

Über Salze des Antimons mit organischen Säuren II.

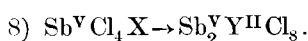
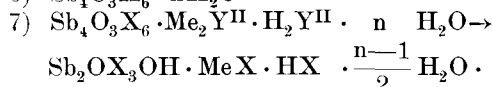
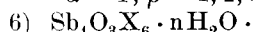
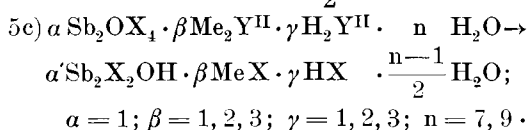
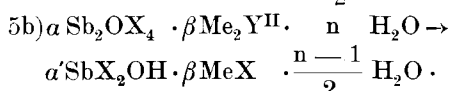
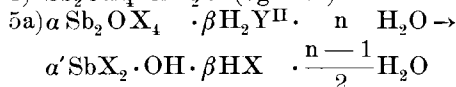
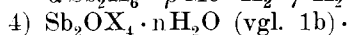
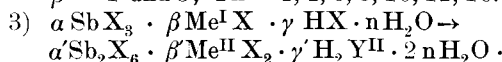
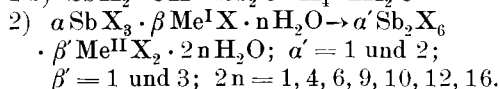
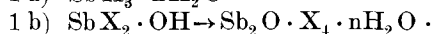
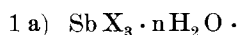
VON EDUARD JORDIS UND WILHELM MEYER.

(Eingeg. d. 5./12. 1903.)

(Fortsetzung.)

B. Mehrbasische Carbonsäuren.

1. Oxalsäure. Zahlreiche Arsen-, Antimon- und Wismutsalze sind bekannt, die besonders auch als Doppelsalze mannigfachster Art auftreten. Der Überblick wird sehr erleichtert, wenn man sich folgender „Typen“¹²⁾ bedient, unter welche sich die Salze entsprechend einreihen lassen.



Die Angaben von Moritz und Schneider¹³⁾ über die Löslichkeit von Sb_2O_3 in Oxalsäure und saurem oxalsauren Natrium sind im allgemeinen zutreffend, doch löst sich die von ihnen angegebene Menge des Natriumbioxalats bei Zimmertemperatur nicht auf, sondern erst bei ca. 60°; sie müssen also davon im Niederschlag gehabt haben. Auch gelang es uns nicht, bei der angegebenen Verdünnung die von Moritz und Schneider gefundene Antimonmenge bei 20° in Lösung zu bringen, dazu waren konzentriertere und heiße Lösungen nötig. Bei der Gleichheit der Reaktionen liegt hier ein unaufgeklärter Widerspruch vor.

Die Lösungen von Sb_2O_3 in Oxalsäure bieten ein gutes Beispiel des Reaktionsver-

laufes für den Fall, daß sich reichliche Mengen lösen, und daher die Oxydation bemerkbar wird. Eine Versuchsreihe wird dies zeigen:

6,0 g $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 10,8 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ zu 250 ccm gelöst = 0,48-n. 20. IV. angesetzt, tägliche Titrationen, die nicht alle angegeben sind.

Datum:	Temp.:	ccm Jodlsg.	Sb_2O_3
20. IV.	20°	0,45	= 0,043%
22. "	"	0,35	
23. "	"	"	
25. "	"	0,30	
27. "	"	"	
30. "	"	"	
1. V. auf 43,3	Säure	23 Na_2CO_3	
4. "	20°	13,7	= 1,30%
5. "	"	13,5	
6. "	"	13,5	
7. "	"	13,25	
8. "	"	13,30	
9. "	"	13,30	
11. "	"	12,90	
12. "	"	"	
13. "	"	"	
15. "	50°	15,70	= 1,48%
18. "	"	15,95	
19. "	"	15,80	
20. "	"	15,40	
22. "	65	16,30	= 1,53%
23. "	"	15,65	
25. "	"	16,01	
26. "	"	15,30	
29. "	"	15,00	
2. VI.	"	14,7	
5. "	"	14,4	
6. "	"	14,4	= 1,25%
15. "	20°	13,4	
22. "	"	11,95	
28. "	"	12,00	= 1,12%.

Der Parallelversuch mit $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Paste gibt dasselbe Bild.

Die Lösung wird täglich neun Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei der Titer langsam sinkt und dann konstant wird. Nach Zugabe des Alkalis, wobei saures Natriumoxalat ausfällt, steigt die Löslichkeit schnell an, um sogleich wieder zu sinken.

In diesen beiden Fällen kann man vielleicht annehmen, daß es sich um Kristallisationen von Salzen handelt, die zuerst in übersättigter Lösung vorlagen. Wird nun in der Wanne mit Rührvorrichtung auf 50° erwärmt, so steigt der Gehalt langsam zu einem Maximum, sinkt aber dann wieder. Beim Erwärmen auf 65° wiederholt sich dasselbe, der Gehalt sinkt immer mehr. Läßt man nun bei Zimmertemperatur stehen, so stellt sich langsam eine Löslichkeit ein, die geringer ist, als die vorher für 20° gefundene. Versetzt man nun eine Probe der Flüssigkeit mit konz.

¹²⁾ X = 1 wert. Säurerest

Y = 2 " "

Me^I = 1 wert. Base.

Me^{II} = 2 " "

¹³⁾ Z. physikal. Chem. 41, 136 (1902).

Salzsäure und KJ, so zeigt sich ein Gehalt an Stibiälsalz an, der hier 0,09% Sb_2O_3 betrug.

Der Titerrückgang entspricht dem gefundenen Gehalt an Sb^V , so daß in diesem Falle die Erscheinung nur auf Oxydation beruht.

Da diese Versuche 68 Tage an der Luft gestanden hatten, wurde am 14. VII. ein neuer angesetzt mit denselben Mengen, nur daß sogleich 5,75 g Na_2CO_3 zugesetzt wurden. Nunmehr fand sich ein etwas höherer Anfangswert, der am zehnten Tage mit dem früher gefundenen fast übereinstimmt.

15. VII.	20°	14,85 = 1,375% Sb_2O_3 ¹⁴⁾
17. "	"	13,10
20. "	"	12,75
21. "	"	12,55
22. "	"	12,45
23. "	"	12,40

Die Erscheinung im einzelnen zu deuten, muß den weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2. Malonsäure. Nur das normale Bleisalz: PbX_2 ist bekannt.

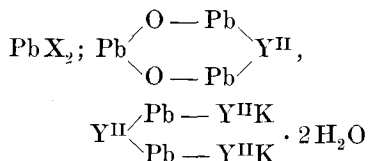
0,5 -n. Säure	5,2% 20° 5 ccm ca. 0,018 % Sb_2O_3
" 2S:1 Na	" " 0,0185 " "
" " 65° 150	" " 0,0180 " "
5,0 -n. "	" 50 " 0,043 " "

Auch hier findet beim Erwärmen ein Rückgang im Titer der Lösungen statt, während vorher durch den Alkalizusatz eine geringe Steigerung erfolgte.

Bei einer 38,64% = 3,715-n. Lösung änderte Zugabe von 1 K:2 Säure scheinbar nichts; beim Erwärmen — (3×8^h) — sinkt der Säuretitel schnell: 4,5—3,3—2,2 ccm KOH, weil Malonsäure dabei in Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt. Der Bodenkörper enthielt nur 94,4% Sb_2O_3 .

3. Bernsteinsäure.

Erwähnt sind Bleisalze der Formeln:



5,92% Säure = 0,5-n.

allein 20° 5 ccm ca. 0,002%

2,5:1 Na 20° u. 50° $\left. \begin{array}{l} 150 \\ 175 \end{array} \right\}$ " 0,002 "

Steigerung der Löslichkeit durch Alkali war nicht bemerkbar. Doch fällt auch nichts aus.

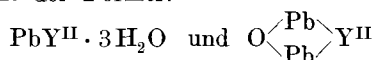
Mit Bernsteinsäureanhydrid reagiert Sb_2O_3 , doch muß man hochohitzen (ca. 250°). Der Körper löst sich in Eisessig. Auch wenn

man Antimonoxyde mit Eisessig und Bernsteinsäureanhydrid kochen läßt, löst sich viel auf. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle enthalten 3,6% Sb und 94,85 Säurerest, der Niederschlag, den absol. Alkohol in der Mutterlauge erzeugt:

58,84% Sb u. 22,02% Säurer.
ein andermal: 61,73% " 20,05% "

Extrahiert man ihn mit ganz absol. Alkohol im Soxhlet, so zeigt er nach vier Stunden 79,94% Sb und 16,58% Säure. Da beide Zahlen nie 100% geben, sind noch andere Gruppen im Körper, über welche der Fortgang der Arbeit Aufklärung bringen muß.

4. Maleinsäure. Zwei Bleisalze sind erwähnt der Formel:



28,73% = 2,5-n. Säure 20° 0,317% Sb_2O_3

Der Bodenkörper enthält 88,8% Sb_2O_3 .

Im Bodenkörper bilden sich nach einiger Zeit Kristalle, die von Antimon frei sind und sich bei der Prüfung als Fumarsäure erweisen. Die Maleinsäure ist also z. T. umgewandelt worden.

Als die Mutterlauge auf 2 Säure mit 1 KOH versetzt und vier Tage auf dem Wasserbade digeriert wurde, wobei der Säuretitel von 2,9 ccm KOH bis 2,5 ccm KOH pro 1 ccm Lösung abnahm, erschienen auch die vorgenannten Kristalle von Fumarsäure wieder. Der Bodenkörper enthielt 81,6% Sb_2O_3 . Aus der Mutterlauge fällt Alkohol bezw. Äther einen sehr voluminösen, und leichten Körper mit 8,17% Sb_2O_3 .

Zusammenfassung:

Moritz u.
Schneider

Oxalsäure: K¹⁵⁾ = 10

0,48-n.

allein 0,04 % Sb_2O_3

0,18%

2:1 Na 1,37 % "

2,15%

Malonsäure: K = 0,158

0,5-n.

5,00-n.

allein ca. 0,018% Sb_2O_3

0,053% Spur

2:1 Na 0,0185% "

Bernsteinsäure: K = 0,00165

0,5-n.

allein ca. 0,002% Sb_2O_3

2:1 Na 0,002% "

Bernsteinsäureanhydrid löst reichliche Mengen Sb_2O_3 .

Maleinsäure: K = 1,17

0,5-n.

2,5-n.

allein —

0,32%

2:1 Na —

0,32%

Umwandlung in Fumarsäure

¹⁵⁾ Ostwald, Z. physikal. Chem. 3, 281 f. 380 (1889).

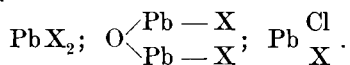
¹⁴⁾ Moritz und Schneider geben 2,15% an.

Fumarsäure: $K = 0,093$

Die Abnahme der Löslichkeit mit steigen der Reihe ist auch hier deutlich. Die Maleinsäure löst in 2,5-n. Lösung die sechsfache Menge wie Malonsäure in 5,00-n., wirkt also sicher stärker, wie Bernsteinsäure, entsprechend der doppelten Bindung.

C. Oxysäuren.

1. Glykolsäure: Bekannt sind Bleisalze der Formel:



Ein $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$,

bei dem also die Alkohol- und Säuregruppe ersetzt wäre, ist nicht sicher bestätigt.

a. 36,93% = 4,844-n. Säure erreicht nach drei Tagen bei 20° das zwanzig Tage unveränderte Maximum mit 1,63% Sb_2O_3 . Beim Erwärmen (je 8h an 3 Tagen) geht der Säuretiter auf 4,60-n. zurück und damit der Sb_2O_3 -Gehalt auf 1,32%.

Der Bodenkörper enthält 98,72% Sb_2O_3 . Aus der Mutterlauge fällt absol. Alkohol einen Körper mit 69,14% Sb, der eine kompliziertere Zusammensetzung hat, da das säureärmste Glykolat $\text{O} \cdot \text{Sb} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ nur 56,87% Sb enthält. Zugabe von 1 K:2 Säure steigert den Gehalt auf 11,6% und nach fünftägigem Digerieren im Wasserbad auf 12,16%. Der Bodenkörper hat auch jetzt 97,8% Sb_2O_3 .

Aus der Mutterlauge fallen Alkohol und Äther einen Körper, der kristallinisch ist und von Wasser, wie Alkalien unter Bildung von Antimonhydroxyd zersetzt wird. Die Analyse ergibt:

Sb 30,51%, K 15,05%, H_2O 1,5 %;

Sb 30,69 „ K 15,02 „ H_2O 2,85 „, be-

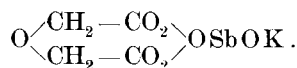
rechnet für: $2[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{SbOK}]\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Da Alkohol aus Lösungen, die der Hydrolyse unterliegen, immer basenreichere Körper ausfällt, wenn die Base die Hydrolyse erleidet, so ist der Körper nicht mit dem in Lösung wirklich vorhandenen identisch. Dessen Isolierung gelingt wegen der sirupösen Beschaffenheit der Konzentrate nur, wenn nicht zu geringe Materialmengen zur Verfügung stehen. Dann erscheint es in feinen verwirten Nadeln, die aus sehr wenig Wasser, in dem sie sich reichlich lösen, unzersetzt umkristallisiert werden können, wobei man zweckmäßig mit ein wenig Glykolsäure ansäuert. Das Produkt läßt sich bis 150° unverändert erhitzen (H_2O -Verlust 0,72%) verkohlt aber gegen 190°. Die Analyse ergab:

Sb $\begin{cases} 39,41\% \\ 39,14\% \end{cases}$ K 13,20% H_2O 0,72%;

Sb 39,08 „ K 12,75 „ — —

berechnet für:



Hier liegt also ein Anhydridsalz vor, was für die Theorie der Kalium-Antimon-Oxysäuresalze von Wichtigkeit ist.

2. Milchsäure.

Zinn-, Wismut- und Bleisalze sind angegeben. Antimonsalze außer dem Boehringerschen nicht.

a) Auch hier tritt die bei Oxalsäure beschriebene Erscheinung ein, daß die Hauptmenge Antimon schnell gelöst, das Maximum langsam erreicht wird, und dann namentlich in der Wärme der Titer langsam sinkt. Läßt man danach aber die Lösung in der Kälte stehen, so steigt der Titer wieder. Die merkwürdige Erscheinung wurde wiederholt beobachtet und kann nur so aufgefaßt werden, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffs und der reduzierenden der Milchsäure besteht, der durch Temperatursteigerung zugunsten des Sauerstoffs und umgekehrt verschoben wird. Beispielsweise zeigt dies folgende Reihe: 23.—26. V.: Abfall bei 65°, und dann bis 22. VI.: Anstieg bei 20°.

19. IV. 15 g- Sb_2O_3 + 27,17 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ zu 250 ccm = 1,209-n.

21. „ 20° 5,4 ccm Jodl. (0,84% J)

30. „ „ 5,7 „ „ = 0,545% Sb_2O_3

3. V. auf 3 S:1 Na_2CO_3

4. „ 20° 17,5 ccm Jodl.

11. „ „ 18,05 „ „ = 1,716% Sb_2O_3

14. „ 50° 18,15 „ „

20. „ „ 18,35 „ „

22. „ 65° 18,45 „ „

23. „ „ 18,65 „ „

25. „ „ 18,40 „ „

26. „ „ 18,35 „ „

8. VI. 20° 19,45 „ „

15. „ „ 19,60 „ „

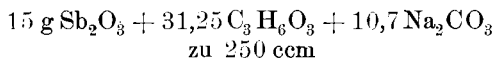
22. „ „ 19,70 „ „ = 1,84% Sb_2O_3 .

Parallelversuche gaben das gleiche Bild. Bei diesen Versuchen war $\frac{1}{3}$ statt $\frac{1}{4}$ Mol Na_2CO_3 auf 1 Säure genommen worden, was eine verminderte Auflösung zur Folge hatte; Alkalicarbonate fallen ihrerseits auch die Lösung des Kaliumantimonlaktats.

b) Eine andere 10,92% = 1,21-n. Lösung zeigte nach dreitägigem Schütteln 0,43%, nach 20-tägigem Stehen 0,47%, weiter nach fünftägigem Digerieren auf dem Wasserbade 0,68%

Sb_2O_3 ; im Bodenkörper sind 96,8% Sb_2O_3 . Zusatz von 1 Mol KOH : 2 Säure steigert die Konzentration auf 3,67% Sb_2O_3 , also das Doppelte der mit $\frac{1}{3}$ Mol Na_2CO_3 beobachteten. Die Lösung enthält auf 1 Mol Sb : 2,25 Mole KOH : 4,5 Mole Säure.

c) Ein weiterer Versuch mit der von Moritz und Schneider angegebenen 1,39-n. Lösung, am 14. VII. angesetzt mit



zeigte die Erscheinung des Rückganges wieder und zugleich einen höheren Gehalt an Sb_2O_3 :

15. VII.	20°	47,00 ccm	Jodl. = (0,81% J.)
17. "	"	50,80 "	"
20. "	"	52,65 "	"
23. "	"	54,55 "	" = 5,06% Sb_2O_3
24. "	"	51,25 "	"
25. "	"	51,50 "	"
27. "	"	51,50 "	"

Die Prüfung in salzsaurer Lösung mit Jodkalium ergab 0,065% Sb_2O_3 .

Moritz und Schneider finden 5,78% Sb_2O_3 , was auf eine größere Konzentration ihrer Lösung deutet.

d) 60,49% = 6,7-n. Säure

20°	1,06% Sb_2O_3	nach 4 Std.
"	2,05% Sb_2O_3	" 24 Std.
"	3,01% Sb_2O_3	" 36 Std.
"	3,24% Sb_2O_3	" 26 Tag.
100°	3,74% Sb_2O_3	" 2 Tag.

Bodenkörper 98% Sb_2O_3 .

Ätheralkohol fällt aus der Mutterlauge einen Niederschlag mit 52,68% Sb ; 53,33% würde $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Sb} = \text{O}$ erfordern.

e) Ein neuer Versuch, bei dem von Anfang an auf dem Wasserbad digeriert wurde, ergab nach vier Tagen 3,1% Sb_2O_3 wie vorher. Nach Zugabe von 1 KOH auf 2 Säure lösen sich bei zweitägigem Digerieren auf dem Wasserbad 30% Sb_2O_3 . Der Bodenkörper zeigt 95,64% Sb_2O_3 . Das Kaliumantimonyllaktat ist ungemein hygroskopisch, CO_2 erzeugt keine Fällung, wohl aber natürlich Na_2CO_3 oder NaHCO_3 ; Wasser zersetzt langsam; Eisessig löst glatt, und Äther fällt daraus das Salz aus. Die Lösung mit 30% Sb_2O_3 enthält auf 1 Mol Sb : 1,725 K: 3,475 Säure.

Die Konstitution der hier möglichen Salze wird Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung sein, bei denen auch die Antimonlaktate mit anderen Basen, z. B. Calcium, abgehandelt werden sollen. Die Salze sind zum Teil sehr kompliziert gebaut.

3. Weinsäure.

Die Antimonsalze der Weinsäure sind infolge der merkwürdigen Eigenschaften des

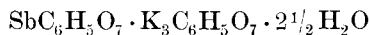
Brechweinsteins seit 1847, bis wohin wir die Literatur verfolgten, sehr häufig und gründlich bearbeitet worden; außerdem auch noch die Tartrate einer großen Zahl anderer Metalle. Die wichtigsten Untersuchungen fallen in eine Zeit, in der die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes dem Chemiker noch nicht bekannt waren; viele, in mühsamen Versuchen erhaltene und damals unerklärliche Körper kann man heute ohne weiteres als hydrolytisch gebildete, bzw. veränderte Verbindungen ansprechen. Eine Diskussion der außerordentlich interessanten Literatur würde hier zu weit führen; sie wird bei Gelegenheit der speziellen, experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes erfolgen. Auch hier kann man die sämtlichen Verbindungen auf wenige Typen zurückführen.

In den Rahmen dieser Arbeit fallen zwei Versuchsreihen:

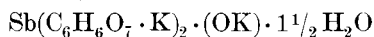
- 0,5-n. Säurelösung bei 20°: 3,1 % Sb_2O_3 in 6 Tagen langs. gestieg. bis 3,9 % Sb_2O_3 Zugabe v. 0,4 Mol. Na^1) als Na_2CO_3 zu 0,5 Molen = 1 Äquivalent Säure 20° 6,08% Sb_2O_3 in 17 Tag., tgl. 9^h geschüt. 20° 6,72% Sb_2O_3 das Maximum erreicht, u. auf 6,65% Sb_2O_3 in 5 Tagen bei 20° gesunken.
- Von neuem angesetzt: 72 Weinsäure + 21 Na_2CO_3 zum Liter, nach 24^h bei 20°: 5,86% Sb_2O_3 nach 5 Tagen bei 20°: 6,17% Sb_2O_3 Dann erhitzt a. 65°: Maxim. 6,84% Sb_2O_3 in 7 Tagen erreicht, darauf langs. Rückg. in 6 Tagen auf 6,12% Sb_2O_3
- 4,29-n. Lösung von Weinsäure zeigt sich beim eintägigen Kochen am Rückflußkühler mit Sb_2O_3 gesättigt und enthält 34,86% Sb_2O_3 , nach 3 Monaten (20°) finden sich darin 0,198% Sb_2O_3 .

4. Zitronensäure.

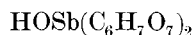
Ein Antimonsalz



kann auch als Analogon zum Brechweinstein aufgefaßt und:



geschrieben werden; auch die NH_4 -, Na-, Ba-Verbindung davon und die freie Säure



sind bekannt. Ferner kennt man Arsen-, Blei- und Wismutsalze.

Die Lösungen zeigen ebenfalls den langsamen Anstieg bis zur Sättigung nach Lösung der Hauptmenge Sb_2O_3 und den späteren Abfall.

Eine 0,78-n. = 2,34 äquivalente Lösung enthielt maximal 3,4% Sb_2O_3 , nach Zusatz von 0,707 Molen = 1,414 Äquivalent Na_2CO_3 ¹⁶⁾

¹⁶⁾ Nach Moritz und Schneider.

