Über organische Verbindungen, welche die Bildung der unlöslichen Hydrate von Fe, Ni und Cu verhindern.

Von

JAN ROSZKOWSKI.

In den Lehrbüchern der analytischen Chemie wird bei der Besprechung der Hydroxylverbindungen der schweren Metalle als Erfahrungsthatsache angegeben, daß „die nichtflüchtigen organischen Säuren oder Zucker, wenn sie in genügenden Mengen zugegen sind, die Fällung der Hydrate gänzlich verhindern.“¹ In der dies behandelnden analytisch-chemischen Litteratur fehlt es nicht an diesbezüglichen Untersuchungen; die meisten älteren Angaben und Betrachtungen beschränken sich aber nur auf einzelne Metalle und organische Säuren; zumeist: Weinsäure und Citronensäure; oder auf Alkohole — gewöhnlich Glycerin —, oder endlich auf einzelne Zuckerarten. So hat z. B. AUBEL und RAMDOHR² das Verhalten der Salzlösungen der schweren Metalle gegen Alkali bei Gegenwart von Weinsäure, und SPILLER³ bei Gegenwart von Citronensäure untersucht; weiterhin prüften LÖWE⁴ und PULS⁵ die Wirkung des Alkali auf Cu-Salze bei Anwesenheit von Glycerin, und endlich SALKOWSKI⁶ die Wirkung des Zusatzes von Traubenzucker auf die Bildung des Kupferhydrats.

Einen mehr allgemeinen Charakter trotz der Beschränkung auf einige ausgewählte Gruppen der organischen Körper tragen die Arbeiten von GROTHE,⁷ welcher eine Reihe von Versuchen ange-

¹ FRESENIUS, *Anl. zur qualitativen Analyse* (1895), S. 177.

² AUBEL und RAMDOHR, *Ann. Chim. Pharm.* **103**, 33.

³ SPILLER, *Journ. pr. Chem.* **73**, 39.

⁴ LÖWE, *Zeitschr. anal. Chem.* **9**, 20.

⁵ PULS, *Journ. pr. Chem.* **15**, 83.

⁶ SALKOWSKI, *Pflüger's Arch.* **6**, 221.

⁷ GROTHE, *Journ. pr. Chem.* **92**, 175.

stellt hat „über das Verhalten der Metalloxydauflösungen“ bei Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure, Zucker und Stärke; dann die Beobachtungen von PIRUNI¹ über die fällungsverhindernde Wirkung der Weinsäure, Oxalsäure und Essigsäure auf die Auflösung einiger Metallsalze (Fe, Mg, Cu). Hierzu gehören auch die Versuche von WEITH,² wonach die Bildung des Kupferoxyds beim Zusatz von Alkali durch Ortho-Verbindungen der aromatischen Reihe wesentlich beschränkt wird. Alle diese Forscher kamen zu dem Resultate, daß

1. die verschiedenen organischen Verbindungen im verschiedenen Maße die Bildung des Hydrats beschränken;
2. die Metallsalze, denen die Eigenschaft, unlösliche Hydrate mit Alkali zu bilden, zukommt, sich keineswegs gleichartig verhalten;
3. in der Regel zwischen der Menge der organischen Verbindung und des von ihr in der alkalischen Flüssigkeit gelöst erhaltenen Metalloxyds ein Zusammenhang besteht.

Das letzterwähnte auf qualitativem Wege gewonnene Resultat bildete für gewöhnlich einen Ausgangspunkt für die zahlreichen quantitativen Untersuchungen, da man vermutete, daß dieser Zusammenhang gesetzmäßig sei und ohne Zwang durch stöchiometrische Verhältniszahlen sich ausdrücken läßt. In diese Reihe der Beobachtungen gehören die Arbeiten von STÄDELER und KRAUSE³ und die von CLAUS⁴ über die FEHLING'sche Lösung; ferner die von WISLICENUS und CORAY⁵ über die quantitativen Verhältnisse der Verhinderung einer Fällung des Kupferoxyds durch die Gegenwart einiger organischer Körper; weiter die von DOSSIOS,⁶ welcher das Verhalten der Gährungs- und Fleischmilchsäure in alkalischen Cu-Lösungen untersucht hat, und die sehr ausführlichen Versuche von F. HOFMEISTER,⁷ der das Lösungsvermögen der Amidosauren für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit studiert hat. Nennenswert sind hier auch die schon früher zitierten Arbeiten von WEITH⁸ und

¹ PIRUNI, *Compt. rend.* **45**, 349.

² WEITH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **9**, 342.

³ STÄDELER und KRAUSE, *Jahresber. Chem.* (1854), S. 746.

⁴ CLAUS, *Journ. pr. Chem.* **4**, 63.

⁵ COREY, Dissertation (Zürich 1868, gefertigt bei WISLICENUS).

⁶ DOSSIOS, *Lieb. Ann.* **146**, 174.

⁷ HOFMEISTER, *Lieb. Ann.* **189**, 6.

⁸ l. c.

SALKOWSKI,¹ und endlich die neuerdings publizierten Beobachtungen von Herrn KAHLENBERG,² der mittels physiko-chemischer Methoden die Konstitution solcher in alkalischen Lösungen löslichen Kupfer- und Bleitartraten festzustellen versuchte. Aus allen diesen Untersuchungen, ausschließlich derjenigen von KAHLENBERG, auf die ich weiter unten zurückkommen werde, lassen sich keine sicheren Schlüsse auf die Stöchiometrie der fraglichen organo-metallischen Verbindungen ziehen, da diese Verbindungen mit einigen ganz geringen Ausnahmen³ nicht isoliert wurden, resp. auf rein chemischem Wege nicht sicher untersucht werden konnten. Dennoch erlaubte der bei diesen Versuchen nachgewiesene Zusammenhang zwischen den Mengen der fällungsverhindernden organischen Substanzen und der Menge des in alkalischer Lösung gehaltenen Metalloxyds den oben genannten Forschern den Schluss zu ziehen, daß diese organo-metallischen Verbindungen ähnlich konstituiert sind, wie die in der anorganischen Chemie wohl bekannten eigentlichen Doppelsalze.⁴

Dieser Schluss ist nach den modernen Anschauungen nicht völlig korrekt, da wir unter den eigentlichen Doppelsalzen solche Salze verstehen, die neben einem gemeinschaftlichen Anion zwei verschiedene Kationen haben und in wässriger Lösung nach dem gewöhnlichen Schema in Metallione (Kation) und Säurerest (Anion) gespalten sind,⁵ wobei die beiden Metallionen durch die ihnen eigentümlichen Reaktionen nachgewiesen und erkannt werden können.⁶

Nun aber lassen sich bei den obwaltenden Verhältnissen, d. h. bei Anwesenheit gewisser organischer Körper, die schweren Metalle weder durch Alkali noch durch andere Reagenzien nachweisen; so gab z. B. eine mit Glycerin versetzte Lösung von FeCl_3 keine Fällung von Berlinerblau, mit Kaliumferrocyanid nur eine blaue Färbung, auch mit Kaliumsulfocyanat giebt die Lösung kaum einen

¹ l. c.

² KAHLENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 577.

³ Vergl. FAVRE, *Journ. pr. Chem.* 32, 364; hat Bleiverbindungen isoliert.

⁴ Vergl. HOFMEISTER, l. c. S. 28.

⁵ Vergl. OSTWALD, *Allg. Chem.* 2, 616.

⁶ Es ist wohl anzunehmen, daß alle für einzelne Elemente und Radikale charakteristischen Reaktionen, die speziell in Handbüchern der anal. Chemie beschrieben sind, allein durch den dissoziierten Anteil der chem. Verbindungen bedingt sind. Auf Grund dieser durch die Physikochemie nachgewiesenen Thatsachen hat Prof. W. OSTWALD ein ebenso anregend wie populär geschriebenes Büchlein: „*Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*“ (Leipzig 1894) veröffentlicht.

merklichen Stich in Rosa. Dasselbe läßt sich von Kupfersulfatlösung und Glycerin mit K_4FeCy_6 sagen, wobei kein Niederschlag entsteht, nur eine schwach rote Färbung; ähnlich verhält sich auch Nickelchlorid. Daraus folgt, daß das uns interessierende abnorme Verhalten einiger metallischer Radikale bei Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen nicht ohne weiteres durch die Bildung der Doppelsalze im oben erwähnten Sinne erklärt werden kann.

Viel mehr Analogie mit den in Frage stehenden metallo-organischen Verbindungen bietet uns eine andere Gruppe der in der anorganischen Chemie beschriebenen Salze, die wir zum Unterschiede von den eigentlichen Doppelsalzen als komplexe Salze bezeichnen möchten. Der Unterschied beruht darauf, daß in den Lösungen der komplexen Salze das metallische Radikal nicht als freies Ion, wie es bei den eigentlichen Doppelsalzen der Fall ist, existiert, und dementsprechend auch die typischen Reaktionen dieses Radikals nicht zeigt. So weist auch Ferrocyankalium oder monochloressigsäures Natrium nicht die Reaktion des Eisens resp. Chlors auf, weil die in ihnen enthaltenen Fe- resp. Cl-Ionen nicht als freie Ionen existieren, sondern gebunden sind: Eisen an das negative komplexe Cyan, Chlor in monochloressigsäurem Natron an das komplexe CH_2ClCOO . Daß es sich hier thatsächlich um Bildung solcher komplexen Verbindungen handelt, hat kürzlich Herr KAHLENBERG durch Messung der elektromotorischen Kräfte der alkalischen Kupfer- und Bleioxyd-Auflösungen bei Zusatz von einigen polyvalenten Alkoholen und Oxyssäuren nachgewiesen. Die elektromotorischen Kräfte einer solchen Metalloxydlösung, verglichen mit Kupfersulfat- resp. Bleiacetatlösung, zeigten in der Regel nur Spuren von freiem Kupfer bzw. Bleiionen.¹

II. Alle oben erwähnten Forschungen beziehen sich, wie ich anfangs hervorgehoben habe, nur auf einzelne organische Substanzen: es fehlt an einer einigermaßen systematischen Prüfung der Frage, welche einzelnen Verbindungen, außer den untersuchten, noch das Ausfällen des Hydrats der schweren Metalle durch Alkali verhindern, oder im allgemeinen, welchen organischen Körpern resp. Körpergruppen die Eigenschaft zukommt, mit den schweren Metallen in Anwesenheit des Alkali komplexe Ionen zu bilden. Zur Lösung dieser Frage wurden die vorliegenden Versuche gemacht.

Ich bemühte mich zunächst, durch die qualitativen Versuche

¹ l. c.

diejenigen organischen Verbindungen ausfindig zu machen, welche der Bildung des unlöslichen Hydrats von Kupfer, Eisen und Nickel entgegenwirken, resp. mit den genannten Metallen komplexe Ionen bilden. Auf diese Eigenschaft hin wurden über 100 organische Substanzen geprüft. Eine derartige Untersuchung erlaubte mir nicht, die theoretisch interessantere quantitative Seite der Frage in den Vordergrund zu stellen, da ich es unterliefs, genau zu bestimmen, welche Mengen der fraglichen Substanz das Ausfallen der Hydrate bei gegebenem Gehalt von Alkali und Salz verhindern. Immerhin habe ich dabei mit Lösungen von bestimmtem Gehalt operiert, und pflegte bei den Versuchen die Volumenverhältnisse der reagierenden Substanzlösungen, wenn auch nur annähernd, zu bestimmen, weshalb auch die Mengen der die Fällung verhindernden organischen Verbindungen nur annäherungsweise angegeben werden. Schliesslich hoffte ich durch systematische Prüfungen der verschiedenartigen typischen Vertreter der Kohlenstoffverbindungen einen vermutlichen Zusammenhang zwischen der Konstitution der organischen Verbindungen und dem die Fällung verhindernden Vermögen nachweisen zu können.

III. Versuchsanordnung und Ergebnisse. Die Versuche wurden mit wässerigen $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen von Kupferchlorid, Eisenchlorid, resp. auch mit Eisensulfat und mit Nickelchlorid angestellt. Mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit vieler organischer Substanzen in Wasser wurden parallele Versuche mit alkoholischen $\frac{1}{10}$ normalen Lösungen von FeCl_3 und FeSO_4 durchgeführt. Die Kalilauge wurde aus denselben Gründen einmal als $\frac{1}{10}$ normal wässerige, das andere Mal als $\frac{1}{10}$ normal alkoholische Lösung verwendet.

Die wässerigen resp. alkoholischen Lösungen der organischen Substanz in der ersten Reihe der Beobachtungen (Tabelle I), also dort, wo es sich im allgemeinen nur um das Ausfindigmachen von denjenigen organischen Verbindungen handelt, welche die Bildung des Hydratniederschlags verhindern, wurden nur annähernd als $\frac{1}{10}$ normale Lösungen bestimmt. Die Versuche selbst wurden folgendermaßen ausgeführt: In ein durch Marken in gleiche Volumina geteiltes Probirröhrchen wurde zuerst die zu untersuchende Salzlösung gebracht, gewöhnlich 1 Volumen, dazu einmal ein gleiches Volumen der Lösung der organischen Substanz, das zweite Mal das doppelte und das dritte Mal das dreifache resp. vierfache Volumen zugemischt; schliesslich tropfenweise so viel Kalilauge zugesetzt, bis

die Lösung stark alkalisch reagierte. Jeder Versuch wurde öfters wiederholt, wobei die Mengen der reagierenden Substanzen variierten.

Ich gebe unten in der Tabelle I eine Zusammenstellung der untersuchten organischen Verbindungen. Die Namen und Formeln derjenigen organischen Körper, welche die Fällung des unlöslichen Hydrats in einer oder in allen vier untersuchten wässerigen Salzlösungen verhindert haben, sind gesperrt gedruckt; dabei wurden die ein- und mehrbasischen organischen Säuren ausgeschlossen, da dieselben in der Regel, sobald die Lösung nur einen kleinen Überschufs von Alkali enthielt, das Ausfallen des Hydrats keineswegs verhindert haben.

No.	Bezeichnung	Formel
Alkohole.		
I. Einwertige gesättigte Alkohole.		
1	Methylalkohol	$\text{CH}_3\text{—OH}$
2	Äthylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
3	Propylalkohol norm.	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
4	Isopropylalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
5	Butylalkohol norm.	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$
6	Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
7	Benzylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—OH}$
II. Einwertige ungesättigte Alkohole.		
8	Allylalkohol	$\text{CH}_2\text{=CH—CH}_2\text{OH}$
III. Mehrwertige Alkohole.		
9	Äthylenglykol (Glykol)	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$
10	Glycerin	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{—CH}(\text{OH})\text{—CH}_2\text{OH}$
11	Erythrit	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$
12	Mannit	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$
Phenole.		
I. Einwertige Phenole.		
13	Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$
14	Kresol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$
15	Thymol	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OH}$

No.	Bezeichnung	Formel
II. Mehrwert. Phenole.		
16	Brenzkatechin	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 2
17	Resorcin	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 3
18	Hydrochinon	$C_6H_4(OH)_2$ 1 : 4
19	Pyrogallol	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 2 : 3
20	Phloroglucin	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 3 : 5
21	Oxyhydrochinon	$C_6H_3(OH)_3$ 1 : 2 : 4
22	Quercit	$C_6H(OH)_5$
23	Hexaoxybenzol	$C_6(OH)_6$
Säuren.		
I. Einbasische einwertige Säuren.		
24	Ameisensäure	HCOOH
25	Essigsäure	CH_3COOH
26	Propionsäure	C_2H_5COOH
27	Buttersäure	$CH_3-CH_2-CH-COOH$
28	Isobuttersäure	$(CH_3)_2-CH-COOH$
29	Capronsäure	$C_5H_{11}COOH$
30	Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$
31	Benzoëssäure	C_6H_5COOH
32	Phenyllessigsäure	$C_6H_5-CH_2-COOH$
33	Cuminsäure	$C_6H_4(C_3H_7)CO_2H$
II. Mehrwertige einbasische Säuren.		
34	Glykolsäure	$CH_2(OH)COOH$
35	Äthylidenmilchsäure	$CH_3CH.OH-CO_2H$
36	Oxyisobuttersäure	$(CH_3)_2=COH-CO_2H$
37	Glycerinsäure	$CH_2(OH)_2CH(OH)CO_2H$
38	Saccharinsäure	$C_6H_7(OH)_4CO_2H$
39	Salicylsäure	$C_6H_4(OH)CO_2H$
40	Protokatechusäure	$C_6H_3(OH)_3CO_2H$
41	Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3CO_2H$
42	Gallusgerbsäure	$C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$
43	Pyrogallocarbonsäure	$C_6H_2(OH)_3COOH$ 1 : 2 : 3 : 4
III. Mehrwertige mehrbasische Säuren (gesättigte und ungesättigte).		
44	Oxalsäure	$COOH-COOH$
45	Malonsäure	$CH_2(COOH)_2$

No.	Bezeichnung	Formel
46	Bernsteinsäure	$\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
47	Brenzweinsäure	$\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{H}$
48	Glutarsäure	$\text{CO}_2\text{H}-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$
49	Korksäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}=(\text{COOH})_2$
50	Fumarsäure	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$
51	Citraconsäure	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_2$
52	Tartronsäure	$\text{CH}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$
53	Äpfelsäure	$\text{C}_2\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOH})_2$
54	Weinsäure	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$
55	Äthylenweinsäure	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_5$
56	Traubensäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
57	Zuckersäure	$\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{COOH})_2$
58	Schleimsäure	$\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{COOH})_2$
59	Citronensäure	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$
60	Desoxalsäure	$\text{C}_2\text{H}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_3$
61	Phtalsäure	$\text{C}_6\text{C}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ 1 : 2
62	Orsellinsäure	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{COOH}$
63	Oxyphthalsäure	$\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{CO}_2\text{H})_2$
64	Mellithsäure	$\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$
65	Kampfersäure	$\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COOH})_2$
IV. Aldehyd- und Keton-		
säuren.		
66	Glyoxalsäure	$\text{CHO}-\text{CO}_2\text{H}$
67	Brenztraubensäure	$\text{CH}_3-\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$
68	Acetyllessigsäure	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
69	Tropasäure	$\text{C}_8\text{H}_5-\text{CH}<\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$
70	Benzoylameisensäure	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$
Aldehyde und Ketone.		
71	Formaldehyd	HCHO
72	Acetaldehyd	CH_3CHO
73	Aceton	$\text{CH}_3-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$
74	Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$
75	Benzophenon	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$
Kohlenhydrate.		
76	Traubenzucker	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
77	Rohrzucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

No.	Bezeichnung	Formel
	Andere organische Verbindungen.	
78	Äther	$(C_2H_5)_2O$
79	Äthylnitrit	C_2H_5ONO
80	Acetamid	$C_2H_3ONH_2$
81	Anisalkohol	$C_6H_4(OCH_3)CH_2OH$
82	Asparaginsäure	$C_2H_3NH_2(COOH)_2$
83	Benzoin	$C_6H_5-CH(OH)-CO-C_6H_5$
84	Benzylamin	$C_6H_5-CH_2NH_2$
85	Chloral	CCl_3CHO
86	Cumarin	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup O-CO \\ \diagdown CH=CH \end{array}$
87	Cyanamid	$CN(NH_2) \cdot$
88	Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$
89	Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$
90	Furfurol	C_4H_3OCHO
91	Glykokoll	CH_2NH_2-COOH
92	Hippursäure	$C_6H_5NO_3$
93	Kakodylsäure	$(CH_3)_2AsOOH$
94	Lactamid	CH_3CHNH_2COOH
95	Naphtol	$C_{10}H_7OH$
96	Naphtylamin	$C_{10}H_7NH_2$
97	Nitrophenol	$C_6H_4OHNO_2$
98	Oxychinolin	$C_8H_6(OH)N$
99	Parabansäure	$CO(NHCO)_2$
100	Pikrinsäure	$C_6H_2(NO_2)_3OH$
101	Propionnitril	C_3H_5CN
102	Rosolsäure	$C_{20}H_{16}O_3$
103	Succinimid	$C_2H_4-(CO)_2=NH$
104	Sulfoessigsäure	$CH_2SO_3H.CO_2H$
105	Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$
106	Trioxyantrachinon	$C_{14}H_5O_2(OH)_3$
107	Trichloracetat	$C_2H_3Cl_3O$
108	Vanilin	$C_6H_3 \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OCH_3 \\ \diagdown CHO \end{array}$
109	Zimmtsäure	$C_6H_5-CH=CHCO_2H$
110	Diglykolsäure	$C_4H_6O_5O(CH_2-COOH)_2$
111	Äther der Weinsäure	$C_8H_{14}O_6$

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersehen kann, ist die Eigenschaft, die Fällung der Hydrate zu verhindern, resp. die komplexen Ionen mit den schweren Metallen zu bilden, nur auf eine

verhältnismäßig kleine Anzahl der organischen Verbindungen beschränkt. Von den 110 Repräsentanten von allen möglichen organischen Körpern sind nur 25 fähig, die Bildung des Niederschlages in allen oder nur einzelnen untersuchten Salzlösungen (vgl. Tabelle II) zu verhindern. Dabei gehören diese Körper nur zu einigen wenigen wohl charakteristischen Gruppen, und zwar:

1. zu mehrwertigen Alkoholen,
2. zu Kohlehydraten,
3. zu mehrwertigen einbasischen oder mehrbasischen Säuren,
4. nur in einzelnen Fällen zu Amidosäuren, mehrwertigen Phenolen und Phenolsäuren.

Wie ich früher erwähnt habe, verhindern die ein- und mehrbasischen organischen Säuren die Bildung des Hydrats, jedoch nur in sauren oder neutralen Lösungen. In alkalischen Lösungen entsteht gewöhnlich ein Niederschlag, wenn auch oft erst nach einiger Zeit. Die Nichtentstehung des unlöslichen Hydroxyds in sauren bzw. neutralen wässrigen Lösungen von organischen ein- und mehrbasischen Säuren kann man vielleicht durch die Bildung der eigentlichen Doppelsalze im früher auseinandergesetzten Sinne erklären.¹

Wohl charakteristisch und auffallend ist die Erscheinung, daß im allgemeinen die die Fällung verhindernden Substanzen mit einzelnen geringen Ausnahmen zu den Körpern der Fettreihe gehören. Korrespondierende aromatische Verbindungen, wie z. B. mehrwertige Phenole (mit geringen Ausnahmen) und Oxysäuren sind wirkungslos.

Eine weitere bemerkenswerte Erscheinung ist die, daß alle als fällungsverhindernd bezeichneten organischen Verbindungen die Hydroxylgruppe (OH) enthalten. Bei Ersetzung der OH-Gruppe durch andere einwertige basische oder saure Radikale, z. B. HS, CN, NH₂, Cl, COH etc. verlieren diese Substanzen mit Ausnahme der Amidverbindungen, die mit Cu und Ni lösliche komplexe Salze bilden, ihre Eigenschaft, der Fällung des Hydrats entgegenzuwirken, was auf einen engen Zusammenhang zwischen der Konstitution der fraglichen organischen Verbindungen und ihrer Eigentümlichkeit, komplexe Salze zu bilden, hinzudeuten scheint.

Endlich sind die meisten von den auf die Bildung der unlöslichen Hydrate störend wirkenden organischen Substanzen sehr schlechte Leiter: die Polyalkohole und Kohlenhydrate sind als Nichtleiter bekannt, die Oxysäuren der Fettreihe sind bei dieser Verdünnung nur schlechte Leiter, was wiederum auf die Beziehungen

¹ Vergl. S. 3 dieser Abhandlung.

zwischen der Leitfähigkeit bezw. Dissoziation eines gelösten Stoffes und seiner chemischen Beschaffenheit zurückzuführen ist, und worauf OSTWALD, ARRHENIUS, NERNST als auf eine Konsequenz der Dissoziationstheorien hingewiesen haben.

Das Verhalten der verschiedenen fällungsverhindernden organischen Substanzen ist keineswegs für alle untersuchten Salzlösungen dasselbe. In nachfolgender Tabelle II sind die Substanzen nach ihrem Vermögen, die Bildung des Niederschlages in allen vier oder nur in einzelnen von den untersuchten Salzlösungen zu verhindern, geordnet.

In Rubrik I und II sind die Namen resp. Formeln der organischen Substanzen angegeben. In weiteren Rubriken das Verhalten der Salzlösungen: *A* bei „Überschuß von organischen Substanzen“, dieser Ausdruck bezeichnet eine Mischung, wo auf „eine Valenz“ der in der Lösung befindlichen Metallionen „ein Molekül“ der organischen Substanz zugegeben wurde, so daß bei Eisenchlorid (Fe-Ion dreiwertig) 3 Moleküle, bei den zweiwertigen Ionen Cu, Ni und Fe (in FeSO_4) 2 Moleküle einer organischen Verbindung beigemischt waren. Unter dem Ausdruck *B*: „im Überschuß der Salzlösung“ soll man eine Mischung verstehen, die auf 1 Molekül der organischen Substanz 1 Molekül der Salzlösung enthält.

Ich gebe nur diese zwei eben erwähnten Grenzfälle ohne die übrigen dazwischen liegenden Mischungen zu berücksichtigen, aus dem Grunde, weil man nur bei diesen zwei gewissermaßen sicher die Entstehung bezw. Nichtentstehung des Niederschlages beobachten konnte.¹

Die Mengen der zugesetzten Kalilauge sind nicht angegeben, da in der Regel ein Zusatz eines auch sehr großen Überschusses zu den alkalisch reagierenden Mischungen wirkungslos blieb.

Bei Eisenchlorid (FeCl_3) und Eisensulfat (FeSO_4) ist auch das Verhalten der alkoholischen Lösungen dieser Salze, in der Tabelle verkürzt „alkoh. Lös.“, beschrieben.

¹ Nach KAHLENBERG l. c. S. 590 hat eine Verbindung, die durch Auflösen des Cu- resp. Pb-Tartrats in Kalilauge entsteht, die Formel

wo M Kupfer oder Blei bezeichnet, also auf eine Valenz von Cu resp. Pb 1 Molekül der Weinsäure kommt. Aus dieser und anderen älteren Arbeiten von SALKOWSKI, WEITH, STÄDELER etc. konnte man schließen, daß die von mir angenommenen Grenzverhältnisse der Mengen der reagierenden Körper, ceteris paribus, die meist entsprechenden zur Bildung der komplexen Salze sind.

Tabelle II.

A. Beim Überschuß der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂
		FeCl ₃ : org. S. = 1 : 3	NiCl ₂ : org. S. 1 : 2	CuCl ₂ : org. S. 1 : 2
1. Glykol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	kein Niederschl. Lös. gelb alkoh. Lös. Niederschlag weißbraun	kein Niederschl. Lös. grünlich	kein Niederschl. Lös. blau
2. Glycerin	C ₃ H ₅ (OH) ₃	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
3. Erythrit	C ₄ H ₈ (OH) ₄	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
4. Mannit	C ₆ H ₈ (OH) ₆	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
5. Oxyhydrochinon	C ₆ H ₃ (OH) ₃	in wäss. und alkh. Lös. ein Niederschlag schwarz	kein Niederschl. Lös. rot	Niederschlag schwarz
6. Glykolsäure	CH ₂ (OH)CO ₂ H	kein Niederschl. Lös. gelb alkh. Lös. Niederschlag weiß	kein Niederschl. Lös. grün	kein Niederschl. Lös. blau
7. Milchsäure	C ₃ H ₄ (OH)COOH	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. gelb	wie oben kein Niederschl.
8. Glycerinsäure	C ₃ H ₅ (OH) ₂ COOH	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. grün	wie oben kein Niederschl.
9. Saccharinsäure	C ₆ H ₇ (OH) ₄ CO ₂ H	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. weiß. Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.

B. Beim Überschufs der Salzlösung.					
FeSO_4	FeCl_3	NiCl_2	CuCl_2	FeSO_4	Bemerkungen
FeSO_4 : org.S. 1 : 2	FeCl_3 : org. S. 1 : 1	NiCl_2 : org. S. 1 : 1	CuCl_2 : org. S. 1 : 1	FeSO_4 : org.S. 1 : 1	
Niederschlag schmutzig- grün	Niederschlag braun in wäss. u. alkh. Lös.	Niederschlag apfelgrün	Niederschlag braun	Niederschlag schmutzig- grün	
wie oben Niederschlag	kein Niederschl. Lös. gelb in alkh. Lös. ein br. N.	wie oben Niederschlag	wie oben Niederschlag etwas löslich	wie oben Niederschlag	Beim Überschufs von NiCl_2 bildet sich der Niederschlag erst nach einiger Zeit
wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N.	kein Niederschl. Lös. grün	kein Niederschl. Lös. blau	wie oben Niederschlag	
Niederschlag	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	
Niederschlag schwarz	in wäss. und alkh. Lös. Niederschlag schwarz	Niederschlag schwarz	Niederschlag schwarz	wie oben Niederschlag	Der Niederschlag beim Überschufs von NiCl_2 ist etwas löslich
Niederschlag grünlich	in alkh. und wäss. Lös. ein Niederschlag weiß	Niederschlag apfelgrün	Niederschlag blau	wie oben Niederschlag	
wie oben Niederschlag	kein Niederschl. Lös. gelb alkh. Lös. Niederschlag weiß	Niederschlag apfelgrün	Niederschlag blau	wie oben Niederschlag	Die Niederschläge beim Überschufs von NiCl_2 u. CuCl_2 sind etwas löslich.
kein Niederschl. Lös. grün	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N.	kein Niederschl. Lös. grün	kein Niederschl. Lös. blau	wie oben Niederschlag	
kein Niederschl. dunkelgelbe Lösung	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂
		FeCl ₃ : org. S. = 1 : 3	NiCl ₂ : org. S. 1 : 2	CuCl ₂ : org. S. 1 : 2
10. Protocatechu- säure	C ₆ H ₃ (OH) ₂ CO ₂ H	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. gelbgrün	Niederschlag schwarz
11. Gallussäure	C ₆ H ₂ (OH) ₃ CO ₂ H 1 : 3 : 4 : 5	kein Niederschl. Lös. violettrot alkh. Lös. Niederschlag schwarz	kein Niederschl. Lös. rot	kein Niederschl. Lös. dunkel- rot
12. Pyrogallo- karbonsäure	C ₆ H ₃ (OH) ₃ CO ₂ H 1 : 2 : 3 : 4	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag schwarzgrau	kein Niederschl. Lös. rot	wie oben kein Niederschl.
13. Äpfelsäure	C ₂ H ₄ (OH)(CO ₂ H) ₂	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag etwas lösl. im Überschufs der Säure	Niederschlag grün	Niederschlag schmutzig- grün
14. Weinsäure	C ₂ H ₂ (OH) ₂ (CO ₂ H) ₂	kein Niederschl. Lös. gelbrot alkh. Lös. Niederschlag braun, etwas löslich im Übersch. der Säure	kein Niederschl. Lös. gelbgrün	kein Niederschl. Lös. blau
15. Äthylenwein- säure	CH(OH)—COOC ₂ H ₅ CH(OH)—COOH	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
16. Äther der Wein- säure	CH(OH)—COOC ₂ H ₅ CH(OH)—COOC ₂ H ₅	wie oben kein Niederschl. alk. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.

B. Beim Überschufs der Salzlösung.					
FeSO ₄	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂	FeSO ₄	Bemerkungen
FeSO ₄ : org. S. 1 : 2	FeCl ₃ : org. S. 1 : 1	NiCl ₂ : org. S. 1 : 1	CuCl ₂ : org. S. 1 : 1	FeSO ₄ : org. S. 1 : 1	
Niederschlag schwarz	in wäss. Lös. ein schwacher Niederschlag, alkh. Lös. rot. Niederschlag	Niederschlag braun	Niederschlag schwarz	wie oben Niederschlag	
ein Niederschl. Lös. rot	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag schwarz	Niederschlag schwarz	kein Niederschl. Lös. dunkel- rot	kein Niederschl. Lös. rot	Mit der Zeit bildet sich beim Überschufs von FeSO ₄ ein schwarzer Nieder- schlag (suspendiert).
Niederschlag er sich auf- ist in gröfs. Überschufs on org. Subst.	kein Niederschl. Lös. dunkel- rot alkh. Lös. Niederschlag	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	Niederschlag schwarz	
Niederschlag grünlich	Niederschlag braun in wässer. und alkoh. Lösung	Niederschlag apfelgrün	Niederschlag blau	Niederschlag grünlich	Der Niederschlag mit CuCl ₂ bildet sich nach einiger Zeit und ist geringer.
ein Niederschl. Lös. grün	kein Niederschl. Lös. gelb alkoh. Lös. ein brauner Niederschlag	kein Niederschl. Lös. grün	Niederschlag blau	kein Niederschl. Lös. gelb	Vergl. die Bemerkung oben
wie oben ein Niederschl.	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	do.
wie oben ein Niederschl.	kein Niederschl. alk. Lös. Niederschlag grau	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	do.

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂
		FeCl ₃ : org. S. = 1 : 3	NiCl ₂ : org. S. 1 : 2	CuCl ₂ : org. S. 1 : 2
17. Traubensäure	C ₄ H ₆ O ₆	kein Niederschl. Lös. etwas rot alkh. Lös. w. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
18. Zuckersäure	C ₄ H ₄ (OH) ₄ (CO ₂ H) ₂	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
19. Schleimsäure	C ₄ H ₄ (OH) ₄ (COOH) ₂	wie oben kein Niederschl. alkh. Lös. N. w.	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
20. Citronensäure	C ₃ H ₅ (OH)(COOH) ₃	kein Niederschl. Lös. gelb alkh. Lös. N. w.	kein Niederschl. Lös. grün	Niederschlag erst nach längerem Stehen
21. Desoxalsäure	C ₂ H(OH) ₂ (CO ₂ H) ₃	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. Niederschlag braun	kein Niederschl. Lös. gelb	kein Niederschl. Lös. blau
22. Traubenzucker	C ₆ H ₁₂ O ₆	kein Niederschl. Lös. rotbraun alkh. Lös. Niederschlag weiß	Niederschlag grünlich	kein Niederschl. Lös. blau
23. Rohrzucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	kein Niederschl. Lös. rot alkh. Lös. weißer Niederschlag	wie oben Niederschlag	kein Niederschl. Lös. blau

B. Beim Überschuß der Salzlösung.					
FeSO ₄	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂	FeSO ₄	Bemerkungen
FeSO ₄ : org. S. 1 : 2	FeCl ₃ : org. S. 1 : 1	NiCl ₂ : org. S. 1 : 1	CuCl ₂ : org. S. 1 : 1	FeSO ₄ : org. S. 1 : 1	
wie oben kein Niederschl.	wie bei Weinsäure kein Niederschl. alk. Lös. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag gering	wie oben kein Niederschl.	
wie oben kein Niederschl.	kein Niederschl. Lös. rot alk. Lös. Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	
wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl. alk. Lös. N.	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	
Niederschlag	Niederschlag braun in alk. Lös. gelb	Niederschlag apfelgrün	wie oben Niederschlag	Niederschlag grünlich	
wie oben Niederschlag	kein Niederschl. rote Lös. alk. Lös. rot- brauner Niederschlag	wie oben Niederschlag	wie oben Niederschlag	wie oben Niederschlag	
Niederschlag	Niederschlag braunschwarz in alk. Lös. Niederschlag weiß	Niederschlag schwach grün	Niederschlag nach einiger Zeit	wie oben Niederschlag	Nach längerem Stehen bildet sich bei CuCl ₂ im Über- schuß von Trauben- zucker ein Nieder- schlag
Niederschlag grauschwarz erst nach einiger Zeit	Niederschlag braun in alk. Lös. weiß	wie oben Niederschlag	kein Niederschl. Lös. blau	Niederschlag grau nach einiger Zeit	

Tabelle II. A. Beim Überschufs der organischen Substanz.

Organische Substanz	Formel	FeCl ₃	NiCl ₂	CuCl ₂
		FeCl ₃ : org. S. = 1 : 3	NiCl ₂ : org. S. 1 : 2	CuCl ₂ : org. S. 1 : 2
24. Glykokoll	CH ₂ (NH ₂)COOH	in wässriger u. alkoh. Lös. ein brauner Niederschlag	kein Niederschl. Lös. blau	kein Niederschl. Lös. dunkelblau
25. Asparaginsäure	C ₂ H ₃ (NH ₂)(CO ₂ H) ₂	wie oben Niederschlag	wie oben kein Niederschl.	wie oben kein Niederschl.
Kein Niederschlag in		22 Fällen	22 Fällen	21 Fällen
Niederschlag in		3 „	3 „	4 „

Vergleicht man die in der Tabelle II zusammengestellten Resultate, so bemerkt man leicht, daß die größte Neigung zur Bildung der komplexen Verbindungen das dreiwertige Eisenion hat im Gegensatz zu dem zweiwertigen Fe-Ion in Eisensulfat. Auf 25 untersuchten Substanzen gab FeCl₃ in 22 Fällen keinen Niederschlag mit KOH, dagegen FeSO₄ nur in 9 Fällen. Aus diesem Verhalten könnte man vielleicht schließen, daß die Bildung der komplexen Ionen bei Metallen, die als verschiedenwertig auftreten, desto leichter vorgeht, je größer die Wertigkeit des fraglichen Elementes ist — freilich bedarf diese Vermutung einer weiteren Prüfung.

Die zweiwertigen Ionen von Nickel und Kupfer zeigen eine schwächere Neigung als Fe $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, aber eine viel stärkere als Fe $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ zur Bildung der komplexen Verbindungen, was besonders klar aus ihrem Verhalten beim Überschufs von Salzlösung hervorzugehen scheint. Eigentümlich für diese zwei Metalle ist die beobachtete Nichtentstehung des Niederschlages bei Zusatz von organischen Amidverbindungen (vergl. die Reaktion mit Glykokoll und Asparaginsäure).

Was nun die organischen Substanzen anbelangt, so steigt die Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden, mit der Zahl der OH-Gruppen: die einwertigen Alkohole (Tab. I) verhindern gar nicht

B. Beim Überschufs der Salzlösung.					
FeSO_4	FeCl_3	NiCl_2	CuCl_2	FeSO_4	Bemerkungen
FeSO_4 : org. S. 1 : 2	FeCl_3 : org. S. 1 : 1	NiCl_2 : org. S. 1 : 1	CuCl_2 : org. S. 1 : 1	FeSO_4 : org. S. 1 : 1	
wie oben Niederschlag	Niederschlag braun in wäss. u. alk. Lös.	Niederschlag apfelgrün	kein Niederschl. Lös. blau	wie oben Niederschlag	Der Niederschlag beim Überschufs von NiCl_2 wird beim Schütteln merklich aufgelöst.
wie oben Niederschlag	in wäss. und alk. Lös. Niederschlag braun	Niederschlag klein u. nach einiger Zeit	wie oben kein Niederschl.	wie oben Niederschlag	
9 Fällen	15 Fällen	10 Fällen	10 Fällen	7 Fällen	
16 „	10 „	15 „	15 „	19 „	

die Bildung des Hydrats, dagegen bei den mehrwertigen, mit Glykol anfangend, ist die verhindernde Eigenschaft proportional der Zahl der OH-Gruppen, was man leicht ersieht aus dem zweiten Teil der Tabelle II, wo die Reaktionen beim Überschufs der Salzlösungen markiert sind.

Die Wirkung der Zahl der Hydroxylgruppen in oben erwähntem Sinne ist auch für die Oxyssäuren charakteristisch; es ist aber kaum möglich, aus diesen Versuchen irgend welche bestimmte Schlüsse auf das Verhalten der einzelnen chemisch verschiedenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu ziehen, obwohl der Anteil der sauren (COOH) und basischen (OH)-Gruppe bei der Bildung der löslichen komplexen Verbindungen höchst wahrscheinlich verschieden sein muß; dies beweist das Verhalten der sauer reagierenden Phenole und der organischen mehr- und einbasischen Säuren; in beiden Fällen konnte man die Entstehung des Hydrats beobachten, vorausgesetzt, daß die Lösungen stark alkalisch reagierten.

Es sei hier noch erwähnt, daß die von Herrn KAHLENBERG gemachten Beobachtungen über die Entstehung resp. Nichtentstehung der unlöslichen Kupferhydrate in einer alkalischen Lösung von CuSO_4 bei Anwesenheit einiger Polyalkohole und Oxyssäuren sehr gut mit den von mir gemachten Versuchen stimmen, danach könnte man

seine Schlussfolgerungen: „dafs die Ursache der Nichtentstehung des Cu-Hydrats eher die Bildung einer organo-metallischen Verbindung, in welcher die Cu-Ionen nicht als freie, sondern als komplexe Ionen auftreten“, ohne weiteres auf die analogen Erscheinungen bei Eisen und Nickel ausbreiten.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren W. OSTWALD in Leipzig und S. ARRHENIUS in Stockholm, in deren Laboratorien diese Versuche gemacht wurden, für das alle Zeit bewiesene freundliche Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig und Stockholm, Sommersemester 1895 und 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1896.