

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 Umkrystallisieren 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 krystallisiert beim Erkalten der nicht zu verdünnten Lösung in schnee-weißen Nadelchen. Seine wäßrige Lösung gibt auf Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure die Salze dieser Säuren. In essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit läßt sich daraus das  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -(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 Löslichkeit<sup>1)</sup>.)

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Von den kürzlich<sup>1)</sup> 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 Zusammenhanges 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 sämtlicher Sulfonsäuren, die an irgend einer Stelle des Moleküls durch -Cl, -Br oder -NO<sub>2</sub> substituiert sind, gleichviel an welcher, geben sehr schwer lösliche Ammoniak-Additionsprodukte. Die am-

<sup>1)</sup> 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-Ammoniakate<sup>1)</sup>; zum mindesten sind die Ammoniakate leichter löslich als die ammoniak-freien Salze.

Die Darstellung der unter 1. fallenden Ammoniakate gelingt äußerst leicht. Behandelt man, um ein beliebiges Beispiel herauszugreifen, *p*-Dichlor-benzol-sulfonsäure<sup>2)</sup> 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 Nebenvaleanz-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 kürzlich<sup>3)</sup> erörterten Gründen wurden dann zum Vergleich mit den Ammoniakaten zweiwertiger Metalle auch Reaktionen mit denen des dreiwertigen Kobalts ausgeführt. Hexammin-kobaltion,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ , erwies sich als ein vorzügliches Fällungsmittel. Es

<sup>1)</sup> Mit einer merkwürdigen Ausnahme: der 1,2-Xylol-4-sulfonsäure.

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

<sup>3)</sup> 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 Kobaltiate zeigen nur mäßige Fällungswirkung, die Salze des Dinitro-tetrammin-kobalti-Ions  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{++}$  (*trans*) fallen selbst bei denjenigen Säuren nicht aus, die sonst die schwerstlöslichen Salze ergeben. Eine einzige Ausnahme bot ein Derivat der Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure. Diese Säure und ihre Salze weisen überhaupt ganz eigentümliche Löslichkeitsverhältnisse auf<sup>1)</sup>.

### 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 NO<sub>2</sub>-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-Nitronaphthalinsulfonsäure	<i>Ohne NH<sub>3</sub> kein Nd.</i> Mit NH <sub>3</sub> ziemlich wenig lösl. Ndd., am schwersten löslich Ni- u. Cd-Salz, beides Körner, etwas leichter lösl. Cu-Salz (Nadelchen), noch leichter Zn-Salz.	voluminöser flockiger Nd.	kleinflockiger Nd.
1.5-Nitronaphthalinsulfonsäure	<i>Ohne NH<sub>3</sub> kein Nd.</i> Mit NH <sub>3</sub> 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	<i>Ohne NH<sub>3</sub> kein Nd.</i> Mit NH <sub>3</sub> starke Ndd., Ni- und Cd-Salz Nadeln, Cu- und Zn-Salz Blättchen. Aus verd. Lösung erst nach einigen Minuten beim Schütteln. Reihenfolge des Erscheins: Ni-Cu-Cd-Zn. Aus NH <sub>3</sub> umkrystallisierbar.	feinkörniger amorpher Nd.	nach einigen Minuten schöne Nadelbüschel

<sup>1)</sup> 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 $\text{NH}_3$ -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 $\text{NH}_3$ 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	<i>Ohne <math>\text{NH}_3</math> kein Nd.</i> Mit $\text{NH}_3$ starke Ndd. aus feinen Nadeln. Ni-Salz schwach violett, fast weiß; Cu-Salz schön violett.	dfeker, 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	<i>Ohne <math>\text{NH}_3</math> kein Nd.</i> Mit $\text{NH}_3$ 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 $\text{H}_2\text{S}$ 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 $\text{NH}_3$ -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 lösl. Ni- und Cd-Salz Nadeln, das etwas leichter lösl. 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 blättchenartig verbreitert. Cu-Ammoniakate durch rotviolette Farbe (wie Purpureokobaltsalz) ausgezeichnet Ni-Ammoniakat gelbgrün. In viel Wasser lösl.	kryst. Nd., aus heißem Wasser schwere, kleine, dicke, schräg abgeschnittene Stäbchen	kein Nd.
1 Nitro-3-toluol-6-sulfonsäure	Die nicht sehr schwer lösl. Ammoniakate entstehen in konz. Lösung als starke Ndd., Ni Salz am besten, Zn-Salz am schwersten. In der Wärme sehr leicht lösl., beim Abkühlen in haarfeinen Nadeln kryst.	pulvriger Nd., aus heißem Wasser dünnerhomb. 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- $\beta$ -naphthalin-mono-sulfonsäure	Die $\text{NH}_3$ -freien Salze bilden sehr dicke Ndd.; ist die Lösung verdünnt, so erstarrt sie mit der Zeit durchscheinend gallertig wie Kieselsäure; in der Hitze findet wieder Verflüssigung statt. — Die Ammoniakate bilden höchst dicke, schleimige Ndd., in der Hitze glatt lösl., ebenso in viel überschüssigem $\text{NH}_3$ , nach Abkühlen in gleicher Form wieder ausfallend. Unter dem Mikroskop sind haarfeine 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- $\beta$ -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-kobalt-chlorid und mit den Ammoniakaten der zweiwertigen Metalle.

b) Monosulfonsäuren, die nicht mit Cl-, Br. oder NO<sub>2</sub>-substituiert sind.

	Chloride von Ni, Cu, Cd, Zn und deren Ammoniakate	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>
1.3-Xylol-4-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	kein Nd.	kein Nd.
Benzol-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	»	»
m-Sulfo-benzoesäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	»	»
p-Sulfo-benzoesäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	»	»
1.3-Xylol-5-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	mäßiger kryst. Nd.	»
1.2-Xylol-4-sulfonsäure	Von den NH <sub>3</sub> -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. Beim gemischt sind einige oktaedrische Kryst. Beim Umkrystallisieren erhält man nur die Oktaeder, durch Impfen kann man aber die eine oder die andere Form beliebig erzeugen. Die Lösung neigt zu Übersättigung	»
Naphtalin-1-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne NH <sub>3</sub> .	krystallin. Nd., aus heißem Wasser in sandiger Form umkrystallisierbar	
Naphtalin-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	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CHCl}]\text{Cl}_2$
6-Hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure	Reichliche Ndd. aus Blättchen. Ammoniakate sind leichter lösl.	dicker, flockiger Nd.	starker Nd. aus haarfeinen Nadeln
1-Hydroxy-naphthalin-5-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne $\text{NH}_3$ .	kein Nd.	kein Nd.
1-Hydroxy-naphthalin-4-sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne $\text{NH}_3$ .	kein Nd.	kein Nd.
Phenol- <i>p</i> -sulfonsäure	Kein Nd., weder mit noch ohne $\text{NH}_3$ .	•	•

Von den Säuren dieser Gruppe gibt nur die 1,2-Xylol-4-sulfonsäure 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  $\text{NO}_2$ -substituierten Monosulfonsäuren. Die Salze der  $\beta$ -Naphthalin-monosulfonsäure 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 Nickelsalzes, 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 Monosulfonsäure 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-kobalti-nitrat (Krystallkörner). Von Interesse ist nun, daß selbst diese Säure mit Croceokobaltsalz keine Fällung zu geben vermag, denn es geht daraus hervor, daß dem Rest  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$  eben ein besonders löslichkeits-erhöhender Charakter zukommt, weshalb er bei den Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Volumen und Löslichkeit nicht benutzbar ist.

Die  $\alpha$ -Naphthalin-monosulfonsäure verhält sich in ihren Fällungswirkungen im Gegensatz zur  $\beta$ -Säure ganz normal.

Die besonders auffälligen Fällungswirkungen der Dibrom- $\beta$ -naphthalin-monosulfonsäure (vergl. Abschnitt a) dürften auf ihre nahe Verwandtschaft mit der  $\beta$ -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 unbeträchtliche Fällung aus dünnen, langgestreckten Blättchen.

### c) Di- und Trisulfonsäuren.

Keine einzige der Di- oder Trisulfonsäuren, gleichgültig ob sie die Cl-, Br- und NO<sub>2</sub>-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-kobaltchlorid, [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, 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- $\beta$ -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 umkrystallisierbar. Schönes Salz.

1.3.5.7-Nitro-naphthalin trisulfonsäure: Pulvrigen 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.<sup>1)</sup>: 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 Molekülhälfte 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 regelmäßigem 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  $\text{CH}_3\text{.CO}_2$ -Restes oder selbst eines  $\text{SO}_4$ -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 Gesamttraum 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 Dissoziations Temperaturen der Verbindungen  $[\text{Me}(\text{NH}_2)_6]\text{Hal}$ , vom Jodid zum Fluorid.

<sup>1)</sup> 24. Mitteilung: B. 53, 548 [1920].