

Die Einführung des Dichlor-benzoyls geschah mit Hilfe des Säurechlorids in Gegenwart von Pyridin. Die Ausbeute an der Triacylverbindung betrug über 30 % der Theorie. Der Schmelzpunkt war nicht ganz scharf, denn schon bei 97° erfolgte starke Sinterung, und erst bei 102° war alles geschmolzen. Auch die dann folgende Abspaltung des Benzoyls und der Übergang in das in der Überschrift genannte salzsaure Salz lehnt sich eng an die vorher gegebenen Vorschriften an. Die Ausbeute an dem salzsauren Salz betrug gewöhnlich gegen 50 % der Theorie, wobei aber das zurückgewonnene Ausgangsmaterial nicht in Rechnung gesetzt ist. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Äther schmolz das Chlorhydrat recht scharf bei 170—172°.

0.1672 g Sbst (bei 100° und 11 mm über P_2O_5 getr.): 0.1765 g AgCl. — 0.1552 g Sbst.: 4.7 ccm N (16°, 766 mm, 33-proz. KOH).

Ber. Cl 26.30, N 3.46.

Gef. > 26.11, > 3.54.

Das salzsaure Salz löst sich leicht in heißem Wasser und kry stallisiert beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung in schneeweissen Nadelchen. Seine wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Sal petersäure oder Schwefelsäure die Salze dieser Säuren. In essig saurer Lösung mit Natriumnitrit lässt sich daraus das α -Benzoyl- β -(2,4-dichlor-benzoyl)-glycerin erhalten. Da das Diglycerid aber ölig ist, scheint uns die genauere Beschreibung überflüssig.

117. Fritz Ephraim: Über die Löslichkeit von Salzen aromatischer Säuren und deren Ammoniakaten.

(5. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit¹.)

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Von den kürzlich¹) geschilderten Gesichtspunkten ausgehend, wurden Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze aromatischer Säuren und deren Ammoniak-Additionsprodukte angestellt. Einige der bisherigen Einzelbeobachtungen beanspruchen bereits außerhalb des allgemeinen Zusammenhangs Interesse.

Es ergab sich für die Salze aromatischer Sulfonsäuren mit kleinvolumigen Metallen (Ni, Co, Cu, Cd, Zn) folgende auffallende Beziehung zwischen Konstitution und Löslichkeit:

1. Die Salze sämlicher Sulfonsäuren, die an irgend einer Stelle des Moleküls durch -Cl, -Br oder -NO₂ substituiert sind, gleichviel an welcher, geben sehr schwer lösliche Ammoniak-Additionsprodukte. Die am-

¹) 1.—4. Beitrag: B. 54, 379, 385, 396, 402 [1921].

moniak-freien Salze sind bei ihnen in allen Fällen leichter löslich als die Ammoniakate.

2. Alle Sulfonsäuren, die diese Substituenten nicht besitzen, auch solche, die andere »saure« Reste als $-Cl$, $-Br$ oder $-NO_2$, z. B. $-OH$, CO_2H oder eine zweite $-SO_3H$ -Gruppe enthalten, geben sehr leicht lösliche Salz-Ammoniakate¹⁾; zum mindesten sind die Ammoniakate leichter löslich als die ammoniak-freien Salze.

Die Darstellung der unter 1. fallenden Ammoniakate gelingt außerst leicht. Behandelt man, um ein beliebiges Beispiel herauszuholen, *p*-Dichlor-benzol-sulfonsäure²⁾ mit einer ammoniakalischen Nickelsalz-Lösung, so erhält man nach kurzer Zeit, in konz. Lösung sofort, einen Niederschlag des Nickel-ammoniakates dieser Säure in schönen Krystallen. Unter Verwendung von Kupfer-, Cadmium- und Zinksalzen nimmt die Löslichkeit des Ammoniakates meist in der Reihenfolge $Ni < Cu < Cd < Zn$ zu, d. h. in der gleichen, in der nach früheren Untersuchungen die Haftfestigkeit des Ammoniaks am Metall abnimmt.

Die ammoniak-freien Salze dieser Säuren sind dagegen meist leicht löslich. In ihnen ist das Metallatom mit Krystallwasser verbunden, daher das ganze Molekül wasserähnlich und mit Wasser mischbar (darin löslich).

Man kann die Regeln 1 und 2. zur Reinigung von substituierten Monosulfonsäuren von unsubstituiert gebliebenen Anteilen benutzen; auch zur Trennung von Mono- und Disulfonsäuren voneinander. Es bedarf nur einer Fällung mit ammoniakalischer Nickel-lösung, um die substituierte Monosulfonsäure als Ammoniakat im Niederschlag, die anderen Bestandteile aber in Lösung zu erhalten.

Bei den Salzen der Carbonsäuren liegen die Verhältnisse oft umgekehrt: Hier sind die ammoniak-freien Salze der mit $-Cl$, $-Br$ usw. substituierten Säuren meist schwerer löslich als ihre Ammoniakate. In ihnen betätigt nämlich das Metall auch Beziehungen zur $-Cl$, $-Br$, oder $-NO_2$ -Gruppe, ist daher in seiner Nebenvalenz-Betätigung gegen Wasser eingeschränkt. Bei den aromatischen Carbonsäuren haben wir also oft schwer lösliche Salze, aber leicht lösliche Ammoniakate, während bei den Sulfonsäuren umgekehrt leicht lösliche Salze, aber schwer lösliche Ammoniakate vorliegen. Hierüber wird später noch berichtet werden.

Aus den kürzlich³⁾ erörterten Gründen wurden dann zum Vergleich mit den Ammoniakaten zweiwertiger Metalle auch Reaktionen mit denen des dreiwertigen Kobalts ausgeführt. Hexammin-kobalt-Ion, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, erwies sich als ein vorzügliches Fällungsmittel. Es

¹⁾ Mit einer merkwürdigen Ausnahme: der 1.2-Xylo-4-sulfonsäure.

²⁾ Einige Ammoniakate dieser Säure wurden bereits B. 54, 402 [1921] beschrieben.

³⁾ B. 54, 381 [1921].

reagiert in allen denjenigen Fällen, wo die Ammoniakate der zweiwertigen Metalle Niederschläge ergeben, gleichfalls unter Niederschlagsbildung, jedoch auch noch in vielen anderen. Die weniger hochwertigen Kobaltiakte zeigen nur mäßige Fällungswirkung, die Salze des Dinitro-tetrammin-kobalt-Ions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{+}$ (*trans*) fallen selbst bei denjenigen Säuren nicht aus, die sonst die schwerlöslichen Salze ergeben. Eine einzige Ausnahme bot ein Derivat der Naphthalin- β -sulfonsäure. Diese Säure und ihre Salze weisen überhaupt ganz eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse auf¹⁾.

Versuche.

Die im Folgenden beschriebenen Fällungsversuche wurden meist mit etwa 5-proz. Lösungen angestellt. Nur beim Kobalt-purpurchlorid wurde, wegen dessen Schwerlöslichkeit, eine 0.4-proz. Lösung angewandt. Die Fällung geschah durch tropfenweisen Zusatz des Fällungsmittels zur Lösung der organischen Säure oder eines ihrer löslichen Salze, so daß diese im Überschuß blieben. Die Konzentration der Säuren anzugeben ist unnötig, weil die Verhältnisse in sehr weiten Grenzen sichtbar sind. Quantitative Löslichkeitsuntersuchungen sind im Gange.

a) Mit Cl⁻, Br⁻ oder NO₃⁻ substituierte Monosulfonsäuren.

| | Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
|---|--|---|--|
| 1.6- u. 1.7-Nitronaphthalin-sulfonsäure | Ohne NH ₃ kein Nd. Mit NH ₃ ziemlich wenig lös. Ndd., am schwersten löslich Ni- u. Cd-Salz, beides Körner, etwas leichter lös. Cu-Salz (Nadelchen), noch leichter Zn-Salz. | voluminöser flockiger Nd. | kleinflockiger Nd. |
| 1.5-Nitronaphthalin-sulfonsäure | Ohne NH ₃ kein Nd. Mit NH ₃ Ni-Salz reichliche Nadeln und Körner, fast farblos; Cu-Salz reichliche Nadeln; Cd weniger reichliche Körner; Zn in mittlerer Verdünnung kein Nd. | flockiger Nd. | kein oder nur langsam auftretender Nd. |
| 1.3-Dinitro-2,4-xylo-5-sulfonsäure | Ohne NH ₃ kein Nd. Mit NH ₃ starke Ndd., Ni- und Cd-Salz Nadeln, Cu- und Zn-Salz Blättchen. Aus verd. Lösung erst nach einigen Minuten beim Schütteln. Reihenfolge des Erscheinens: Ni-Cu-Cd-Zn. Aus NH ₃ umkristallisierbar. | feinkörniger amorpher Nd. | nach einigen Minuten schöne Nadelbüschel |

¹⁾ Vergl. auch Versuchsteil, Schluß vom Abschnitt b).

| | Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
|--|---|---|---|
| 1,3-Dinitro-2-toluol-5-sulfonsäure | Schon die NH_3 -freien Salze sind in kaltem Wasser nicht leicht lösL, höchst lösL. in warmem Wasser, daraus beim Erkalten in dicken, flächenreichen Prismen oder sehr glänzenden Blättchen ausfallend. Ihre Lösung gibt mit NH_3 dicke Ndd., gleichfalls in der Hitze leicht lösL, beim Erkalten in Form haarfeiner Nadeln oder sehr langer, dünner Prismen ausfallend. Zn-Salz am leichtesten lösL. | starker kryst. Nd., in warmem W. leicht lösL., beim Erkalten in glänzenden, dünnen Blättchen kryst. | kein Nd. |
| 1,2-Dichlor-5-nitro-benzol-4-sulfonsäure | Ohne NH_3 kein Nd. Mit NH_3 starke Ndd. aus feinen Nadeln. Ni-Salz schwach violett, fast weiß; Cu-Salz schön violett. | dicker, klein-kryst. Nd., aus heißem Wasser schwere kurze dicke Säulen | nach kurzer Zeit sich stark vermehrender Nd., lang. Nadeln aus heißem Wasser umkryst. |
| 1,4-Dichlor-benzol-2-sulfonsäure | Ohne NH_3 kein Nd. Mit NH_3 Ni-, Cu-, Cd-Salz dicke Prismen, Zn-Salz lange Nadeln, Ni-Cu-Cd-Salz sehr schwer lösL, in verd. Lösung aber erst langsam ausfallend, dann in wenigen großen Kryst., Ni-Salz weiß, mit Dimethylglyoxim gibt das Filtrat erst nach einiger Zeit schwache Rötung; das Filtrat des Cu-Salzes gibt mit H_2S keine Fällung. | sofort schwerer kryst. Nd., nach Umkryst. zentimeterlange Nadeln | nach kurzer Zeit Nd. von kleinen Nadelbüscheln, oft in der Mitte eingeschnürt, so daß zwei entgegengesetzte Büschel entstehen |
| 1,5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure | Schon die NH_3 -freien Salze sind sehr wenig lösL, selbst weniger als die Ammoniakate. Sie zeichnen sich durch fast weiße Farbe aus (innere Komplexe?): Aus verd. Lösung erscheinen sie langsam, aus konz. schneller, sind dann aber auch beim Verdünnen wenig lösL. Auch die Lösung ist fast farblos. Von den Ammoniakaten erscheint aus nicht sehr verd. Lösung das Ni-Salz in Körnern, die anderen in Blättchen; das Cu-Salz ist durch violette Farbe auffallend. | kryst. Nd., in heißem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem | kein Nd. |
| 1,2-Dichlor-benzol-4-sulfonsäure | Die Ammoniakate von Ni und Cd fallen in Nadeln, von Cu in pulveriger Form aus. Ni-Salz ist am schwersten, die anderen nicht sehr schwer, Zn-Salz ziemlich leicht lösL. | kryst. Nd., aus heißem Wasser dünne Blättchen | kein Nd. |

| | Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
|--|---|--|---|
| 1-Nitro-3-chlor-benzol-6-sulfonsäure | Die Ammoniakate fallen nur aus nicht sehr stark verd. Lösung, das des Zn ist leicht löslich. Ni- und Cd-Salz Nadeln, das etwas leichter löslich. Cu-Salz Blättchen. | kryst. Nd., aus heißem Wasser feine Nadeln | kein Nd. |
| 1,3-Dinitro-6-chlor-benzol-5-sulfonsäure | Die Ammoniakate bilden dicke Ndd. aus Nadeln, beim Cd blättertartig verbreitert. Cu-Ammoniakate durch rotviolette Farbe (wie Purpureokobaltsalz) ausgezeichnet Ni-Ammoniakat gelbgrün. In viel Wasser löslich. | kryst. Nd., aus heißem Wasser schwere, kleine, dicke, schräg abgeschnittene Stäbchen | kein Nd. |
| 1-Nitro-3-toluol-6-sulfonsäure | Die nicht sehr schwer löslichen Ammoniakate entstehen in konz. Lösung als starke Ndd., Ni Salz am besten, Zn-Salz am schwersten. In der Wärme sehr leicht löslich, beim Abkühlen in haarschärfchen Nadeln kryst. | puvriges Nd., aus heißem Wasser dünner rhomb. Blättchen | kein Nd. |
| 1-Nitro-4-toluol-3-sulfonsäure | Das Ni-Ammoniakat entsteht nach Schütteln in violetten glänzenden Nadeln. Die anderen kryst. erst nach längerer Zeit, doch gleichfalls reichlich; schneller nach Impfen. | Nd. aus moosartig verwachsenen Krystallen | kein Nd. |
| Dibrom- β -naphthalin-mono-sulfonsäure | Die NH_3 -freien Salze bilden sehr dicke Ndd.; ist die Lösung verdünnt, so erstarrt sie mit der Zeit durchscheinend gallertartig wie Kieselsäure; in der Hitze findet wieder Verflüssigung statt. — Die Ammoniakate bilden höchst dicke, schleimige Ndd., in der Hitze glatt löslich, ebenso in viel überschüssigem NH_3 , nach Abkühlen in gleicher Form wieder ausfallend. Unter dem Mikroskop sind haarschärfchen Nadeln zu erkennen. Der Cadmium-Niederschlag scheint am kleinsten. | sehr dicker, schwerer, flockiger Nd., weißgelb | äußerst voluminöser Nd., durchscheinend gallertartig, wie Kieselsäure-Gel |

Carbonato-tetrammin-kobaltinitrat gibt nur mit der Dibrom- und der Nitro-naphthalin- β -sulfonsäure voluminöse, schleimige Niederschläge sowie mit der 1,3-Dinitro-6-chlor-benzol-5-sulfonsäure nach einiger Zeit schöne rote Nadelbüschel.

Ein großer Teil der Ammoniakat-Niederschläge dieser Gruppe von Säuren ist, besonders beim Nickel-ammoniakat, so schwer löslich,

daß zu einer Verwertbarkeit für quantitative Bestimmungen nicht viel fehlt. Keine einzige der Säuren dieser Gruppe versagt bei der Fällungsreaktion mit Hexammin-kobalti-chlorid und mit den Ammoniakaten der zweiseitigen Metalle.

b) Monosulfonsäuren, die nicht mit Cl-, Br- oder NO₂-substituiert sind.

| | Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate | [Co(NH ₃) ₆]Cl ₃ · [Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ | |
|--------------------------|--|--|---|
| 1,3-Xylo-4-sulfonsäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | kein Nd. | kein Nd. |
| Benzol-sulfonsäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | » | » |
| m-Sulfo-benzoesäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | » | » |
| p-Sulfo-benzoesäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | » | » |
| 1,3-Xylo-5-sulfonsäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | mäßiger kryst. Nd. | » |
| 1,2-Xylo-4-sulfonsäure | Von den NH ₃ -freien Salzen ist das des Ni leicht lösL, das Cu-Salz krystallisiert in konz. Lösung nach einigen Minuten, ist aber leichter lösL als das Ammoniakat. Von den Ammoniakaten kryst. das des Ni in quadratischen Blättchen, das des Cu in rhombischen Blättchen mit Abstumpfung. | nach kurzer Zeit beginnt Bildung langer, glänzender Nadeln, die nach einer Minute beendet ist. Beigemischt sind einige oktaedrische Kryst. Beim Umkristallisieren erhält man nur die Oktaeder, durch Impfen kann man aber die eine oder die andere Form beliebig erzeugen. Die Lösung neigt zu Übersättigung | » |
| Naphthalin-1-sulfonsäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH ₃ . | krystallin. Nd., aus heißem Wasser in sandiger Form umkrystallierbar | |
| Naphthalin-2-sulfonsäure | Ammoniakate löslicher als die einfachen Salze. Vergl. Text unten. | sehr starker, krystallin. Nd., aus heißem Wasser seidenglänzende Haarbüschel | seidenglänzende Nadelchen, aus heißem Wasser Körner, die aus vielen Nadelchen drusenartig zusammengesetzt |

| | Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ |
|-----------------------------------|--|---|--|
| 6-Hydroxy-naphthalin-2-sulfosäure | Reichliche Nd. aus Blättchen. Ammoniakate sind leichter löslich. | dicker, flockiger Nd. | starker Nd. aus haarfeinen Nadeln |
| 1-Hydroxy-naphthalin-5-sulfosäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH_3 . | kein Nd. | kein Nd. |
| 1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfosäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH_3 . | kein Nd. | kein Nd. |
| Phenol- <i>p</i> -sulfosäure | Kein Nd., weder mit noch ohne NH_3 . | • | • |

Von den Säuren dieser Gruppe gibt nur die 1,2-Xylo-1,4-sulfosäure Salzammoniakate, die z. T. schwerer löslich sind als die ammoniak-freien Salze. Wir haben hier also gerade das entgegengesetzte Verhalten wie bei den mit Cl^- , Br^- oder NO_3^- substituierten Monosulfosäuren. Die Salze der β -Naphthalin-monosulfosäure sind übrigens in ihren Löslichkeitsverhältnissen so interessant, daß ihnen eine besondere Untersuchung gewidmet wird. Sie zeichnen sich durch sehr bedeutende Schwerlöslichkeit, verbunden mit hervorragendem Krystallisationsvermögen, aus. Vermischt man z. B. eine Lösung des Natriumsalzes mit einer ziemlich verdünnten des Nickel-salzes, so bilden sich innerhalb kürzerer Zeit so voluminöse Krystalle, daß die Lösung vollkommen erstarrt. Es ist auffallend, daß diese schönen Schwermetallsalze der so viel gebrauchten Säure bisher nicht beachtet worden sind. Warum gerade diese einfache Monosulfosäure so schwer lösliche Schwermetallsalze liefert, ist nicht ersichtlich und von bedeutendem Interesse für die Theorie der Löslichkeit.

Die bereits im Gange befindliche Untersuchung soll versuchen, Licht hierüber zu verbreiten. Auf Grund der Tatsache, daß eben alle ihre Salze zur Schwerlöslichkeit neigen, ist diese Säure auch die einzige dieser Gruppe, die mit Purpureo-kobalt-salz einen Niederschlag ergibt, ebenso auch mit Carbonato-tetrammin-kobaltii-nitrat (Krystall-körner). Von Interesse ist nun, daß selbst diese Säure mit Croceo-kobaltsalz keine Fällung zu geben vermag, denn es geht daraus hervor, daß dem Rest $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_4]$ eben ein besonders löslichkeits-erhöhender Charakter zukommt, weshalb er bei den Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Volumen und Löslichkeit nicht benutzbar ist.

Die α -Naphthalin-monosulfosäure verhält sich in ihren Fällungswirkungen im Gegensatz zur β -Säure ganz normal.

Die besonders auffälligen Fällungswirkungen der Dibrom- β -naphthalin-monosulfonsäure (vergl. Abschnitt a) dürften auf ihre nahe Verwandtschaft mit der β -Naphthalin-monosulfonsäure zurückzuführen sein. Denn auch die Naphthalin-2-hydroxy-6-sulfonsäure zeichnet sich durch besondere Schwerlöslichkeit der Salze aus. Sie gibt, wie die Dibromsäure, selbst mit Carbonato-tetrammin-salz einen Niederschlag (dicke Drusen kleiner Nadelchen) und als einzige Säure auch mit Croceo-salz eine nicht unbedeutliche Fällung aus dünnen, langgestreckten Blättchen.

c) Di- und Trisulfonsäuren.

Keine einzige der Di- oder Trisulfonsäuren, gleichgültig ob sie die Cl-, Br- und NO₂-Gruppe enthalten oder nicht, gibt mehr einen Niederschlag mit ammoniakalischer Ni-, Cu-, Cd- oder Zn-Lösung. Auch die ammoniak-freien Ni-, Cu-, Cd- und Zn-Salze dieser Säuren sind sämtlich sehr leicht löslich; ebensowenig gibt Carbonato-tetrammin- oder Purpureo-Kobaltsalz mit irgend einem von ihnen eine Fällung. Nur das Hexammin-kobaltichlorid, [Co(NH₃)₆]Cl₂, erzielt hier noch eine größere Reihe von z. T. recht schwer löslichen Niederschlägen. Mit diesem Reagens gibt nämlich:

Disulfonsäuren.

1.3.7-Nitro-naphthalin-disulfonsäure: Dicken, amorphen Niederschlag.

1.3.6-Nitro-naphthalin-disulfonsäure: Nach kurzer Zeit schweren Nd., aus durchsichtigen Körperchen bestehend.

Brom- β -naphthalin-disulfonsäure: Mäßigen, krystallinischen Nd.

1.6-Naphthalin-disulfonsäure: Schweren, krystallinischen, körnigen Nd., nur in viel heißem Wasser löslich.

1.5-Naphthalin-disulfonsäure: Wie die 1.6-Säure, auch in heißem Wasser fast unlöslich.

2.7-Naphthalin-disulfonsäure: Pulverigen Nd., auch in heißem Wasser wenig löslich.

1-Benzoe-3.5-disulfonsäure: Keinen Nd.

2,6-Dinitro-benzol-1,4-disulfonsäure: Körnig krystallinischen Nd., aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

2-Naphthol-3.6-sulfonsäure (R-Salz): Keinen Nd.

2-Naphthol-6-8-sulfonsäure (G-Salz): Schlecht krystallisierten, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslichen Nd.

Benzol-m-disulfonsäure: Keinen Nd.

Trisulfonsäuren.

1.3.6-Naphthalin-trisulfonsäure: Keinen Nd.

1.3.6.8-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure: Keinen Nd.

2.3.6.8-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure: Sehr voluminösen Nd. aus schönen Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich und daraus umkristallisierbar. Schönes Salz.

1.3.5.7-Nitro-naphthalin trisulfonsäure: Pulvigen Nd.

Über die Salze der Carbonsäuren wird später berichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

118. **Fritz Ephraim und Franz Müller: Über die Natur der Nebenvalenzen, XXV.¹⁾: Stabilität komplexer Kationen bei wechselnder Größe der Anionen.**

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Auf die Bedeutung der Raumerfüllung der einzelnen Molekülteile eines Salzes für die Haftfestigkeit angelagerter Neutralteile ist in diesen Arbeiten wiederholt hingewiesen worden. Nebenvalenzbetätigung wird durch Verschiedenartigkeit in der Größe der positiven und negativen Molekülhälften begünstigt, derart, daß nach einem Volumen-Ausgleich gestrebt wird, der durch Anlagerung von Neutralteilen erreicht wird.

Zwar ist bereits bewiesen worden, daß sehr große Anionen die kleinen Kationen hervorragend anlagerungsfähig machen, aber es fehlte noch die experimentelle Unterlage dafür, daß bei regelmäßigen Anwachsen des Anions auch die Komplexfestigkeit des Kations regelmäßig wächst. Dieser Nachweis ist nicht ganz leicht zu führen, weil fast alle Anionen aus mehreren Atomen bestehen, die natürlich nicht alle dem Kation räumlich gleich nahe stehen, daher ihrer Raumwirkung nach verschiedenartig zu bewerten sind. Die Raumwirkung eines Cl-Restes läßt sich einigermaßen übersehen, aber nicht z. B. die eines CH_3CO_2 -Restes oder selbst eines SO_4 -Restes; in diesen stehen gewisse Atome dem Kation näher als andere. Bei den einatomigen negativen Resten F, Cl, Br und J nun, bei denen noch am ehesten die räumliche Wirkung auf das Kation dem Gesamträum des Anions proportional gesetzt werden kann, bestätigt sich obige Anschauung vollkommen: hier hat, wenn es sich um Komplexe handelt, deren sämtliche Koordinationsstellen durch Neutralteile besetzt sind, das größte Atom, das Jod, die am meisten stabilisierende Wirkung. Es fallen z. B. die Dissoziationstemperaturen der Verbindungen $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_2$ vom Jodid zum Fluorid.

¹⁾ 24. Mitteilung: B. 53, 548 [1920].