen, hat entschiedene Bedenken; denn es ist nicht einzusehen, weshalb in solchen Fällen so starke Übersättigung möglich ist, während in der Lösung vieler anderer Salze Übersättigung kaum merklich ist. Wahrscheinlicher ist, daß in den Fällen auffallend langsamer Abscheidung diese die Folge einer Konstitutionsänderung ist, sei es einer Komplex-, sei es einer Pseudosalz-Bildung<sup>1)</sup>. Komplex- wie Pseudosalz-Bildung sind jedenfalls umkehrbar; löst man das abgeschie-

<sup>1)</sup> vergl. B. 54, 383 [1921].

dene Salz durch Erhitzen wieder auf, so bildet sich auch die nichtkomplexe oder wahre Salzform wieder zurück. Man kann nun annehmen, daß in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem einfachen Salz einerseits und dem Komplex- oder Pseudosalz andererseits besteht und daß dies sehr zugunsten der einfachen Salzform liegt. Dann ist die Lösung auch bei hoher Konzentration nur schwach komplex-haltig, kann demnach auch nur schwach an diesem übersättigt sein, und so erklärt sich die lange Dauer der »Übersättigung« auch bei solchen Lösungen, die bei der endlichen Krystallisation sehr starke Niederschläge ergeben<sup>1)</sup>. Besonders wahrscheinlich wird eine solche Deutung dann, wenn die endlich einsetzende Krystallisation auch weiterhin nur langsam fortschreitet: die Einstellung des Gleichgewichtes, die neue Mengen Komplex- oder Pseudosalz liefert, erfordert eben längere Zeit. Salze wie Natriumchlorid oder Kaliumnitrat erleiden aber solche Übersättigungen deshalb nicht, weil sie nur in der einen Form, der wahren Salzform, bestehen.

In einigen Fällen gelang es, solche Umwandlungen in dem ausgefallenen Niederschlage selbst sichtbar zu machen, nämlich dann, wenn auch die anfangs entstehende Salzform schon geringe Löslichkeit besaß. So fällt das Cadmiumsalz der Phenyl-essigsäure beim Vermischen der Lösungen sofort aus, löst sich dann aber sehr schnell wieder auf, um nach einigem Stehen abermals zu krystallisieren, natürlich in anderer Form. Bei dieser Säure ist eine innere Komplexbildung wohl ausgeschlossen. Nicht ist dies der Fall bei den Säuren 10 und 11. Auch bei 11 geht das anfänglich ausfallende Cadmiumsalz gleich wieder in Lösung, um nach wenigen Augenblicken in anderer Form auszufallen, und das Kupfersalz fällt zuerst braun aus, um später grün zu krystallisieren. Bei 10 erscheint das Kupfersalz zuerst mit gelbgrüner Farbe, löst sich dann z. T. wieder und krystallisiert wieder mit blauer Farbe<sup>2)</sup>. Auch bei 14 fällt das Kupfersalz zuerst braungelb aus und wird dann grüngelb. Bei diesen drei Säuren, die ein zur Carboxylgruppe

<sup>1)</sup> Auch ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Hydraten mag zuweilen ein Rolle spielen; daß diese aber untergeordnet ist, soll bei späterer Gelegenheit ausgeführt werden.

<sup>2)</sup> Bei der Umwandlung der anfangs amorph ausfallenden Carbonate oder Phosphate der Erdalkalien in die pulverige Form handelt es sich möglicherweise um eine ähnliche Erscheinung. Andere Deutungen lassen sich aber vorläufig nicht widerlegen.

*ortho*-ständiges Hydroxyl enthalten, ist eine Konstitutionsänderung des Salzes mit Hilfe dieses Hydroxyls denkbar, aber im Falle der Phenyl-essigsäure, der äußerlich dem der Säure 11 völlig gleicht, ist eine solche Deutung ausgeschlossen. Bei den der Säure 11 in der Konstitution ähnlichen Säuren 12 und 13 habe ich eine solche Umwandlung nicht beobachtet, möglicherweise läßt sie sich auch hier feststellen. Dagegen tritt beim Bleisalz der Säure 17 eine Erscheinung auf, die auf intermediäre Bildung eines sauren Salzes zurückgeführt werden kann: Fällt man die Lösung des Natriumsalzes zunächst mit der Hälfte der berechneten Menge Bleinitrat, so erhält man einen Niederschlag; dieser löst sich auf Zusatz der zweiten Hälfte glatt wieder auf, aber nach einiger Zeit erscheint das Bleisalz wieder in schönen Krystallen.

Eine recht wesentliche Bekräftigung der Vermutung, daß es zwei (oder mehr) verschiedene Typen sind, die wir in den auskrystallisierenden Salzen der gleichen Säure vorfinden können, wurde in Folgendem gefunden: Wir sind gewöhnt, den drei Erdalkalien Barium, Strontium und Calcium Eigenschaften zuzuschreiben, die an Intensität mit der Reihenfolge ihrer Atomgewichte zu- oder abnehmen. Jedenfalls soll nach den bisherigen Erfahrungen das Barium und das Calcium eine Eckstellung in der Reihe, das Strontium aber die Mittelstellung einnehmen. Schon die qualitativen Versuche zeigten aber, daß dies nicht immer der Fall ist, sondern, daß bei einer Reihe von Säuren das Strontiumsalz zwar recht merklich leichter löslich ist als das Bariumsalz, aber auch leichter als das Calciumsalz. Schon bei der Zimtsäure ist dies der Fall. Hier erhält man in verdünnten Lösungen mit Bariumchlorid sofort einen Niederschlag, mit Strontiumsalz erst in wesentlich größerer Konzentration, mit Calciumsalz dagegen wieder bei stärkerer Verdünnung, wenn auch nicht in so starker wie mit Bariumsalz. Bei Säure 12 fällt in normaler Lösung das Bariumsalz augenblicklich, das Calciumsalz nach einiger Zeit, aber recht reichlich, das Strontiumsalz dagegen bleibt vollkommen in Lösung. Bei Säure 17 verhalten sich Barium- und Calciumsalz ähnlich wie bei 12; das Strontiumsalz fällt zwar hier noch aus, jedoch ganz wesentlich dünner als die beiden anderen. Sehr deutlich ist die Erscheinung schließlich bei der Säure 25, wo gleichfalls das Ausfallen der Strontiumverbindung vollkommen unterbleibt, während das Barium- und das Calciumsalz schöne Niederschläge geben. Wahrscheinlich ist noch in vielen anderen

Fällen das Strontiumsalz das leichtest lösliche. Exakte Messungen, über die bald berichtet wird, zeigten z. B., daß dies auch bei den Benzoaten der Fall ist.

Dieses Herausfallen der Strontiumsalze aus der Mittelstellung läßt sich wohl nur so erklären, daß eben die drei Salze der Erdalkalien nicht genau vergleichbar sind<sup>1)</sup>. Die meist sehr viel größere Schwerlöslichkeit der Bariumverbindungen macht es wahrscheinlich, daß diese einem anderen Typus angehören, wie die Strontium- und Calciumsalze. Die Reihe Calcium→Strontium→ setzt sich da nicht zum Barium fort, weil beim Barium der schwerlösliche Salztypus in Erscheinung tritt. Es ist damit nicht gesagt, daß dieser im Gleichgewicht der Lösung überwiegt, sondern nur, daß er in so erheblicher Menge auftritt, daß sein Löslichkeitsprodukt überschritten ist; er fällt dann aus, muß sich aus dem anderen Typus zur Erreichung des Gleichgewichtes nachbilden, fällt wieder aus usw., so daß der leichter lösliche, mag er auch noch so sehr überwiegen, hier nicht sichtbar wird. Dazu kommt, daß, wenn sich in diesen Fällen die Reihe Calcium→Strontium→ zum Barium fortsetzen würde, dessen Salz ganz besonders leichtlöslich sein müßte, da ja das Strontiumsalz hier schon leichter löslich ist als das Calciumsalz.

Nicht immer muß die Einstellung des Gleichgewichtes schnell erfolgen. Ein lehrreiches Beispiel für langsame Einstellung bildet die Naphthalsäure. Hier beginnt die Kristallisation des Zink-, Mangan- oder Kobaltsalzes erst nach etwa

1) Ist der Unterschied in den Löslichkeiten der drei Salze nicht sehr bedeutend, so ist man nicht genötigt, verschiedene Salztypen anzunehmen. Fajans (Naturw. 1921, 729) hat kürzlich darauf hingewiesen, daß das Rubidiumbromid geringere Löslichkeit besitzt als Rubidiumchlorid und -jodid. Also auch in der Reihe Chlorid→Bromid→Jodid folgt die Löslichkeits-Reihenfolge nicht dem Atomgewicht. In seinen sehr interessanten Ausführungen zeigt er, daß bei vergleichbaren Alkalihalogeniden die Löslichkeit ein Minimum aufweist, wenn Anion und Kation gleiche Hydratationswärme besitzen und daß die Löslichkeit mit steigender Hydratationswärme wächst. Auf diese Hydratationswärme hat aber nicht nur der Ionen-Radius, sondern auch Ladung und Struktur des Ions Einfluß. Es bleibt abzuwarten, ob sich dieser wichtige Zusammenhang auch bei weniger einfachen Verbindungen, als die Alkalihalogenide es sind, nachweisen läßt. Sollte dies, wie sehr möglich ist, der Fall sein, so wäre dadurch meine wiederholt ausgesprochene Vermutung, daß das Volumen einer der wesentlichen bestimmenden Faktoren für die Energie der Nebenvaleenzbindung und der Löslichkeit ist, als richtig befunden, und darüber hinaus würde der Weg zur Erkenntnis der anderen Faktoren gewiesen.

$\frac{1}{2}$  Stde., der Ausfall erfolgt recht langsam, ist aber sehr reichlich. Einmal ausgeschieden, sind die Salze dann aber sehr schwer wieder in Wasser löslich<sup>1)</sup>. Daß es sich bei der Ausscheidung nicht um eine bloße Krystallisation handelt, sondern um eine Reaktion, wird dadurch wahrscheinlich, daß die Ausscheidung durch Erwärmen befördert wird. Ob die Reaktion eine Autokomplex- oder eine Pseudosalz-Bildung ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, doch spricht die große Veränderung in der Löslichkeit für den Übergang vom ionisierten in den nicht-ionisierten Zustand.

Bemerkenswert ist, daß bei der Gleichgewichtsbildung zwischen leicht- und schwerlöslicher Form das Nickelsalz, im Gegensatz zu den Salzen des Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Cu, Pb und Ag nur eine so geringe Menge der schwerlöslichen Form bildet, daß diese noch nicht zum Ausfallen kommt. Deshalb wird sie im Gleichgewicht nicht verbraucht, muß sich nicht nachbilden, also bleibt die Lösung des Nickelsalzes völlig klar, während die der anderen erwähnten Salze sich im Laufe kürzerer oder längerer Zeit fast quantitativ abscheiden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Zimtsäure, wo z. B. in  $\frac{1}{8}$  n. Verdünnung auf diese Weise eine weitgehende Trennung des Nickels von den anderen erwähnten Metallen möglich ist, leider keine ganz quantitative.

Die Magnesiumsalze, welche fast durchweg der leichter löslichen Salzklasse angehören, besitzen unter den Salzen ihrer Klasse immer die ausgeprägteste Leichtlöslichkeit. Meist kommen sie unter den gewählten Bedingungen überhaupt nicht zum Ausfallen, sind also leichter löslich als die Natriumsalze; wo sie dennoch auftreten, stehen sie an Geschwindigkeit des Erscheinens und an Intensität der Niederschlagsbildung den anderen Salzen ganz merklich nach. Schon hier sei bemerkt, daß bei der Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure, auf deren eigentümliche Salz-bildung schon von mir aufmerksam gemacht wurde<sup>2)</sup>, dieses Löslichkeitsverhältnis das umgekehrte ist: das Magnesiumsalz ist hier am schwersten, das Silbersalz dagegen am leichtesten löslich. Auch die Mercurisalze sind im allgemeinen sehr leicht löslich. Sie fallen nur da aus, wo sich sämtliche Salze durch ganz besondere Schwerlöslichkeit auszeichnen, wie bei der Säure 4, sowie

<sup>1)</sup> Ähnliches Verhalten findet sich schon bei Benzoesäuren (B. 54, 383 [1921]); auch die in der Tabelle als löslich bezeichneten Salze der Säure 10 scheiden sich im Laufe einiger Tage doch noch ab.

<sup>2)</sup> B. 54, 971 [1921].

in den Fällen, wo innere Komplexbildung möglich ist, nämlich bei den  $\text{NH}_2$ -substituierten Säuren (31—34), einigen OH-haltigen (12—16), auch wenn der Wasserstoff des OH durch  $\text{CH}_3$  ersetzt ist (18, 29), in den Säuren mit *ortho*-ständigen Keto-*gruppen* (20, 21), sowie in der Zimtsäure. Jedoch gibt es in allen diesen Kategorien auch Fälle, bei denen das Mercurisalz größere Löslichkeit aufweist (Säure 10, 11, 17, 19, 22, 25, 35).

Eine mittlere Löslichkeit besitzen meistens die Salze des Zn, Mn, Fe, Co, Ni und Cd. Die Cadmium- und in zweiter Linie die Zinksalze zeigen häufig die geringste Löslichkeit von diesen, nähern sich also den Kupfersalzen.

Über den Einfluß des organischen Restes auf die Löslichkeit können vorläufig nur einige Andeutungen gemacht werden. Zunächst zeigt sich beim Vergleich der Benzol- mit den Naphthalin-Derivaten die bekannte Erscheinung, daß mit Vergrößerung des Kohlenstoffskeletts eine Verringerung der Löslichkeit Hand in Hand geht. Man beobachtet dies an den Salzen der Säurepaare 1/4, 10/14, 10/15, 19/22, doch scheint der Naphthalin-Ring als solcher auch dann löslichkeits-erniedrigend zu wirken, wenn sich relativ die Menge der Carboxylgruppen zur Gesamtheit der Kohlenstoffatome nicht verkleinert (Säurepaar 1/6). Ihm kommt wohl eine besondere Nebervalenz-Betätigung zu, die sich zum Metall hin erstreckt.

Einschiebung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe zwischen  $\text{CO}_2\text{H}$  und Kern vergrößert beim Paar 1/2 die Löslichkeit. Substitution des Benzol-Ringes mit  $\text{CH}_3$  verringert dieselbe im Falle der Säure 10, im Vergleich mit 11, 12 und 13, sowie beim Säurepaar 17/18.

Daß Einführung von OH-Gruppen die Löslichkeit vermehrt, ist bekannt. Man erkennt dies beim Vergleich der Säure 1 mit 10 und 16, der Säure 23 mit 25, jedoch nicht sicher beim Vergleich von 4 mit 14 und 15. Auch die *ortho*-ständige Hydroxylgruppe übt im Paar 1/17 keinen großen Einfluß aus. Wie groß er überhaupt ist, kann sich erst durch die im Gange befindlichen quantitativen Messungen ergeben.

Die geringe Wirkung des *para*-ständigen Substituenten auf die Löslichkeit zeigt sich schön auch bei den Chlor-Derivaten. Im Paar 1/8 ist durch *ortho*-Substitution mit Chlor keine ins Auge fallende Löslichkeitsänderung eingetreten, während *ortho*-Substitution mit Chlor die Löslichkeit sehr vergrößert (vergl. Paar 1/7), wahrscheinlich, weil das Metall durch Hinneigung zum nebenstehenden, negativen Substituenten verhindert wird, sich in die dem Pseudosalz entsprechende, versteckte Stellung zurückzuziehen.

Diese Wirkung des *ortho*-Substituenten sieht man auch bei Substitution mit der Nitrogruppe (vergl. Paare 1/24, 1/26, 1/28), während auch hier der Eintritt in *para*-Stellung die Löslichkeit eher verringert (1/23). *meta*-Stellung scheint ziemlich indifferent zu sein (jedenfalls die Löslichkeit eher herab- als heraufzusetzen, 18/29, 1/30). Hier steht der negative Rest zu entfernt, um noch das Kraftfeld des Metallatoms zu erreichen. Die Aminogruppe schließlich hat in 32 und 33 gegenüber 1, eine geringe löslichkeits-erhöhende Wirkung, zeigt diese aber nicht in *ortho*-Stellung (31). Im Paar 10/34 setzt sie die Löslichkeit sogar bedeutend herab.

Auf die näheren Gründe dieser Erscheinungen soll nicht eher eingegangen werden, als bis sich durch weitere Ausdehnung der Untersuchung ihre Allgemeingültigkeit erwiesen hat. Aus diesem Grunde sollen auch andere Regelmäßigkeiten der Beeinflussung, die sich etwa noch aus der Tabelle ablesen lassen, noch unerwähnt bleiben.

## 2. Salze der Sulfonsäuren.

Die Salze der Sulfonsäuren sind im allgemeinen leichter löslich als die der entsprechenden Carbonsäuren. Schon ein oberflächlicher Blick auf die Tabellen zeigt dies. Eine Ausnahme bildet die bereits erwähnte Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure, sowie viele ihrer Derivate, deren Salze sich durch eine bemerkenswerte Schwerlöslichkeit auszeichnen (Säure 40, 44, 48). Bei diesen sind sogar die Magnesiumsalze schwerlöslich; bei der Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure selbst ist, im Gegensatz zu den Carbonsäuren, das Magnesiumsalz das schwerstlösliche von allen. Nur das Nitroderivat 54 zeigt leichter lösliche Salze, wie überhaupt bei den Sulfonsäuren die Einführung einer Nitrogruppe die Salzlöslichkeit vermehrt (vergl. die Paare 42/52, 40/53, 40/54). Einführung einer zweiten Nitrogruppe scheint keine weitere Vermehrung der Löslichkeit hervorzubringen. Auffallend sind die Löslichkeitsverhältnisse bei den Säuren 38 und 41, wo gerade diejenigen Salze am schwersten löslich sind, die sich in anderen Fällen durch leichte Löslichkeit auszeichnen.

Wie bei den Carbonsäuren sind die Barium- und Bleisalze in den meisten Fällen am schwersten löslich, aber die Silbersalze sind hier relativ leichter löslich als die anderen. Auch hier wieder sind die Quecksilbersalze fast stets leichtlöslich, eine Ausnahme bildet, wie bei den Carbonsäuren, das  $\text{NH}_2$ -Derivat 58. Eine sehr wesentliche Erhöhung der Löslichkeit gegenüber den Carbonsäuren

zeigt sich bei den Kupfersalzen. Die Natriumsalze sind in einigen Fällen nicht leicht löslich, was zur Folge hatte, daß die Lösungen verdünnter als normal gewählt werden mußten. Auch bei den normal angewandten Lösungen fällt zuweilen das Natriumsalz bei längerem Stehen aus; dieselben wurden in übersättigter Lösung verwendet, wenn durch Zusatz des gleichen Volumens der Schwermetallsalz-Lösung genügend Flüssigkeit zugeführt wurde, um die Übersättigung aufzuheben.

Bei Säuren, die gleichzeitig die Gruppen  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  enthalten, ähnelt die Salzlöslichkeit derjenigen der Sulfonsäuren (Nr. 59, 60, 61). Enthält die Säure mehr als eine  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, so ist die Salzlöslichkeit weiterhin vergrößert. Diese Tatsache ist bei Vergleich der Säuren 62 bis 73 mit den Säuren 36 bis 61 so in die Augen springend, daß auf Hervorhebung von Einzelheiten verzichtet werden kann.

#### Bemerkungen zu den Tabellen auf S. 3482 ff.

Zu 1. Die Salze des Ba, Sr, Ca, Zn, Cd, Cu, Pb und Ag fallen sofort oder sehr bald, diejenigen von Fe, Mn, Co und Ni fallen später und dünner aus.

Zu 2. Die Niederschläge mit Sr- und Ca-Salz sind nur sehr dünn. — Über das Cd-Salz vergl. oben.

Zu 3. Die erst später erscheinenden Niederschläge werden gleichwohl sehr dick.

Fügt man zu  $\frac{1}{16}$ -n. Lösung eine äquimolekulare Lösung von Ca- bzw. Sr-Salz, so liefert das Ca-Salz noch einen dicken Niederschlag, während die Lösung des Sr-Salzes klar bleibt. Das Ba-Salz fällt aber in noch größerer Verdünnung aus als das Ca-Salz.

Zur Löslichkeitsdifferenz zwischen Co- und Ni-Salz ist folgendes zu bemerken: Versetzt man eine  $\frac{1}{8}$ -n. Lösung von zimtsaurem Natrium mit einer  $\frac{1}{2}$ -n. eines Co- bzw. Ni-Salzes, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag beim Schütteln zunächst wieder auf. (Ein solcher Niederschlag entsteht nicht, wenn man die Schwermetallsalz-Lösung verdünnter, dafür die Natrium-cinnamat-Lösung konzentrierter anwendet.) Aus der klaren Lösung scheidet sich dann das Co-Salz nach dem Reiben in wenigen Minuten, beim Stehen in etwas längerer Zeit, dann aber in größeren Krystallen ab, wobei nur sehr wenig Co in Lösung bleibt. Die Ni-Salz-Lösung dagegen bleibt bei gleichem Verfahren völlig klar; vergl. auch Nr. 6.

Zu 4. Die Niederschläge aus  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung sind sehr dick, schleimig-amorph. Auch die aus  $\frac{1}{20}$ -n. Lösung sind nicht gut charakterisiert, nur das allmählich ausfallende Sr- und Ca-Salz bildet gut ausgebildete Nadeln.

Zu 5. Der Zn- und Cd-Niederschlag ist flockig, die anderen krystallin.

Zu 6. Das Ag-, Pb-, Fe- und Cu-Salz fällt sofort, das Ba-, Sr-, Ca-Salz nach einigen Sekunden, das Zn-, Mn- und Co-Salz nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., schneller beim Erwärmen; auch die letzteren fallen fast quantitativ aus. Das Ni-Salz bleibt in Lösung; erst nach mehreren Tagen beginnt Abscheidung des hellgrünen Ni-Salzes, das in seiner Form dem rosaroten

## Tabellarische Übersicht der Fällungsergebnisse.

+ sofortiger Niederschlag; × langsam erscheinender oder spärlicher Niederschlag; - kein Niederschlag  
1. Carbonsäuren.

| Nr. | Säure   | Norm.       | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Fe | Mn | Co | Ni | Cd | Cu | Pb | Ag | Hg |
|-----|---|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1.  | Benzoesäure . . . . .                         | 1/1         | +  | +  | +  | -  | +  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 2.  | Phenyl-essigsäure . . .                       | 1/1         | +  | ×  | ×  | -  | +  | +  | ×  | ×  | -  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 3.  | Zimtsäure . . . . .                           | 1/8         | +  | ×  | ×  | -  | +  | +  | ×  | ×  | -  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 4.  | Naphthalin-2-carbon-<br>säure . . . . .       | 1/2<br>1/20 | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 5.  | Phthalsäure . . . . .                         | 1/1         | +  | ×  | ×  | -  | ×  | -  | -  | -  | -  | ×  | -  | +  | +  | +  |
| 6.  | Naphthalsäure . . . . .                       | 1/2         | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 7.  | 2-Chlor-benzoesäure . .                       | 1/1         | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | -  |
| 8.  | 4-Chlor-benzoesäure . .                       | 1/1         | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 9.  | 4-Chlor-phthalsäure . .                       | 1/1         | +  | +  | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 10. | 2-Oxy-benzoesäure . . .                       | 1/1         | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 11. | 2-Oxy-5-methyl-ben-<br>zoesäure . . . . .     | 1/1         | +  | ×  | ×  | -  | ×  | ×  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 12. | 2-Oxy-3-methyl-ben-<br>zoesäure . . . . .     | 1/1         | +  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  |
| 13. | 2-Oxy-4-methyl-ben-<br>zoesäure . . . . .     | 1/1         | +  | -  | -  | -  | +  | +  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | ×  |
| 14. | 3-Oxy-naphthalin-2-<br>carbonsäure . . . . .  | 1/1<br>1/4  | +  | +  | +  | -  | +  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 15. | 1-Oxy-naphthalin-2-<br>carbonsäure . . . . .  | 1/2<br>1/20 | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | ×  |
| 16. | 3,5-Dioxy-benzoesäure                         | 1/1         | +  | -  | -  | -  | ×  | +  | ×  | -  | -  | ×  | +  | +  | +  | +  |
| 17. | 4-Oxy-benzoesäure . . .                       | 1/1         | +  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | -  |
| 18. | 4-Methoxy-benzoe-<br>säure . . . . .          | 1/1         | +  | +  | +  | -  | +  | +  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 19. | 2-Benzoyl-benzoesäure                         | 1/1         | +  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 20. | 2-[p-Toluy]-benzoe-<br>säure . . . . .        | 1/1         | +  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 21. | 2-[m-Nitro-p-toluy]-<br>benzoesäure . . . . . | 1/1         | +  | +  | +  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 22. | 2-[α-Naphthoyl]-ben-<br>zoesäure . . . . .    | 1/1         | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 23. | 4-Nitro-benzoesäure . .                       | 1/1         | +  | +  | +  | ×  | +  | +  | ×  | ×  | +  | ×  | +  | +  | +  | -  |
| 24. | 2-Nitro-benzoesäure . .                       | 1/1         | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | ×  | +  | +  | -  |
| 25. | 4-Nitro-2-oxy-benzoe-<br>säure . . . . .      | 1/1         | +  | -  | ×  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | -  |
| 26. | 2-Nitro-5-chlor-ben-<br>zoesäure . . . . .    | 1/1         | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | -  |
| 27. | 2-Nitro-4-chlor-ben-<br>zoesäure . . . . .    | 1/1         | +  | +  | +  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | -  |
| 28. | 2-Nitro-6-oxy-benzoe-<br>säure . . . . .      | verd.       | +  | +  | +  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 29. | 3-Nitro-4-methoxy-<br>benzoesäure . . . . .   | 1/1         | +  | +  | +  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | ×  |
| 30. | 3,5-Dinitro-4-chlor-<br>benzoesäure . . . . . | 1/1         | +  | +  | +  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 31. | 2-Amino-benzoesäure                           | 1/1         | +  | ×  | ×  | -  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 32. | 3-Amino-benzoesäure                           | 1/1         | +  | -  | -  | -  | +  | +  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 33. | 4-Amino-benzoesäure                           | 1/10<br>1/1 | +  | -  | -  | -  | ×  | -  | -  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  |
|     |   |             | +  | +  | ×  | -  | ×  | -  | -  | ×  | -  | +  | +  | +  | +  | +  |

|     | Säure                                  | Norm.         | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Fe | Mn | Co | Ni | Cd | Cu | Pb | Ag | Hg |
|-----|--|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 14. | 4-Amino-2-oxy-benzoesäure . . . . .    | $\frac{1}{1}$ | +  | -  | -  | -  | +  | +  | ×  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  |
| 15. | 3-Amino-4-methoxybenzoesäure . . . . . | $\frac{1}{1}$ | +  | -  | -  | -  | +  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | +  | +  | -  |

## 2a. Monosulfonsäuren.

| Nr. | Säure   | Norm.         | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Fe | Mn | Co | Ni | Cd | Cu | Pb | Ag | Hg |
|-----|---|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 36. | Benzol-sulfonsäure . . . . .                          | $\frac{1}{1}$ | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 37. | 2.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure . . . . .             | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 38. | 3.4-Dimethyl-benzol-sulfonsäure . . . . .             | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | -  | -  | ×  | -  | -  | -  |
| 39. | $\alpha$ -Naphthalin-sulfonsäure . . . . .            | $\frac{1}{1}$ | +  | ×  | ×  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 40. | $\beta$ -Naphthalin-sulfonsäure . . . . .             | $\frac{1}{1}$ | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 41. | 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure . . . . .              | $\frac{1}{4}$ | -  | -  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 42. | 3.4-Dichlor-benzol-sulfonsäure . . . . .              | $\frac{1}{2}$ | +  | +  | ×  | -  | -  | ×  | -  | ×  | ×  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 43. | Chlor-1-naphthalin-5-sulfonsäure . . . . .            | $\frac{1}{2}$ | +  | +  | +  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | +  | +  | -  |
| 44. | Dibrom-naphthalin-2-sulfonsäure . . . . .             | $\frac{1}{8}$ | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 45. | 4-Oxy-benzol-sulfonsäure . . . . .                    | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 46. | 5-Oxy-naphthalin-1-sulfonsäure . . . . .              | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 47. | 4-Oxy-naphthalin-1-sulfonsäure . . . . .              | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 48. | 6-Oxy-naphthalin-2-sulfonsäure . . . . .              | $\frac{1}{2}$ | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | -  |
| 49. | 5-Nitro-2-methyl-benzol-sulfonsäure . . . . .         | $\frac{1}{1}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 50. | 3-Nitro-2-methyl-benzol-sulfonsäure . . . . .         | $\frac{1}{1}$ | +  | +  | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 51. | 3-Nitro-4-chlor-benzol-sulfonsäure . . . . .          | verd.         | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | -  | -  |
| 52. | 5-Nitro-3.4-dichlor-benzol-sulfonsäure . . . . .      | $\frac{1}{4}$ | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  |
| 53. | 5-Nitro-naphthalin-1-sulfonsäure . . . . .            | $\frac{1}{2}$ | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 54. | 6-Nitro-naphthalin-2-sulfonsäure . . . . .            | $\frac{1}{1}$ | +  | +  | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |
| 55. | 3.5-Dinitro-4-methyl-benzol-sulfonsäure . . . . .     | $\frac{1}{2}$ | ×  | ×  | ×  | -  | -  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | ×  | -  | -  |
| 56. | 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzol-sulfonsäure . . . . . | $\frac{1}{1}$ | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | -  | -  |
| 57. | 3.5-Dinitro-2-chlor-benzol-sulfonsäure . . . . .      | $\frac{1}{1}$ | +  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | +  | +  | -  |

| Nr. | Säure                                    | Norm. | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Fe | Mn | Co | Ni | Cd | Cu | Pb | Ag | Hg |
|-----|--|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 58. | Sulfanilsäure. . . . .                   | 1/1   | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | ×  | ×  | +  | +  |
| 59. | 4-Sulfo-benzoesäure . .                  | 1/1   | +  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | +  | +  | —  |
| 60. | 3-Sulfo-benzoesäure . .                  | 1/1   | +  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | +  | ×  | —  |
| 61. | 3-Sulfo-4-oxy-benzoe-<br>säure . . . . . | 1/1   | +  | ×  | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | ×  | —  |

## 2b. Di- und Trisulfonsäuren.

| Nr. | Säure  | Norm. | Ba | Sr | Ca | Mg | Zn | Fe | Mn | Co | Ni | Cd | Cu | Pb | Ag | Hg |
|-----|--|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 62. | Benzol-1.3-disulfon-<br>säure . . . . .          | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 63. | Naphthalin-2.5-disul-<br>fonsäure . . . . .      | 1/1   | —  | ×  | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 64. | Naphthalin-2.7-disul-<br>fonsäure . . . . .      | 1/1   | —  | ×  | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 65. | Naphthalin-1.5-disul-<br>fonsäure . . . . .      | 1/1   | ×  | ×  | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | ×  | —  |
| 66. | 1-Nitro-naphthalin-<br>3.6-disulfonsäure . .     | 1/1   | —  | —  | ×  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | —  |
| 67. | Dibrom-naphthalin-<br>2.7-disulfonsäure . .      | 1/1   | +  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | +  | +  | —  |
| 68. | 2.4-Disulfo-benzoe-<br>säure . . . . .           | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | ×  | —  |
| 69. | 2.6-Dinitro-benzol-1.4-<br>disulfonsäure . . . . | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 70. | Naphthalin-1.3.6-tri-<br>sulfonsäure . . . . .   | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 71. | 1-Chlor-naphthalin-<br>3.6.8-trisulfonsäure . .  | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
| 72. | 2-Chlor-naphthalin-<br>3.6.8-trisulfonsäure . .  | 1/1   | +  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | +  | —  |
| 73. | 1-Nitro-naphthalin-<br>3.5.7-trisulfonsäure . .  | 1/1   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |

Co-Salz ähnelt. Der Co-Niederschlag haftet sehr fest am Glase. Eine Trennung von Nickel und Kobalt läßt sich weitgehend, aber nicht ganz quantitativ vollziehen. Sie gelingt um so besser, je verdünnter die Lösung, ist sie aber sehr verdünnt, so beginnt auch der Ausfall des Co-Salzes nur sehr langsam. Da das Kobalt ganz aus der Lösung ausfällt, so kann man leicht eine Co-freie Ni-Lösung erhalten, aber schwer einen Ni-freien Co-Niederschlag. Immerhin scheint es möglich, die Trennungsmethode noch zu vervollkommen.

Zu 8. Alle Niederschläge sind sehr dick. Die Co-Fällung erscheint erst in kurzer Zeit.

Zu 9. Die nicht ausfallenden Salze geben im Laufe einiger Tage ebenso Niederschläge, wie gewisse Benzoate in verdünnter Lösung.

Zu 10. Das Cd-Salz fällt erst nach kurzer Zeit aus. Über das Cu-Salz vergl. oben.

Zu 11. Von den mit  $\times$  bezeichneten Salzen krystallisiert das Zn- und Fe-Salz sehr bald, das Sr- und Ca-Salz nach längerer Zeit. Über das Cu- und Cd-Salz siehe oben.

Zu 12. Das Hg-Salz fällt zwar, wie das Ba-, Cu-, Cd-, Pb- und Ag-Salz, sofort aus, aber der Niederschlag ist nur gering und deutlich krystallisiert. Cd-, Zn-, Fe-, Mn-, Ca-, Co-, Ni-Salz fallen etwas später und in der hier angegebenen Reihenfolge aus, doch werden die schönen Niederschläge dann recht stark. Das Mg-Salz fällt zuletzt und nur noch schwach aus.

Zu 13. Auch hier fällt das Hg-Salz zwar sehr schnell, aber viel dünner aus, als die Salze des Ba, Cu, Pb, Ag und Cd. Das Co-, Mn-, und besonders das schwach krystallisierende Ni-Salz fällt erst nach längerem Stehen aus. Die Salze krystallisieren weniger reichlich als die von 12.

Zu 14. Die in normaler Lösung ausfallenden Niederschläge sind dick, das Hg-Salz fällt durch gallertige Form auf; über das Cu-Salz vergl. oben. Auch in  $\frac{1}{4}$ -n. Lösung erscheinen das Ba-, Cu-, Pb- und Ag-Salz sofort als sehr dicke Niederschläge; weniger dick treten das Cd-, Hg-, Zn- und Fe-Salz auf. Erst nach kurzer Zeit, aber gleichfalls dick, erscheinen das Sr- und Ca-Salz. Dünner und nach einigem Stehen erst treten das Mn-, Ni- und Co-Salz auf. Im ganzen sind die Salze leichter löslich als die von Nr. 15.

Zu 15. Eine kalte normale Lösung des Na-Salzes läßt sich nicht mehr erzielen. Aus  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung erscheinen alle Niederschläge sehr dick, auch die mit Mg und Hg. In  $\frac{1}{30}$ -n. Lösung sind die des Zn und Cd schwächer als die anderen noch ausfallenden.  $\text{BaCl}_2$  gibt noch in Verdünnung von  $\frac{1}{1000}$ -n. einen Niederschlag mit der  $\frac{1}{2}$ -n. Lösung, während die Sr-Fällung in sehr viel stärkerer Lösung bereits versagt. Die Unterscheidungsreaktion zwischen Ba und Sr steht der mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  kaum wesentlich nach.

Zu 16. Der Ba- und Pb-Niederschlag ist merklich schwächer, als der von Cu, Hg und Ag. Von den allmählich erscheinenden Niederschlägen ist der des Cd stärker als der mit Zn und Mn.

Zu 17. Von den allmählich ausfallenden Niederschlägen erscheint der des Sr, Mg und Mn später und in geringerer Menge als die reichlich ausfallenden des Ca, Zn, Fe, Ni, Co und Cd.

Zu 18. Der Hg-Niederschlag ist nur gering.

Zu 19. Die Niederschläge sind flockig und z. T. sehr voluminös, am meisten bei Ba und Pb. Der Mn-Niederschlag ist schwach.

Zu 20. Der Co-Niederschlag ist schwach.

Zu 21. Die schönen Salze sind nur sehr wenig löslich. Aus verd. Lösung krystallisiert jedoch das Sr-, Ca- und Mg-Salz erst beim Reiben.

Zu 22. Die Niederschläge sind höchst voluminös und flockig.

Zu 23. Die Niederschläge der Salze von Mn, Co und Cd krystallisieren erst nach einigen Sekunden, aber wie die übrigen sehr stark. Das Mg-Salz krystallisiert etwas später.

Zu 25. Die heiß bereitete Lösung des Na-Salzes bleibt lange und stark übersättigt.

Zu 28. Das Cu- und Cd-Salz fällt dünner als die von Ba, Sr, Ca, Pb und Ag.

Zu 30. Besonders schwer löslich sind das Ba-, Cu-, Pb- und Ag-Salz. Die anderen fallen zuerst als Öle aus.

Zu 31. Alle Niederschläge sind sehr dick. In  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung versagt die Fällungsreaktion mit Sr, Ca- und Mg-Salz, in  $\frac{1}{100}$ -n. Lösung auch die mit Mn-Salz.

Zu 32. In  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung erscheint der Hg-Niederschlag zwar sofort, aber nur schwach. Der Co-Niederschlag und noch mehr der mit Ni erscheint erst nach längerem Reiben und nicht stark.

Zu 33. Mit Hilfe der Löslichkeit des Co-Salzes (event. auch des Mn- und Ni-Salzes) könnte eine Trennung von Säure 31 erzielt werden.

Zu 34. Der Mn-Niederschlag erscheint erst auffällig später als die anderen, am besten beim Reiben. Er ist dünner und krystallisiert.

Zu 40. Die Salze von Ba und Pb fallen sofort aus; die sehr starke Krystallisation der anderen Salze erfolgt in wenigen Augenblicken.

Zu 43. Die Reihenfolge der Auskrystallisation der Salze, soweit sie nicht augenblicklich ausfallen, ist: Ni, Co, Cu, Mn, Fe, Zn. Auch die Intensität der Niederschläge folgt obiger Reihe. Diese Salze sind durch fast weiße Farbe ausgezeichnet.

Zu 44. Die Niederschläge mit Mg, Zn, Fe, Mn, Ni, Co bilden dicke Gallerten, die ähnlich der hydratischen Kieselsäure sind. Sie werden in verd. Lösung des Na-Salzes erst nach einiger Zeit sichtbar.

Zu 48. Die Krystallisation erfolgt zuweilen erst beim Reiben, aber sehr reichlich.

Zu 50. Der Ba-Niederschlag ist sehr stark, der mit Sr schwächer, der mit Ca nur noch gering.

Zu 51 und 52. Die Na-Salze sind wenig löslich.

Zu 63. Das Sr-Salz krystallisiert schwächer als das Ca-Salz.

Zu 64. Das Sr-Salz krystallisiert später als das Ca-Salz, aber auch stark.

Zu 66. Nur schwache Krystallisation.

Zu 68. Das Ag-Salz krystallisiert zwar erst spät, aber ziemlich stark.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

### 385. C. Mannich und Erich Ganz: Über $\beta$ -Amino-dicarbon-säuren und Amino-polycarbon-säuren<sup>1)</sup>.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1922.)

Im Gegensatz zu den wegen ihrer biologischen Bedeutung ausgiebig studierten  $\alpha$ -Amino-säuren ist die Klasse der  $\beta$ -Amino-säuren weit weniger gründlich bearbeitet worden.  $\beta$ -Amino-dicarbon-säuren und  $\beta$ -Amino-polycarbon-säuren der acyclischen Reihe sind bisher nur vereinzelt bekannt.

Eine  $\beta$ -Amino-dicarbon-säure, bei welcher der Stickstoff zu beiden Carboxylgruppen in  $\beta$ -Stellung steht, haben vor einiger Zeit C. Mannich und B. Kather<sup>2)</sup> dargestellt. Die Synthese

<sup>1)</sup> Auszug a. d. Dissertation von Erich Ganz, Frankfurt a. M. 1922.

<sup>2)</sup> B. 53, 1368 [1920].