

5. Von Vorteil ist, wenn das normale Balysche Rohr so abgeändert wird, daß gegenüber dem nach oben gerichteten Vorratsgefäß ein Rohr angebracht ist, so daß ohne Änderung der Justierung das Gefäß durch Spülen gereinigt werden kann und so nicht nur die Absorption als Funktion der Schichtdicke, sondern auch als Funktion der Konzentration bestimmt werden kann.

6. Die Vorteile der Methode sind klar. In wenigen Minuten läßt sich ein Dutzend Aufnahmen machen, da außer z. B. der Veränderung der Absorptionslänge nur ein neues Drahtstück einzuklemmen ist. Die Intensität aller Aufnahmen ist ein für allemal die gleiche, weil sie allein durch Kapazität, Funkenstreckenlänge und Drahtdicke gegeben ist. Die ganze Anordnung ist auch mit einfachsten Instituts-hilfsmitteln herstellbar.

Über physikalische Eigentümlichkeiten des Spektrums der zer-spratzenden Drähte wird an anderer Stelle gelegentlich berichtet werden.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut d. Universität, Januar 1922.

88. Hans Schmidt: Abweichendes Verhalten des Lithiumhydroxyds gegenüber Natrium- und Kaliumhydroxyd bei der Hydratisierung der polymeren Aryl-stibinsäuren. (Über aromatische Antimonverbindungen, V.)

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Chem. Fabrik von Heyden A.-G.]

(Eingegangen am 2. Februar 1922.)

Die hydratisierende Wirkung wäßriger verd. Natronlauge auf die polymeren Aryl-stibinsäuren ist von mir früher beschrieben worden¹⁾. Während zur Lösung der trimolekularen Phenyl-stibinsäure $[3(C_6H_5.SbO_2)H_2O] + nH_2O$ ca. 1 Mol NaOH genügt und auch Phenol-phthalein bei diesem Alkaliverbrauch anfangs den Neutralpunkt anzeigt, wird beim Stehen der klaren Lösung mehr NaOH verbraucht, bis bei nicht ganz 3 Mol NaOH der durch Phenol-phthalein angezeigte Neutralpunkt bestehen bleibt. Das wurde als Aufspaltung der trimolekularen zur monomolekularen Stibinsäure gedeutet. Neuerdings wurde zum Vergleich auch das Verhalten gegen Kali- und Lithion-lauge geprüft. Das Ergebnis war Folgendes:

Phenyl-stibinsäure I und II (Vorbehandlung wie die loc. cit. beschriebenen Präparate; vergl. dort auch näheres wegen der Versuchsanordnung):

¹⁾ A. 421, 174 [1920].

0.5 g wurden in 100 ccm Wasser und 20 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (alles CO_2 -frei) in einer Glasstöpsel-Flasche mit Glaskugeln zur Lösung geschüttelt und nach 3 Tagen mit $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert (Phenol-phthalein). Es hatte dann verbraucht:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|-----------------------|--------------------------|------|-------|
| Präparat I | 17.8 | — | 12.9 |
| Präparat II | 17.5 | 17.4 | 12.1 |

Auch bei längerer Einwirkung, Erhitzen auf 50° , »Nachrücken« (vergl. loc. cit.), erhöhte sich der Verbrauch an Lithionlauge nicht.

p-Chlorphenyl-stibinsäure¹⁾, aus dem Chlorid durch Zerlegen mit Wasser hergestellt:

Versuchsanordnung wie bei der Phenyl-stibinsäure:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 16.9 | 16.8 | 16.9 |

m-Nitrophenyl-stibinsäure²⁾,

1. aus dem Chlorid durch Zerlegen mit Wasser hergestellt:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 15.1 | — | 15.0 |

2. aus alkalischer Lösung durch Fällen mit verd. Schwefelsäure gewonnen:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 13.6 | 13.6 | 13.2 |

m-Nitro-*p*-chlor-phenyl]-stibinsäure³⁾,

1. aus dem Chlorid durch Zerlegen mit Wasser gewonnen:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 14.2 | — | 14.2 |

2. aus alkalischer Lösung mit verd. Schwefelsäure gewonnen:

| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 13.5 | — | 13.5 |

p-Aminophenyl-stibinsäure, aus dem Chlorid durch die berechnete Menge NaOH in Freiheit gesetzt:

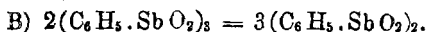
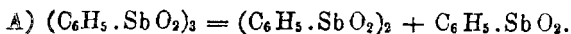
| | ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH | -KOH | -LiOH |
|------------------------------|--------------------------|------|-------|
| 0.5 g verbrauchten | 14.2 | 14.0 | 11.6 |

Aus den Versuchen ergibt sich:

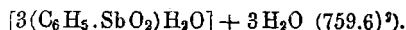
Während Kali- und Natronlauge in ihrer hydratisierenden Wirkung auf Phenyl-stibinsäure sich gleich verhalten, wird bedeutend weniger Lithionlauge verbraucht. Nimmt man an, daß NaOH und KOH zur monomolekularen Form aufspalten, was dem tatsächlichen Alkaliverbrauch nahe entspricht, so folgt, daß Lithionlauge die Phenyl-stibinsäure nur bis zu

¹⁾ A. 421, 207 [1920]. ²⁾ Ebenda, S. 202. ³⁾ Ebenda, S. 208.

einer Zwischenstufe zu hydratisieren vermag. Stöchiometrisch sind hier zwei einfache Möglichkeiten¹⁾:



Gleichung A bedeutet einen Verbrauch von 2 Mol LiOH, Gleichung B einen Verbrauch von 1½ Mol LiOH auf 1 Mol Phenylstibinsäure.



| Berechnet für 0.5 g Sbst. | Gefundener Anfangswert ³⁾ | | Gefundener Endwert | |
|---|---|---|--|--|
| | Präp. I | Präp. II | Präp. I | Präp. II |
| Für 1 Mol Alkalihydroxyd 6.58 ccm ⁿ / ₁₀ -Alkalilauge | 7 ccm ⁿ / ₁₀ -NaOH | ca. 6.7 ccm ⁿ / ₁₀ -NaOH | — | — |
| Für 1½ Mol Alkalihydroxyd 9.87 ccm ⁿ / ₁₀ -Alkalilauge ⁴⁾ | — | — | — | — |
| Für 2 Mol Alkalihydroxyd 13.16 ccm ⁿ / ₁₀ -Alkalilauge | — | — | 12.9 ccm ⁿ / ₁₀ -LiOH | 12.1 ccm ⁿ / ₁₀ -LiOH |
| Für 3 Mol Alkalihydroxyd 19.74 ccm ⁿ / ₁₀ -Alkalilauge | — | — | 17.8 ccm ⁿ / ₁₀ -NaOH | 17.5 ccm ⁿ / ₁₀ -NaOH |

Das Ergebnis spricht für einen Verbrauch von 2 Mol LiOH, mithin für Gleichung A. Bei Präparat I (aus salzsaurer Lösung mit Wasser ausgefällt) ist die Annäherung an den für 2 Mol LiOH berechneten Wert am größten. Bei Präparat II (aus alkalischer Lösung mit Mineralsäure gefällt) ist zu berücksichtigen, daß auch der mit NaOH und KOH erhaltene Endwert niedriger ist als bei I.

Es darf somit der Schluß gezogen werden, daß Lithionlauge die trimolekulare Phenylstibinsäure nach Gleichung A aufspaltet, dagegen die dabei gebildete dimolekulare Phenylstibinsäure nicht weiter zu hydratisieren vermag.

¹⁾ Der Einfachheit halber ist die Phenylstibinsäure schematisch als Anhydrid formuliert.

²⁾ s. loc. cit., S. 192, Formel B. Präp. II liegt in seiner Zusammensetzung zwischen Formel A (741.6) und B (759.6), was wegen des geringen Unterschiedes hier nicht berücksichtigt wurde.

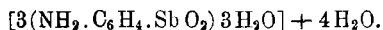
³⁾ Die Anfangswerte sind aus der Tabelle, loc. cit., S. 197, zur besseren Gesamtübersicht mit hierhergesetzt.

⁴⁾ Der Verbrauch von 1½ Mol Alkali als Endwert tritt annähernd ein, wenn man Phenylstibinsäure mit Natronlauge auf den Anfangswert neutralisiert und die Lösung stehen läßt; loc. cit., S. 195.

Daß die erste Stufe der Aufspaltung nach Gleichung A, welche mit Lithionlauge festgehalten wird, leichter erreicht wird als die zweite Stufe, die völlige Aufspaltung zur monomolekularen Form, läßt sich bereits aus dem loc. cit., S. 194, 195 für die beim »Nachrücken« mit NaOH gefundenen Zahlen ersehen: Der Verlauf ist im Anfang wesentlich schneller als gegen Ende. Eine feinere Untersuchungsmethode würde das jedenfalls noch schärfer erkennen lassen.

Dieses Verhalten der Phenyl-stibinsäure ändert sich völlig, wenn saure Substituenten in den Benzolkern treten. *p*-Chlor-, *m*-Nitro-, *m*-Nitro-*p*-chlor-phenyl-stibinsäure werden durch Lithionlauge ebenso hydratisiert wie durch Natronlauge.

Dagegen ist bei *p*-Aminophenyl-stibinsäure ebenso wie bei Phenyl-stibinsäure der Verbrauch an LiOH geringer und zwar ebenfalls, wie die Berechnung ergibt, 2 Mol LiOH entsprechend:



Ber. für 0.5 g Subst.

Gef. Endwert

| | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----|---|
| für 2 Mol Alkalihydroxyd | 11.65 ccm Alkalilauge | . . | 11.6 ccm $\frac{1}{10}$ -LiOH |
| » 3 » | 17.47 » | » | 14.2 » $\frac{1}{10}$ -NaOH ¹⁾ |

Es ergibt sich also, daß die basische Aminogruppe am Verhalten der Phenyl-stibinsäure gegenüber Lithionlauge nichts ändert, wohingegen durch Eintritt der sauren Substituenten Cl und NO₂ die Phenyl-stibinsäure auch für Lithionlauge zur monomolekularen Form aufspaltbar wird.

Zwischen diesen beiden Klassen von Benzol-Substituenten, den sauren und basischen, hatte sich bereits (loc. cit., S. 210) ein deutlicher quantitativer Unterschied in der Beeinflussung der Hydratisierung des Antimonsäure-Restes gezeigt, insofern als dieselben sauren Substituenten (Cl, NO₂) im Benzolkern der Phenyl-stibinsäure die Hydratation stark beschleunigten, wogegen die basische Aminogruppe (dort in *meta*-Stellung) etwas verzögernd wirkte.

¹⁾ Daß bei NaOH der Endwert besonders stark unter dem für 3 Mol NaOH berechneten liegt, hat seinen Grund jedenfalls darin, daß man hier nicht mit einem größeren Überschuß Mineralsäure, der wieder lösen würde, die verwendete Aminophenyl-stibinsäure isolieren konnte. Die Stibinsäure wird etwas Alkali zurückhalten. Vergl. die loc. cit., S. 182 zitierten Beobachtungen von Delacroix über Tri- und Tetraantimonsäuren; vergl. auch den viel niedrigeren Endwert der mit einer schwächeren Säure wie Essigsäure gefällten *m*-Aminophenyl-stibinsäure, loc. cit., S. 227. Essigsäure zerlegt noch weniger vollständig. Der Unterschied im Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -LiOH und $\frac{1}{10}$ -KOH, auf den es hier ankommt, tritt trotzdem deutlich hervor. Über die Herstellung und Eigenschaften der *p*-Aminophenyl-stibinsäure werde ich in einer folgenden Publikation berichten.

Man kann jetzt also, die beiden Beobachtungen zusammenfassend, sagen, daß saure Substituenten im Benzolkern der Phenyl-stibinsäure die Hydratisierung der trimolekularen Form zur monomolekularen Form begünstigen. Dies zeigt sich einmal darin, daß z. B. Chlor- und Nitrophenyl-stibinsäure viel schneller durch Natronlauge hydratisiert werden als Phenyl-stibinsäure. Zweitens äußert sich das darin, daß Lithionlauge, welche die Phenyl-stibinsäure nicht bis zur monomolekularen, sondern nur bis zu dimolekularen Form aufzuspalten vermag, dagegen z. B. Chlor- und Nitrophenyl-stibinsäure bis zur monomolekularen Form hydratisiert.

Die basische Aminogruppe andererseits, wenn sie in den Benzolkern der Phenyl-stibinsäure eintritt, verzögert die Hydratation etwas und verändert das besondere Verhalten gegenüber Lithionlauge nicht.

Daß die Lithionlauge hier so stark von der Natronlauge und Kalilauge abweicht, ist überraschend. Zwar unterscheiden sich bekanntlich viele Lithiumsalze in der Löslichkeit, im Wasserbindungsvermögen charakteristisch von den Kalium- und Natriumsalzen, aber LiOH in der stark verdünnten Lösung ist in der Basizität doch nicht wesentlich von NaOH und KOH verschieden.

Was mit Hilfe des Indicators sichtbar gemacht wird, die langsame Neutralisation, setzt sich aus zwei Reaktionen zusammen: Die Aufspaltung (Hydratation) des Moleküls, welche Zeit braucht und die eigentliche, momentan verlaufende Neutralisation der jeweils bei der Spaltung neu gebildeten Stibinsäure¹⁾.

Da nun, wie gesagt, der Unterschied in der Basizität von verd. Lithionlauge gegenüber den anderen Alkalien als gering bekannt ist, erscheint es fraglich, ob das abweichende Verhalten von LiOH bei der Hydratisierung der Stibinsäuren lediglich als in der Basizität begründet anzusehen ist und ob man nicht vielmehr an spezifische (katalytische) Eigenschaften von KOH und NaOH denken muß, welche LiOH in minderem Grade hat. Doch ist hiermit wieder schwer in Einklang zu bringen, daß durch eine Beeinflussung der Acidität der anderen Reaktionskomponente (Einführung von sauren Substituenten in die Aryl-stibinsäuren) die Abweichung von LiOH vollständig aufgehoben wird.

¹⁾ In der langsamen Neutralisation gleicht die Phenyl-stibinsäure den organischen Pseudosäuren. Es wäre interessant, ob bei Pseudosäuren schon ein abweichendes Verhalten der Lithionlauge beobachtet ist. Mir ist nichts dergleichen bekannt.