

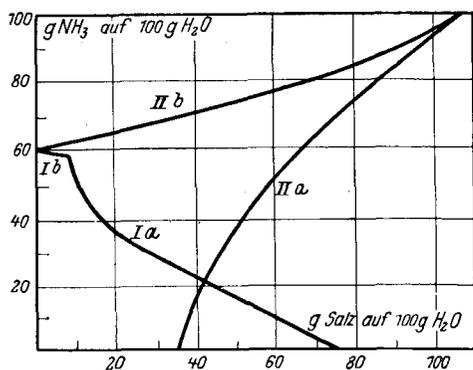
177. Ernst Weitz und Hellmuth Stamm: Über einbasische, mehrbasische und mehrfach-einbasische Säuren und ihre Unterscheidung¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Unsere Untersuchungen²⁾ über die Löslichkeit von Ammonium- und Alkalisalzen in wäßrigem Ammoniak haben ergeben, daß zwischen den ein- und den mehrbasischen anorganischen Säuren ein auffallender Unterschied besteht: bei den genannten Salzen der mehrbasischen Säuren wird durch Zugabe von Ammoniak die (auf das Wasser bezogene) Löslichkeit allgemein erniedrigt, und zwar meist ganz beträchtlich, bei denen der einbasischen Säuren hingegen entweder erhöht (so bei den Ammonium-, vielen Natrium- und einigen Kalium-Salzen) oder doch nur relativ schwach erniedrigt.

Die Löslichkeits-Erniedrigung beruht auf einer „Aussalz“-Wirkung und ist für Salz und Ammoniak wechselseitig; d. h. wie das Ammoniak durch seine Wasser-Beanspruchung die Löslichkeit der betr. Salze herabsetzt, so verringern diese auch die Löslichkeit des Ammoniaks; vergl. dazu die Löslichkeitskurven Ia und Ib für das System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ (von 1 Atm. Druck) bei 15.5°. Die bei den Salzen der einbasischen Säuren gefundene



Löslichkeits-Erhöhung ist ebenfalls wechselseitig (vergl. die Kurven IIa und IIb für das System $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ von 1 Atm. bei 15.5°) und muß auf die Entstehung von Ammoniakaten zurückgeführt werden³⁾. Die Konkurrenz zwischen Salz und Ammoniak um das Wasser, mit dem Ziele der gegenseitigen Verdrängung, besteht natürlich auch hier, und der tatsächlich beobachtete Effekt — Löslichkeits-Erhöhung oder relativ kleine Erniedrigung — ist die

algebraische Summe aus zwei Einzelwirkungen, die einander entgegengesetzt sind. Häufig, so z. B. beim Natriumnitrat, überwiegt bei kleinen NH_3 -Konzentrationen der Effekt der Aussalzung, bei größeren derjenige der Amminbildung, so daß die Löslichkeitskurve des Salzes mit zunehmendem

¹⁾ Vorgetragen von E. Weitz am 30. April 1927 in Münster i. W. auf der Tagung der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten.

²⁾ vergl. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. **31**, 546 [1925]; Ztschr. angew. Chem. **39**, 668 [1926]; H. Stamm, Über die Löslichkeit von Ammoniumsalzen und Alkalisalzen in wäßrigem Ammoniak, Dissertation, Halle 1926.

³⁾ Die Kurven Ia und IIa, die auf der Salz-Achse beginnen, geben die Löslichkeit (immer g Substanz auf 100 g Wasser) der betr. Salze bei variablem NH_3 -Gehalt, die Kurven Ib und IIb, die auf der NH_3 -Achse beginnen, die Löslichkeit von NH_3 bei variablem Salz-Gehalt; da wo zwei zusammengehörige Kurven sich treffen, besteht Sättigung an Salz und NH_3 .

Ammoniak-Gehalt zuerst fällt, dann nach Erreichung eines Minimums wieder ansteigt. Die Fähigkeit (der Alkali- und Ammoniumsalze einbasischer Säuren) zur Addition von Ammoniak besteht auch bei Abwesenheit von Wasser. Von mehreren Ammoniumsalzen, aber auch z. B. von Jodkalium und Chlornatrium, hat man — wie bekannt — NH_3 -Komplexe in Substanz isolieren können. Bei den übrigen zeigt sich die Neigung zur Ammoniakat-Bildung daran, daß sie in flüssigem (wasser-freiem) Ammoniak nicht unbeträchtlich löslich sind⁴⁾; diese Löslichkeit kann so groß werden, daß das Salz bei Zimmer-Temperatur mit NH_3 -Gas zerfließt, vergl. die bekannte „Diverssche Lösung“.

Da bei den (Alkali- und den Ammonium-) Salzen der wahren (s. u.) mehrbasischen Säuren keine Anzeichen für die Bildung von Ammoniak-Komplexen, auch nicht mit wasser-freiem Ammoniak bei tiefen Temperaturen, beobachtet sind⁴⁾, läßt sich die aufgefundene Regel auch so formulieren: Die einbasischen Säuren unterscheiden sich von den mehrbasischen dadurch, daß ihre Alkali- und Ammoniumsalze imstande sind, sich (bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser) mit Ammoniak zu verbinden.

Der Betrag der Löslichkeits-Änderung für die einzelnen Salze ist — auch innerhalb der beiden Gruppen — recht verschieden. Ordnet man die Salze eines jeden der drei Kationen (K, Na, NH_4) nach abnehmender Erniedrigung bzw. zunehmender Erhöhung ihrer Löslichkeit, d. h. nach der Aufeinanderfolge, in der die Ammoniakat-Bildung immer mehr gegenüber der Aussalzung hervortritt, so erhält man für alle drei Kationen, mit kleinen Abweichungen, die gleiche Reihe:

Phosphat, Sulfat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Chlorat, Jodid, Rhodanid, Perchlorat.

Auf diese Reihe werden wir weiter unten noch zurückkommen.

Scheinbare Ausnahmen von der gefundenen Löslichkeits-Regel bilden die formal einbasische Fluorwasserstoffsäure und die Jodsäure, deren Ammonium- und Alkalisalze durch NH_3 eine starke Löslichkeits-Erniedrigung erfahren; dies Verhalten steht jedoch gut im Einklang mit der bekannten Tatsache, daß die beiden Säuren Neigung zur Polymerie zeigen.

Auch daß die Perjodsäure sich hier wie eine mehrbasische Säure verhält, ist verständlich, da sie ja sicher nicht als HJO_4 , sondern zum mindesten als H_3JO_5 zu formulieren ist.

Recht unerwartet war uns hingegen das Verhalten der Perschwefelsäure und der Dithionsäure: diese ihrem Molekulargewicht nach doch unbedingt zweibasischen Säuren ordnen sich nach der Löslichkeit ihrer Salze in wäßrigem Ammoniak ganz offensichtlich in die Reihe der einbasischen Säuren ein, und zwar gilt dies sowohl für die Ammonium- wie für die Alkalisalze. Wollten wir wegen dieser Ausnahme unsere Regel, die sich sonst an einer sehr großen Zahl⁵⁾ von anorganischen Salzen bewährt hat, nicht zu Fall kommen lassen, so mußte ein Grund für das abweichende Verhalten der beiden Säuren gefunden werden: tatsächlich unterscheiden sie sich auch ganz charakteristisch in ihrem Bau von den gewöhnlichen mehrbasischen anorganischen Säuren: bei diesen, z. B. bei H_3PO_4 und H_2SO_4 , sind alle H-Atome an das gleiche Anion-Zentrum (PO_4 ''', (SO_4)'', gebunden, bei der Perschwefelsäure und der Dithionsäure hingegen besteht das Molekül aus

4) Franklin und Kraus, Amer. chem. Journ. 20, 820f. [1898].

5) vergl. die Dissertation von H. Stamm.

zwei gleichen Hälften ($-\text{SO}_4\text{H}$) bzw. ($-\text{SO}_3\text{H}$), von denen jede für sich eine einbasische saure Gruppe ist. Auf diese Besonderheit in der Struktur führen wir nun die Ausnahmestellung der Perschwefelsäure und der Dithionsäure zurück und bezeichnen solche Säuren, die nur ihrem Mol-Gewicht nach mehrbasisch, ihrem Verhalten (der Konstitution) nach einbasisch sind, als mehrfach-einbasische Säuren.

Bei den Persulfaten ist die relative Löslichkeits-Erhöhung recht groß, nahezu gleich der der Perchlorate, bei den Dithionaten hingegen bedeutend geringer, etwas kleiner als bei den Chloriden. Die vervollständigte Reihe⁶⁾ der Anionen nach zunehmender Ammoniakat-Bildung ihrer NH_4^+ , K- und Na-Salze erhält also dann folgende Gestalt:



Weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei den organischen Säuren. Die Monocarbonsäuren schließen sich den anorganischen einbasischen Säuren einigermaßen an; von den bis jetzt untersuchten Polycarbonsäuren hingegen verhalten sich die meisten wie mehrbasisch, obwohl sie doch — genau wie die Perschwefel- und die Dithionsäure — mehrere getrennte einbasische saure Gruppen (Carboxyle) enthalten. In der Oxalsäure-Reihe z. B. (untersucht bis zur Sebacinsäure) erfährt nur das glutar- und das adipinsäure Ammonium durch NH_3 keine Löslichkeits-Erniedrigung.

Sehr beachtenswert ist da aber der Vergleich der drei Phthalsäuren: beim Ammoniumsalz der *meta*-Säure (Iso-phthalsäure) bewirkt NH_3 eine starke Löslichkeits-Erhöhung, bei dem der *ortho*- und der *para*-Säure hingegen ist die Löslichkeits-Veränderung gerade etwa Null. Die *meta*-Dicarbonsäure ist also im Gegensatz zu der *ortho*- und der *para*-Verbindung eine ausgesprochen zweifach-einbasische Säure. Dasselbe wie für die Benzol-*m*-dicarbonsäure gilt für die *meta*-Disulfonsäure und die 1,3,5-Tricarbonsäure (Trimesinsäure). Nun ist es eine ganz geläufige Tatsache, daß bei den Polysubstitutionsprodukten des Benzols sich enge valenzchemische Beziehungen (gegenseitige Einflüsse) zwischen solchen Substituenten zeigen, die zueinander *ortho*- oder *para*-ständig sind, daß hingegen *meta*-ständige Gruppen einander kaum beeinflussen; danach werden also in der *ortho*- und der *para*-Phthalsäure die beiden Carboxylgruppen bis zu einem gewissen Grade ein valenzchemisch zusammengehöriges System mit zwei sauren H-Atomen bilden, während in der *meta*-Dicarbonsäure die beiden Carboxyle so gut wie unabhängig voneinander sind. Unsere Annahme, daß das „einbasische“ Verhalten der Perschwefel- und der Dithionsäure von der Unterteilbarkeit ihrer Moleküle in zwei selbständige einwertige saure Gruppen herrührt, wird also durch diese Beobachtung an den drei Phthalsäuren gestützt.

Warum sich die Mehrzahl der aliphatischen Polycarbonsäuren nicht auch wie einbasisch verhält, können wir noch nicht angeben; vielleicht sind hier die gegenseitigen Beziehungen der Carboxylgruppen doch enger als wir aus den Strukturformeln herauszulesen gewöhnt sind⁷⁾.

Die oben angegebene Reihenfolge der Anionen nach zunehmender Löslichkeits-Erhöhung durch Ammoniak ist in ihrem Verlauf identisch mit der

⁶⁾ Durch die Zahl der Punkte zwischen den einzelnen Ionen soll der größere oder kleinere Unterschied in ihrem Verhalten angedeutet werden; Ionen, die sich ungefähr gleichartig verhalten, wo also die Reihenfolge evtl. ungewiß sein kann, sind durch ein Komma getrennt.

⁷⁾ vgl. unsere früheren Ausführungen, Ztschr. Elektrochem. **31**, 548 [1925].

sog. Hofmeisterschen oder lyotropen Reihe⁸⁾ F' , SO_4'' , Cl' , Br' , CNS' , J' , d. h. der Reihenfolge, in der sich die, eben als lyotrop bezeichneten, Eigenschaften ändern, die mit der Hydratation (allgemein Solvatation) der betr. Ionen zusammenhängen⁹⁾. Es gilt als erwiesen, daß in dieser Reihe der Hydratations-Grad bzw. die Hydratations-Energie von links nach rechts, d. h. vom SO_4'' - zum J' -Ion, abnimmt; für die 4 Halogen-Ionen hat Fajans¹⁰⁾ die Hydratations-Wärmen berechnet und folgende relative (auf $Cl = 0$ bezogene) Werte angegeben, durch welche die frühere Vermutung bestätigt wird: $F' = 41$, $Cl' = 0$, $Br' = -9$, $J' = -20$. Da wir andererseits die in der Reihe Sulfat und Fluorid, Chlorid, Bromid, Jodid zunehmende NH_3 -Bindungs-Fähigkeit der Alkali- und Ammoniums Salze auf eine Wirkung der Anionen zurückführen müssen, kommen wir zu der bemerkenswerten Feststellung: Die Tendenz der Anionen zur Bindung von Ammoniak läuft der Tendenz zur Bindung von Wasser gerade entgegengesetzt.

Dieser entgegengesetzte Verlauf von Hydro- und Ammonophilie zeigt sich recht augenfällig in der Löslichkeits-Änderung von Elektrolyt-Gemischen je nach dem Lösungs-Medium, wie folgende zwei Beispiele zeigen: 1. Dampft man eine wäßrige Lösung, die Natrium-cyanid und -carbonat im Gewichtsverhältnis von ca. 4 : 1 enthält, bis zur Krystallisation ein, so scheidet sich nur Cyanid aus (weil das hydrophilere CO_3'' dem CN' das Wasser entzieht); sättigt man die Lösung hingegen mit NH_3 , so fällt reines Carbonat. 2. Aus den durch Sulfurieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen erhaltenen Gemischen von Sulfonsäuren und überschüssiger Schwefelsäure kann man häufig durch Eintragen in (wenig) Wasser die krystallisierte Sulfonsäure, deren Anion weniger hydrophil als das SO_4'' -Ion ist, abscheiden, während umgekehrt beim Sättigen der, evtl. noch etwas weiter verdünnten, Lösung mit Ammoniak Ammoniumsulfat ausfällt und das Ammoniumsalz der Sulfonsäure gelöst bleibt.

Die größere Hydrophilie der mehrwertigen Anionen hat man damit erklärt¹¹⁾, daß hier wegen der relativ großen Ladungsdichte (bei dem nur einwertigen F' -Ion ist die Ladungsdichte ebenfalls groß wegen des sehr kleinen Ionen-Volumens) die elektrostatische Anziehung auf andere Moleküle, z. B. auf den Dipol Wasser, besonders stark ist; wenn diese Anschauung richtig oder doch erschöpfend wäre, müßte dann aber die Bindungsfähigkeit für Ammoniak, das ebenfalls ein Dipol, und zwar etwa vom gleichen Dipolmoment¹²⁾, ist, im gleichen Sinne ansteigen wie die für Wasser, während in Wirklichkeit das Umgekehrte der Fall ist; hier liegt also noch irgend ein Geheimnis.

Nachdem wir — ausgehend von der Regel der „Löslichkeits-Beeinflussung durch Ammoniak“ — den Begriff der mehrfach-einbasischen Säuren geprägt hatten, galt es, ihn womöglich auf eine breitere Grundlage zu stellen,

⁸⁾ vergl. Freundlich, Capillarchemie (3. Aufl.), S. 791 [1923]; je nach dem benutzten Kriterium kommen kleine Umstellungen in dieser Reihe vor. Über die Bedeutung der Hofmeisterschen Reihe siehe auch Gortner, Hoffmann und Sinclair, Kolloid-Ztschr. **44**, 98 [1928].

⁹⁾ H. Freundlich, Capillarchemie, S. 67.

¹⁰⁾ Naturwiss. **9**, 732 [1921].

¹¹⁾ vergl. Fajans, Naturwiss. **9**, 732 [1921].

¹²⁾ Hückel, Ztschr. Elektrochem. **27**, 305 [1921]; Ztschr. physikal. Chem. **123**, 288

d. h. zu untersuchen, ob diese Säuren, ebenso wie die „durch Polymerie mehrbasischen“, ihre Sonderstellung auch sonst, d. h. vom Standpunkt anderer, schon bekannter oder neu aufzufindender Gruppenmerkmale aus, noch beibehalten würden.

Da fanden wir die folgende, wenigstens für die anorganischen Säuren recht allgemein gültige Regel: die Bariumsalze von einbasischen Säuren sind in Wasser löslich, die von mehrbasischen hingegen sind schwer- oder unlöslich. Diese Regel, die sonst sicher schon lange aufgefunden wäre, gilt aber nur dann, wenn wir einerseits die durch Polymerie mehrbasische Jod- und Flußsäure (deren Bariumsalze schwerlöslich sind) und natürlich auch die Perjodsäure zu den mehrbasischen, andererseits die Perschwefelsäure, die Dithionsäure (deren Bariumsalze bekanntlich leicht löslich sind), zu den einbasischen Säuren zählen, ebenso die sämtlichen Polythionsäuren, bis über die Hexathionsäure¹³⁾ hinaus, auf die wegen ihrer Zersetzung durch Ammoniak das Kriterium der Löslichkeits-Änderung durch Ammoniak nicht anwendbar ist.

Auch die organischen Säuren ordnen sich, wenngleich nicht restlos¹⁴⁾, im allgemeinen der Bariumsalz-Regel unter. Sehr beachtenswert ist da die Tatsache, daß das Bariumsalz der zweifach-einbasischen Iso-(meta)-phthalsäure¹⁵⁾, ebenso wie das der Benzol-meta-disulfonsäure, löslich, das der ortho- und der para-Phthalsäure hingegen schwerlöslich ist; und in der Reihe der aliphatischen Dicarbonsäuren sind gerade die Glutar- und die Pimelinsäure, deren Ammoniumsalze durch Ammoniak keine Löslichkeits-Erniedrigung erleiden, vor ihren Homologen durch die Leichtlöslichkeit der Bariumsalze ausgezeichnet¹⁶⁾.

Auf ein anderes Unterscheidungsmerkmal mag vorerst nur mit Vorbehalt (s. u.) hingewiesen werden: die Alkali- und Ammoniumsalze der einbasischen anorganischen¹⁷⁾ Säuren sind in wäßrigem oder wasserfreiem Äthylalkohol (ebenso in Methylalkohol, der aber durchgängig als Lösungsmittel wasser-ähnlicher wirkt) meist erheblich leichter löslich als die der mehrbasischen¹⁸⁾, und zwar ist sogar ein Parallelismus zwischen der Löslichkeit in (wäßrigem) Ammoniak und in Alkohol ganz unverkennbar, indem z. B. gerade die Jodide und Rhodanide, sowie das Natriumperchlorat nach ihrer Löslichkeit in Alkohol wieder obenan stehen. Die mehrfach-

¹³⁾ vergl. Weitz und Achterberg, B. 61, 399, 403 [1928].

¹⁴⁾ Bei den normalen aliphatischen Monocarbonsäuren (Fettsäuren) nimmt mit steigender Zahl der C-Atome die Löslichkeit der Bariumsalze rasch ab, s. Lieben, Monatsh. Chem. 15, 404 [1894], und ist nach den Angaben in Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., Bd. II, oberhalb C₁₀ recht klein; dabei ist aber zu bedenken, daß bei diesen Säuren die Lösungen der Alkalisalze mit steigender Zahl der C-Atome immer ausgeprägter kolloidal werden, d. h. daß die echte Löslichkeit auch der Alkalisalze immer kleiner wird.

¹⁵⁾ Die Trimesinsäure (Benzol-1.3.5-tricarbonsäure) bildet jedoch ein schwer lösliches Bariumsalz!

¹⁶⁾ siehe Beilsteins Handbuch, 4. Aufl., Bd. II.

¹⁷⁾ Die organischen Säuren müssen bei diesen Betrachtungen aus dem Spiel gelassen werden, da — nach dem bekannten alten Prinzip, daß „*similia similibus solvuntur*“ (s. z. B. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeits-Beeinflussung [1907], S. 112, Walden, Die Lösungstheorie in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge [1910], S. 44f) — die spezielle Natur des organischen Anions, besonders wenn seine Masse über die des Kations weit überwiegt, andere Verhältnisse schafft.

¹⁸⁾ vergl. z. B. die Zusammenstellung bei Rothmund, l. c., S. 134, 135.

einbasischen Säuren ordnen sich auch hier unter die einbasischen; genaue Löslichkeits-Bestimmungen fehlen aber noch.

Trotzdem ist die Alkohol-Löslichkeit als Kriterium weniger zuverlässig als die beiden vorher angegebenen Merkmale; so ist z. B. gerade von der Perchlorsäure (und anscheinend auch von der Perschwefelsäure) das Kaliumsalz in alkohol-haltigem Wasser fast unlöslich, andererseits das Caesiumcarbonat in Alkohol löslich.

Noch größere Vorsicht scheint geboten beim Versuch, die Löslichkeit der (Alkali- und Ammonium-)Salze in Wasser allein zur Unterscheidung der ein- und der mehrbasischen Säuren heranzuziehen; denn wenn auch die Wertigkeit des Anions sicher von Einfluß ist, so spielen doch auch noch andere Umstände, nach Ephraim¹⁹⁾ besonders die Differenz im Volumen von Anion und Kation, nach Fajans²⁰⁾ der Unterschied in der elektrostatischen Feldwirkung der Ionen, eine ausschlaggebende Rolle.

Beachtenswert ist aber immerhin die Tatsache, daß nach einer Studie von Crotofino²¹⁾ über die Wasser-Löslichkeit von Alkalisalzen gerade unsere mehrfach-einbasischen Säuren sich wieder so verhalten, als ob sie einbasisch wären.

Ein lange bekanntes Unterscheidungsmerkmal für ein- und mehrwertige Ionen ist ihr Flockungsvermögen für Kolloide, welche die dem betr. Ion entgegengesetzte Ladung tragen: höherwertige Ionen wirken viel stärker, d. h. schon in viel kleinerer Konzentration, koagulierend als einwertige. Diese „Schulzesehe Fällungsregel“, die von Wo. Ostwald²²⁾ einer scharfen und in manchem wohl auch berechtigten Kritik unterzogen, andererseits besonders von H. Freundlich²³⁾ verteidigt worden ist, hat sich im ganzen doch so gut bewährt, daß es uns angebracht schien zu untersuchen, wo nach ihrem Flockungsvermögen die mehrfach-einbasischen und die durch Polymerie mehrbasischen Säuren ihren Platz finden würden.

Da es sich um die Kennzeichnung von Anionen handelte, mußte ein positiv geladenes Kolloid angewandt werden; wir wählten das für ähnliche Zwecke häufig gebrauchte Eisen(III)-hydroxyd-Sol, das wir nach Graham durch Dialyse einer verdünnten (1:600) FeCl₃-Lösung gegen heißes Wasser (in Pergament-Schläuchen) herstellten. Für ein solches Sol hat H. Freundlich²⁴⁾ vor 25 Jahren die folgenden Fällungswerte (in M.Mol pro Liter) der wichtigsten anorganischen Anionen gefunden: SO₄'' 0.21, Cl' 9.3, NO₃' 11.9, Br' 12.5, ClO₃' 15.3, J' 16.2. Das SO₄'' hat von den mehrwertigen Anionen ungefähr die größte, das Cl' von den einbasischen anorganischen Säuren die kleinste Flockungs-Konzentration; die Werte für die Anionen der schwächeren einbasischen Säuren, u. a. auch der bisher anscheinend noch nicht gemessenen salpetrigen Säure (s. Tab. IV), sowie der einbasischen organischen Säuren liegen zwischen dem des Cl' und des SO₄''-Ions.

Unsere weit dialysierten, chlor-armen Lösungen zeigten den Nachteil, daß sie leicht von selbst ausflockten (Sol I), daher verwandten wir für die größeren Versuchsreihen

¹⁹⁾ B. 54, 379 [1921], 55, 1608 [1922].

²⁰⁾ Naturwiss. 9, 732 [1921].

²¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 32, 558 [1926].

²²⁾ Kolloid-Ztschr. 26, 28ff. und 69ff., besonders 79 [1920].

²³⁾ Capillarchemie, 3. Aufl., S. 584ff. [1923].

²⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 44, 151 [1903].

Sole von kürzerer Dialysierdauer (II—VI) und entsprechend höherem Chlor-Gehalt. Zum Lösen der Salze bzw. zum Verdünnen diente von Sol III an nur noch Leitfähigkeits-Wasser.

Bei der Beobachtung der Flockungswerte verfahren wir folgendermaßen: Die abgemessene Menge der passend verdünnten Salzlösung wurde aus einem sorgfältig gereinigten Probierrohr in ein eben solches Rohr gegossen, das ein bestimmtes Volum des Sols (bei Sol I jeweils 10, bei II—VI jeweils 5 ccm) enthielt, und das Ganze nun zur Durchmischung noch 4-mal vom einen Rohr ins andere übergossen. Dann verglichen wir diese Probe mit einer Standardlösung, die aus 10 bzw. 5 ccm Sol durch Verdünnen mit so viel Leitfähigkeits-Wasser wie sonst Elektrolyt-Lösung angewandt wurde, hergestellt war. Als Flockungswert (γ) nahmen wir diejenige Konzentration, in M.Mol pro Liter (bezogen auf das Gesamtvolum von Sol + Elektrolyt), bei der unmittelbar nach dem Durchmischen (s. o.) eine sehr schwache Trübung bemerkbar war (die dann innerhalb 1 Min. im allgemeinen sehr deutlich wurde); die Werte ließen sich nach einiger Übung mit einer Genauigkeit von etwa 5% festlegen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen I—VI zusammengestellt.

Da die einzelnen Sole sich in ihrer Koagulierbarkeit zum Teil beträchtlich unterscheiden, sind natürlich nur solche Flockungswerte ohne weiteres vergleichbar, die sich auf dasselbe Sol beziehen. Um von dieser Einschränkung frei zu sein, d. h. um die zufällige größere oder kleinere Ausflockbarkeit der einzelnen Sole zu eliminieren, haben wir erstens für jedes Sol die Fällungswerte für Chlorid und Sulfat, als Fundamentalwerte, bestimmt — wodurch für den vorliegenden Zweck ein Sol viel besser charakterisiert ist als etwa durch seinen Fe-Gehalt — und ferner für jedes der untersuchten Anionen außer der absoluten auch noch die, auf den SO_4'' -Wert als Einheit bezogene, „relative Flockungs-Konzentration“ (γ_{rel}) angegeben. An sich ist diese Bezugnahme auf ein bestimmtes Ion grundsätzlich nicht ausreichend und auch willkürlich, da das Verhältnis, die „Streuung“ der Flockungswerte der einzelnen Anionen für die verschiedenen Sole recht verschieden sein kann²⁵⁾. Bei unseren Versuchen z. B. stieg diese Streuung stark mit dem Chlor-Gehalt²⁶⁾ der Sole: bei Sol I war γ_{abs} für $\text{NH}_4\text{Cl} = 5$, für $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0.05$, also die Streuung $\text{Cl}' : \text{SO}_4'' = 100$; bei Sol IV hingegen war der Wert für $\text{NaCl} = 220$, für $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.21$, also die Streuung $\text{Cl}' : \text{SO}_4'' = 1050$. Ferner zeigt sich aber, daß die absolute Fällungs-Konzentration des SO_4 -Ions für das Cl-reiche Sol IV etwa 4 (nämlich $0.21 : 0.05$)-mal²⁷⁾, die des Cl' -Ions hingegen 55 (nämlich $220 : 4$)-mal so groß ist wie für das Cl-ärmere Sol I²⁸⁾.

²⁵⁾ H. R. Krüy und van der Spek, Kolloid-Ztschr. **25**, 12 [1919], sagen: „von einer Proportionalität zwischen den Fällungswerten der Elektrolyte für Sole verschiedener Konzentration ist nicht die Rede.“

²⁶⁾ Schon Duclaux, Journ. Chim. Phys. **5**, 29 [1907] (zit. nach Krüy und van der Spek, l. c., S. 17), hat gefunden, daß die Fällungswerte von solchen Solen um so niedriger sind, je kleiner der Chlor-Gehalt ist.

²⁷⁾ Da bei Sol I Ammonium-, bei IV Natriumsulfat gemessen war, sind die beiden γ -Werte streng genommen nicht vergleichbar; der Fehler ist aber, wie die Betrachtung der γ -Werte für NH_4Cl und NaCl (Sol I) zeigt, sicher nur klein.

²⁸⁾ Nach Wo. Ostwald (Kolloid-Ztschr. **26**, 80 [1920]) differenzieren sich die Ionen-Reihen mit steigender Solvatation der Sole immer stärker, der Streuung der Fällungswerte wird immer größer.

Also ist die größere Streuung der Sole mit höherem Chlor-Gehalt darauf zurückzuführen, daß ihre Koagulierbarkeit für die schwach wirkenden einwertigen Anionen viel weiter herabgesetzt ist als für die stärker wirkenden mehrwertigen bzw. diesen in ihrem Verhalten nahestehenden Anionen.

Sol I.

Salz	Yabs	Yrel
NH ₄ ClO ₄	6	120
NH ₄ Cl	5	100
NaCl	4	80
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ . . .	0.37	7.5
Na ₂ S ₂ O ₆	0.25	5
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.05	1
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ . . .	0.02	0.4

Sol II.

Salz	Yabs	Yrel
NaCl	7.0	400
NaF	4.5	26
NaJO ₃	0.82	4.7
Na ₂ SO ₄	0.175	1
Na ₂ C ₂ O ₄	0.09	0.5

Sol III.

Salz	Yabs	Yrel
NaCl	270	1460
K ₂ S ₂ O ₆	0.85	4.0
K ₂ S ₃ O ₆	1.1	5.2
K ₂ S ₄ O ₆	0.9	4.3
K ₂ S ₅ O ₆	0.85	4.0
K ₂ S ₆ O ₆	0.65	3.1
Na ₂ SO ₄	0.21	1

Sol IV.

Salz	Yabs	Yrel
NaCl	220	1050
NaNO ₂	56	275
NaO ₂ C.CH ₃	21	100
NaF	6.2	30
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2.1	10
NaJO ₃	1.4	6.7
Na ₂ S ₂ O ₆	0.8	3.8
Na ₂ SO ₄	0.21	1
Na ₂ C ₂ O ₄	0.12	0.6

Sol V.

Salz	Yabs	Yrel
NaCl	180	920
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ . . .	1.8	9.2
NaJO ₃	1.0	5.1
NaOH	0.38	2
K ₂ SO ₃ ·2NO . . .	ca. 0.2	1
Na ₂ SO ₄	0.195	1
K ₂ S ₂ O ₃	0.195	1
NaH ₂ PO ₄	0.14	0.7
Na ₂ HPO ₄	0.093	0.5
NaH ₄ JO ₆	0.092	0.5

Sol VI.

Salz	Yabs	Yrel
NaCl	230	1090
CH ₃ .CO ₂ Na	34	160
C ₆ H ₅ .SO ₃ NH ₄ . . .	44	160
C ₆ H ₅ .CO ₂ Na . . .	8.5	40
C ₆ H ₄ (SO ₃ NH ₄) ₂ . .	0.55	2.6
Na-Maleinat	0.37	1.8
Na-Fumarat	0.24	1.1
Na ₂ SO ₄	0.21	1
Na- <i>o</i> -Phthalat . . .	0.25	1.2 ⁹⁾
Na- <i>m</i> -Phthalat . . .	0.15	0.7
Na-Trimesinat . . .	0.08	0.4

Für solche Ionen, deren Fällungswerte von ähnlicher Größenordnung wie die des SO₄-Ions sind, ist daher die Umrechnung auf den SO₄'-Wert als Bezugseinheit gerechtfertigt²⁹⁾ bzw. vorteilhaft, wie sich auch aus folgenden, unseren Versuchsdaten entnommenen Beispielen ergibt:

²⁹⁾ vergl. dazu H. Freundlich und von Birstein, Kolloidchem. Beih. 22, 95.

³⁰⁾ Für den Vergleich von solchen Ionen, deren Flockungsvermögen dem des Cl-Ions nahekommt, müßte analog der Cl-Wert als Bezugsbasis gewählt werden.

Für $C_2O_4^{2-}$:	γ_{abs}	= 0.02 (I) ³¹ , 0.09 (II), 0.12 (IV); größter Ausschlag 0.12:0.02 = 6;
	γ_{rel}	= 0.4, 0.5, 0.6; größter Ausschlag 6:4 = 1.5;
	dagegen umgerechnet auf Cl=1000 als Bezugsbasis:	
	$\gamma_{(rel Cl)}$	= 4, 1.3, 0.55; größter Ausschlag 4:0.55 = 7.3.
Für $S_2O_8^{2-}$:	γ_{abs}	= 0.37 (I), 2.1 (IV), 1.8 (V); größter Ausschlag 2.1:0.37 = 5.7;
	γ_{rel}	= 7.5, 10, 9.2; größter Ausschlag 10:7.5 = 1.3;
	$\gamma_{(rel Cl)}$	= 75, 9.5, 10; größter Ausschlag 75:9.5 = 7.9.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, liegen die Flockungswerte für Jodat $\gamma_{rel} = 4.7$ (II), 6.7 (IV), 5.1 (V), und für Fluorid, $\gamma_{rel} = 26$ (II), 30 (IV), ganz außerhalb des Gebietes der gewöhnlichen einwertigen anorganischen Anionen (Cl-Werte 400—1050!), in dem Mittelgebiet zwischen den ein- und den mehrwertigen Anionen. Daß diese Stellung des Fluor-Ions nicht etwa auf die geringere Stärke der Flußsäure zurückzuführen ist, zeigt der Vergleich mit dem Nitrit-Ion, dessen relat. Fällungswert 275 (IV) fast 10-mal so groß wie der des Fluors und bereits etwa $\frac{1}{4}$ von dem des Chlors ist. Das Flockungsvermögen des F'-Ions für $Fe(OH)_3$ -Sole ist mit den gleichen Resultaten kürzlich schon von H. Freundlich und Aschenbrenner³²), sowie in jüngster Zeit von S. Ghosh und N. R. Dhar³³) bestimmt worden; über die daraus gezogenen Schlüsse s. w. u. Die Perjodsäure (Sol V) hat, als mindestens dreibasische Säure, erwartungsgemäß etwa die gleichen Werte wie die Phosphorsäure ergeben. Die stickoxyd-schweflige Säure, über deren Zugehörigkeit man im Zweifel sein konnte, verhielt sich wie eine zwei-basische Säure (Tab. V). Für Persulfat, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa-thionat hingegen haben wir Fällungs-Konzentrationen gefunden, die erheblich höher sind als die (bei oder unter 1 liegenden) Werte der gewöhnlichen zweiwertigen Anionen; den höchsten Wert, 7.5 (I) bis 10 (IV), zeigte das Persulfat, die Zahlen für die Polythionate liegen etwa um 4 (I, III, IV). Dem schließt sich sehr gut die Beobachtung von E. H. Buchner³⁴) an, daß einwertige anorganische Anionen die Quellung von Gelatine begünstigen, alle mehrwertigen, außer Di- und Tetrathionat, hingegen sie herabdrücken.

Die Sonderstellung der mehrfach-einbasischen Säuren, ihr Hinneigen nach den einbasischen Säuren, kommt also auch in der kolloidchemischen Wirkung klar zum Ausdruck. Während aber nach den zuerst angegebenen Merkmalen, der „Löslichkeits-Beeinflussung durch Ammoniak“ und der „Löslichkeit der Bariumsalze“ im allgemeinen eine ziemlich scharfe Trennung der anorganischen Säuren in — dem Verhalten nach — ein- bzw. mehrbasische sich durchführen ließ, ist dies auf Grund der Kolloid-Flockung nicht möglich; hier erscheint vielmehr eine mittel-ständige Gruppe, die sowohl die durch Polymerie mehrbasischen als auch die mehrfach-einbasischen Säuren enthält.

In diese Mittelgruppe fällt auch die Mehrzahl der organischen Säuren (Tab. VI), die im übrigen wieder ein wenig übersichtliches Verhalten zeigen;

³¹) Die hinter den Flockungswerten hier und im Folgenden in Klammern zugefügte römische Ziffer gibt die Nummer des betr. Sols an.

³²) Kolloid-Ztschr. 41, 38 [1927].

³³) Kolloid-Ztschr. 44, 149 [1928]; nach Chakravarti, Ghosh und Dhar, Ztschr. anorgan. Chem. 164, 64 [1927], wirkt KF auf Cerihydroxyd-Sol ebenso stark flockend wie K_2SO_4 .

³⁴) C. 1927, II 1799.

der Abstand zwischen den mehrwertigen und den einwertigen Anionen ist ziemlich klein, und ein Unterschied zwischen mehrbasischen und mehrfach-einbasischen Säuren ist nicht mehr zu beobachten; das Iso-(*meta*-)Phthalat hat sogar einen kleineren Fällungswert als die *ortho*-Verbindung³⁵⁾. Offenbar spielt bei den organischen Anionen auch der valenzchemische Sättigungszustand und die Molekulargröße eine wesentliche Rolle mit; denn mit der Zunahme des Mol.-Gew. eines Ions steigt allgemein seine Adsorbierbarkeit und mit dieser wiederum die Flockungswirkung³⁶⁾.

Der Parallelismus zwischen Adsorbierbarkeit und Koagulationswirkung soll nach Freundlich³⁷⁾ auch für die anorganischen Ionen gelten. Damit scheint allerdings im Widerspruch zu stehen, daß nach der üblichen Auffassung, die wir allerdings nicht für berechtigt halten (vergl. auch z. B. Note 42), die Adsorbierbarkeit der Anionen in der Richtung J', Br', Cl', SO_4'' ³⁸⁾, d. h. mit zunehmender Hydratations-Energie, allgemein abnimmt, was nach Fajans und v. Beckerath³⁹⁾, sowie Lachs und Lachmann⁴⁰⁾ wiederum mit der bei der Adsorption eintretenden Dehydratisierung der Ionen zusammenhängen soll. Offenbar muß, worauf Rona und Michaelis⁴¹⁾ hingewiesen haben, streng unterschieden werden zwischen der hydrolytischen, der Austausch- und der reinen Ionen-Adsorption. Für das Zustandekommen der Elektro-neutralität der Kolloidteilchen ist nur die Ionen-Adsorption ausschlaggebend; sie kann der hydrolytischen oder Austausch-Adsorption vielleicht parallel gehen, aber für sich nie zu analytisch nachweisbaren Änderungen der Konzentration des fallenden Ions führen.

Freundlich und Aschenbrenner⁴²⁾ sehen die für ein einwertiges Anion anomal große Fällungswirkung des Fluor-Ions als eine Folge seiner großen Hydratations-Energie an, vermöge deren es in der lyotropen Reihe seinen Platz neben dem SO_4'' -Ion erhält, meinen allerdings (l. c., S. 39), daß man auch die Neigung des F' -Ions zur Komplexbildung als möglichen Einfluß nicht vergessen dürfe. S. Ghosh und N. R. Dhar (l. c., S. 154) wollen die Sonderstellung des F' -Ions nur durch die Annahme von Doppel-Ionen F_2'' erklären, und auch wir nehmen einen Zusammenhang mit der Fähigkeit der Flußsäure zur Bildung von Doppelmolekülen an⁴³⁾; dabei sind wir uns dessen wohl bewußt, daß wenigstens in verdünnten Lösungen der freien Säure und insbesondere ihrer Salze die Zahl der Doppel-Moleküle bzw. -Ionen recht klein ist.

³⁵⁾ Diese Tatsache ist schon von Freundlich und v. Birstein, Kolloidchem. Beih. **22**, 95, aufgefunden.

³⁶⁾ Nach Freundlich, Ztschr. physikal. Chem. **57**, 404 ff. [1906], werden organische Ionen stärker adsorbiert als anorganische, Aryl begünstigt die Adsorption, SO_3H schwächt sie ab.

³⁷⁾ Capillarchemie (3. Aufl.), S. 582.

³⁸⁾ Rona und Michaelis, Biochem. Ztschr. **94**, 240 [1919], geben z. B. für die Adsorption an Tierkohle folgende Reihe an: $CNS > J > Br > Cl > SO_4$.

³⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **97**, 478 ff., 483 [1921].

⁴⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **123**, 307 ff., 312 [1926].

⁴¹⁾ Biochem. Ztschr. **94**, 241, 242 [1919].

⁴²⁾ l. c.; die beiden Autoren stellen außerdem (S. 37) die — ihnen auffällig erscheinende — Tatsache fest, daß F' (an Tierkohle) stärker adsorbiert wird als Cl' ; in seiner Capillarchemie (S. 585) hält andererseits Freundlich den Zusammenhang zwischen lyotroper Reihe und Adsorbierbarkeit nicht für sicher.

⁴³⁾ Über die Stellung des F' -Ions in der lyotropen Reihe haben sich kürzlich auch Gortner, Hoffmann und Sinclair, Kolloid-Ztschr. **44**, 97 [1928], geäußert.

Mit Rücksicht hierauf und auf den analogen Fall bei der Jodsäure⁴⁴⁾, sowie auf die Tatsache, daß besonders nach dem Flockungsvermögen eine große Zahl von Anionen existiert (s. o.), die eine mittlere Stellung zwischen den ein- und den mehrwertigen Anionen einnehmen, haben wir daher erwogen, ob wir nicht besser, wie es Wo. Ostwald⁴⁵⁾ für die Theorie der Elektrolyt-Fällung der Sole gefordert hat, allgemein bei der Gruppierung der Säuren nach ihrem chemischen Verhalten an die Stelle „der unstetigen Variablen der Wertigkeit“ die „stetig veränderliche physikalisch-chemische“ — und zwar wie uns scheint mehr chemische als physikalische — Größe der Lyotropie (Hydrophilie) setzen sollten. Wir haben uns aber nicht dazu entschließen können, weil einerseits der Begriff der Wertigkeit der anschaulichere ist und nach unseren Ausführungen auch die Gründe für das Zustandekommen von mehrfach-einbasischen Säuren plausibel erscheinen, während andererseits der Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Lyotropie noch nicht so klar liegt und dann auch für jedes, bereits bekannte oder in Zukunft aufzufindende, Gruppen-Merkmal, z. B. für die Löslichkeit der Bariumsalze, gezeigt werden müßte, wie es mit der Lyotropie zusammenhängt.

Es ist sehr reizvoll, daß für eine unserer mehrfach-einbasischen Säuren, nämlich für die Dithionsäure, tatsächlich die Frage nach ihrer Wertigkeit auffallend lange offen gewesen ist. Kein Geringerer als H. Kolbe ist noch im Jahre 1879⁴⁶⁾ für die halbierte Formel (mit 5-wertigem Schwefel) der „Unterschwefelsäure“, $\text{SO}_2\text{.OH}$, eingetreten, weil man von ihr keine sauren oder gemischten Salze und keine Äther- oder Amid-säuren kennt; und noch im Jahre 1885 hat H. Trey⁴⁷⁾ die Dithionsäure auf Grund des Befundes, daß ihre Säure-Stärke durch Zusatz eines ihrer neutralen Salze nicht herabgesetzt wird⁴⁸⁾, für einbasisch (entspr. $\text{SO}_2\text{.OH}$) erklärt. Erst durch die Feststellung, daß die Differenz der Leitfähigkeiten Δ_{1024} und Δ_{32} für das Na-Dithionat den Wert 23.7 hat, ist dann von W. Ostwald⁴⁹⁾ auf die Doppelformel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ geschlossen worden. Ähnlich ist für die Perschwefelsäure, die ebenfalls keine sauren und überhaupt nur lösliche Salze gibt, erst sehr spät, im Jahre 1893, die dimere Formel durch Messung von $\Delta_{1024} - \Delta_{32}$ endgültig bewiesen worden⁵⁰⁾.

Daß die mehrfach-einbasischen Säuren nach der Leitfähigkeitsregel von W. Ostwald als mehrbasisch erscheinen, was sie ihrem Molekül nach ja auch wirklich sind, ist ganz verständlich; denn diese, bis jetzt nur empirisch begründete, Gesetzmäßigkeit hängt offenbar damit zusammen, daß mit der Verdünnung der Salzlösungen die räumliche Verteilung der Ionen-Ladungen und dadurch deren elektrostatische Wechselwirkung in einer Weise verändert wird, die je nach der Wertigkeit⁵¹⁾ — nicht aber nach der chemischen Qualität! — der beteiligten Ionen verschieden sein muß.

⁴⁴⁾ Auch die auffallend kleine Flockungs-Konzentration, $\gamma_{\text{rel}} = 2$ (V), des OH^- -Ions fordert zur Kritik heraus. ⁴⁵⁾ Kolloid-Ztschr. **26**, 81 [1920].

⁴⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 486 [1879].

⁴⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 223 [1885].

⁴⁸⁾ vergl. W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 209; bei mehrbasischen Säuren wird hierbei durch Bildung von sauren Salzen die Säure-Stärke verringert.

⁴⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **1**, 106 [1887].

⁵⁰⁾ Bredig, Ztschr. physikal. Chem. **12**, 230 [1893]; Guido Müller, ebenda 555.

⁵¹⁾ Da ja bei einem mehrwertigen Ion auch bei noch so großer Verdünnung immer die betr. Zahl von Ladungen räumlich zusammen bleibt.

Daß die Dithionsäure und die anderen mehrfach-einbasischen anorganischen Säuren keine sauren Salze geben, ist eine Folge davon, daß die verschiedenen, je ein saures H-Atom tragenden Gruppen voneinander weitgehend unabhängig sind, somit der sonst bei mehrwertigen Säuren meist recht große Unterschied zwischen den Dissoziationskonstanten der einzelnen Stufen wegfällt und eine stufenweise Neutralisation unwahrscheinlich wird⁵²⁾. Messungen der verschiedenen Dissoziationskonstanten bei anorganischen mehrfach-einbasischen Säuren scheinen nicht vorzuliegen; dagegen zeigt sich bei den Phthalsäuren das erwartete Bild ganz klar: für die *ortho*-Säure ist $K_1 = 1.26 \times 10^{-3}$, $K_2 = 3.1 \times 10^{-6}$, der Quotient $K_1:K_2$ also 400; für die *meta*-Säure hingegen ist $K_1 = 2.9 \times 10^{-4}$, $K_2 = 2.4 \times 10^{-5}$, also der Quotient $K_1:K_2 = 12$ ⁵³⁾. Bei der Trimesinsäure (Benzol-1.3.5-tricarbonsäure) läßt sich nach Bethmann⁵⁴⁾ von Anfang an die Dissoziation mehrerer H-Atome nachweisen, während bei der Iso-Phthalsäure die Dissoziation des zweiten H-Atoms erst bemerkbar wird, wenn das erste zu 50% ionisiert ist.

Da im übrigen doch wohl die meisten, wenn nicht alle, Gruppen-Unterschiede zwischen den ein- und mehrbasischen Säuren auf der verschieden großen Lyotropie ihrer Anionen beruhen, wird es von Interesse sein, auch andere lyotrope Eigenschaften der mehrfach-einbasischen Säuren, etwa ihre Aussalz-Wirkung, ihre Oberflächen-Aktivität und ihr Grenzflächen-Potential⁵⁵⁾, zu untersuchen und festzustellen, ob sich diese Säuren auch da wie die einbasischen verhalten.

178. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie (VIII. Mitteilung)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 18. April 1928.)

I. Labilität der *l*-Mannozuckersäure.

Das Doppellacton dieser Säure muß nach meinen und E. Fischers alten Arbeiten als I und ihr neutrales Kaliumsalz als II aufgefaßt werden;



⁵²⁾ Wenn ein saures Salz zufälligerweise besonders schwer löslich wäre, wäre seine Bildung bzw. Isolierung evtl. möglich.

⁵³⁾ R. Kuhn und A. Bassermann, *Helv. chim. Acta* **11**, 46 [1928], haben kürzlich für das Verhältnis $K_1:K_2$ der Dissoziationskonstanten der *o*-, *m*- und *p*-Phthalsäure (in 50-proz. Methylalkohol) die Werte 1000, 31 und 50 gefunden.

⁵⁴⁾ *Ztschr. physikal. Chem.* **5**, 398 [1890].

⁵⁵⁾ vergl. Frumkin, *Ztschr. physikal. Chem.* **109**, 34 [1924].

¹⁾ vergl. *B.* **54**, 456 [1921], **55**, 75, 493, 2817 [1922], **56**, 2016 [1923], **58**, 2344 [1925], **59**, 1469 [1926].