

62. Die Komplexbildungstendenz des dreiwertigen Antimons in wässriger Lösung

von G. Andereg und S. Malik¹⁾

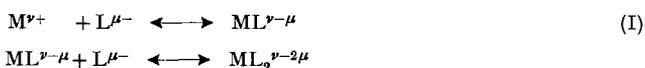
Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(23. II. 70)

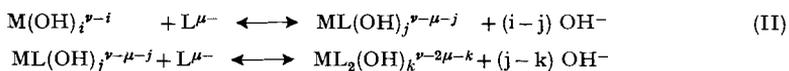
Summary. The formation of the complexes of trivalent antimony ion with the following ligands has been investigated with pH measurements: D-tartaric acid, L-tartaric acid, catechol, catechol-3,5-disulfonic acid, 2,3-dihydroxybenzoic acid, mercaptoacetic acid, *rac*-thiomalic acid, *meso*-, *rac*-dithiotartaric acid, and mercapto-ethanol. Using the determined equilibrium constants, a classification of the ligands with respect to their ability to sequester the cation studied is given. In a discussion in which data of the literature are also included the structure of the tartar emetic, the possibility of a volumetric determination of the antimony, some problems concerning the coordination number, and the structure of the complexes are examined.

1. Einleitung.

Die Tendenz eines Metall-Ions, Komplexe mit einem Liganden L zu bilden, lässt sich am besten ausgehend von einer Lösung des Metallaquoions und des protonierten Liganden untersuchen. Auf diese Weise kann man nämlich dann direkt die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (I) nach bekannten Methoden [1] ermitteln. Diese Gleichgewichtskonstanten sind mit den stufenweisen Komplexbildungskonstanten



der Komplexe $ML_n^{v-n\mu}$ identisch. Liegt das Metall-Ion in Lösung in der Form eines Hydroxokomplexes $M(OH)_i^{v-i}$ vor, dann können nur die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (II) erhalten werden, die in keiner direkten Korrelation mit der



Stabilitätskonstante der Komplexe des hypothetischen Aquoions stehen. Sinnvolle Vergleiche zwischen den Konstanten mit verschiedenen Liganden, wie sie etwa mit den für die Gleichgewichte (I) erhaltenen Daten möglich sind, lassen sich dann nicht mehr leicht durchführen. Dies hauptsächlich darum, weil im allgemeinen in den betrachteten Komplexen des Typs $M_qL_n(OH)_i$ der Index i nicht gleich gross ist und der Einfluss des Hydroxyl-Ions als Ligand daher nicht ausgeschaltet werden kann. Trotz dieser Einschränkung ist es aber möglich, aus den Konstanten von (II) die Stabilisierung von Komplexen durch zusätzliche Chelatbildung (Chelateffekt) quantitativ zu berechnen, da in den betrachteten Komplexen mit einfachen und mit Chelat-Liganden die gleiche Anzahl Koordinationsstellen beansprucht wird. Das hier unter-

¹⁾ Diese Arbeit bildet einen Teil der Dissertation Nr. 4440 der ETH, Zürich, von S. Malik, in welcher die experimentellen Resultate sowie die Berechnung der einzelnen Konstanten enthalten sind.

suchte dreiwertige Antimon gehört zu dieser zweiten Gruppe der Metall-Ionen, für welche nur die Gleichgewichte des Typs (II) untersucht werden können. Nach *Jander & Hartmann* [2] scheint dieses Kation selbst in konzentrierter Perchlorsäure nicht zu existieren, denn aus solchen Lösungen gewinnt man das Antimonylperchlorat SbOClO_4 . Es ist anzunehmen, dass auch stark saure Lösungen die solvatisierte Partikel SbO^+ enthalten. Löslichkeitsmessungen zeigen, dass das mononukleare SbO^+ ins monomolekulare $\text{Sb}(\text{OH})_3$ übergeht, falls die Konzentration der Mineralsäure in der Lösung unterhalb 0,1M gebracht wird. Der pK -Wert von SbO^+ bei den von uns eingehaltenen Bedingungen – Ionenstärke 0,1 (NaClO_4) und 20°C – beträgt 1,28. Die wässrigen Lösungen zwischen pH 2 und 11 enthalten nur den schwerlöslichen Trihydroxokomplex $\text{Sb}(\text{OH})_3$, der übersättigte Lösungen bildet, falls er durch Zerfall von löslichen Komplexen gebildet wird. Oberhalb pH 11 steigt die Löslichkeit von Sb^{3+} durch Bildung eines Hydroxokomplexes, vermutlich $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ [3]. In dieser Arbeit werden die Versuche zur Bestimmung der Konstanten der Gleichgewichte des Typs (II) für $M^{n+} = \text{Sb}^{3+}$ beschrieben. Von grosser Wichtigkeit sind die Konstanten, in denen die Konzentration des Antimon(III)-hydroxids auftritt, weil diese eine Klassifizierung der Liganden nach der Komplexbildungstendenz erlauben. Wie weiter gezeigt wird, konnten viele dieser Konstanten nur durch Anwendung von Hilfsliganden oder -metallen bestimmt werden.

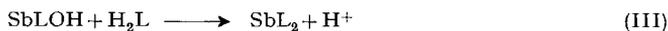
1.1. *Historisches*. Schon *Paracelsus* wusste, dass Weinsäure und Tartrate merkliche Mengen Antimon zu lösen vermögen. In der paracelsischen Heilkunde haben die Antimonpräparate eine grosse Bedeutung. Schon 1638 wurde das Kaliumtartratoantimoniat(III) hergestellt, das unter dem Namen Brechweinstein bekannt ist. In der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts wandte man das Antimon als eine Art Universalmittel an, doch ging im Laufe der nächsten Jahrhunderte der Gebrauch von Antimonpräparaten zurück. In letzter Zeit haben mehrere Antimonkomplexe eine neue und wichtige Anwendung bei der Heilung bestimmter Tropenkrankheiten gefunden.

2. Untersuchung der Komplexbildung des dreiwertigen Antimons

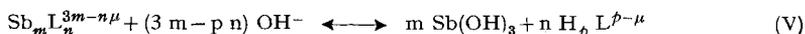
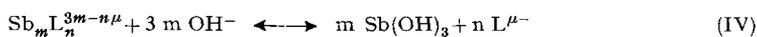
2.1. *Methoden*. – Für die Aufklärung der Gleichgewichte wurden alkalimetrische Titrations an Lösungen durchgeführt, welche Sb_2O_3 bzw. SbCl_3 und Ligand enthielten. In vielen Fällen findet beim Zusammengeben der Komponenten vollständige Komplexbildung statt. Im untersuchten pH-Bereich hat das Chlorid-Ion keinen Einfluss auf die Komplexbildung [4]. Die molaren Verhältnisse Sb:L, evtl. Sb:H bzw. OH in den Komplexen lassen sich aus dem Laugenverbrauch bis zur Erreichung des entsprechenden Endpunktes bestimmen, doch sind oft zusätzliche Messungen für die Ermittlung der Nuclearität notwendig. Aus den experimentellen Ergebnissen, d. h. den pH-Werten bei gegebenem Laugenverbrauch, kann man zudem die Konstanten der Gleichgewichte, die zwischen pH 3 und 11 auftreten, berechnen. Ausserhalb dieser Grenzen werden die Konzentrationen des Wasserstoff-Ions bzw. des Hydroxyl-Ions so gross, dass die aus dem Ausdruck $[\text{H}]_t - [\text{H}] + [\text{OH}]$ bzw. $[\text{OH}]_t - [\text{OH}] + [\text{H}]$ berechneten Konzentrationen der Gleichgewichtspartner mit einem sehr grossen Fehler behaftet sind. $[\text{H}]_t$ bedeutet die totale Konzentration der starken Säure, die man zur Lösung der unprotonierten Komplexe und Liganden hinzugefügt hat (Protonenbilanz). $[\text{OH}]_t$ entspricht dagegen der totalen Menge starker Base, die man der hypothetischen Lösung des protonierten neutralen Liganden und Sb^{3+} zugegeben hat. Der im sauren Milieu gebildete Komplex wird oft durch Laugenzugabe in andere Teilchen übergeführt. Folgende Reaktionen konnten dabei beobachtet werden:

1) *Einfache Deprotonierung*. Z. B. geht der Diäthylentriaminpentaacetatkomplex SbHL^- in SbL_2^{2-} , oder der Komplex SbL_2 der Mercaptoessigsäure (H_2L) in SbL_2OH über.

2) *Weitere Aufnahme von Ligandmolekeln*. Der im sauren Milieu gebildete Brenzcatechinatkomplex SbLOH nimmt zwischen pH 4 und 6 eine Ligandmolekel nach (III) auf.

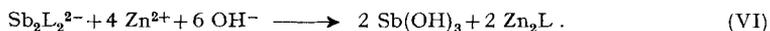


3) *Hydrolyse des Komplexes durch Bildung von Antimonhydroxid*. Wie schon besprochen, erhält man dabei für millimolare Antimonlösungen übersättigte homogene Lösungen an mononuclearem Antimon(III)-hydroxid. Die Berechnung der experimentellen Messdaten erlaubt dann die Ermittlung der Konstanten des Gleichgewichts (IV)



bzw. (V), wie dies z. B. im Falle von einigen Polyaminocarboxylaten gezeigt wurde [4] [5]. Diese Konstanten werden in dieser Arbeit Zersetzungsconstanten der Komplexe genannt. Die vollständige Auswertung der Gleichgewichte für den Komplex mit N-(Hydroxyäthyl)-äthylendiamin-N, N, N'-triacetat ist an anderer Stelle beschrieben worden [4].

Die Konstante K_{IV} lässt sich berechnen, sofern alle Dissoziationskonstanten von H_pL ($p = \mu, \mu - 1, \dots, 1$) bekannt sind. Für Liganden mit alkoholischen Gruppen ist dies aber oft nicht der Fall, da deren Deprotonierung in einem pH-Bereich stattfindet, in welchem die pH-Methode versagt. In den Fällen, wo die Konstanten von H_pL nicht bekannt sind, kann man nur K_{V} angeben. In manchen Fällen findet die Bildung von Sb(OH)_3 in einem pH-Bereich, in welchem die Auswertung möglich ist, nur statt, wenn Hilfs-Metallionen im Messgut anwesend sind. Der mit *meso*-Dithiotartrat gebildete Komplex ist beispielsweise so stabil, dass dessen Hydrolyse zu Sb(OH)_3 nur in Anwesenheit eines Metall-Ions wie z. B. Zn^{2+} eintritt, was mit Dithiotartrat nach (VI) belegt wird (siehe Fig. 1).



Die mathematische Analyse der Messdaten, die man den Gleichgewichten vom Typ 1), 2) und 3) zugeordnet hat, dient nicht nur zur Bestimmung der entsprechenden Konstanten, sondern auch zur Prüfung der Nuclearität der gebildeten Komplexe. So konnten wir einzig durch solche Rechnungen zeigen, dass das Antimon(III)-D-tartrat dimer vorliegen muss [5]. Die Gleichgewichtskonstanten von (IV) und (V) sind von grosser Bedeutung, weil man damit für gegebene analytische Zusammensetzung und fixierten pH-Wert der Lösung die Konzentrationen des hydrolysierten und komplexierten dreiwertigen Antimons berechnen kann, was aber auch zu Schlüssen über die Stabilität der betrachteten Komplexe führt. Es lag deshalb nahe, die Konstante von (V) für alle möglichen Antimonkomplexe $\text{Sb}_m\text{L}_n^{3m-n\mu}$ zu bestimmen. (V) lässt sich in den wenigsten Fällen zwischen pH 3 und 11 realisieren. Es wurde deshalb versucht, neben den Messungen mit Lösungen, deren Zusammensetzung bereits besprochen wurde, andere durchzuführen, aus welchen indirekt die Gleichgewichtskonstante von (IV) oder von (V) berechnet werden kann. Falls im messbaren pH-Bereich der gebundene Ligand $\text{L}^{\mu-}$ mit $\text{L}^{*\nu-}$ nach (VII) verdrängt wird, kann man aus Messungen

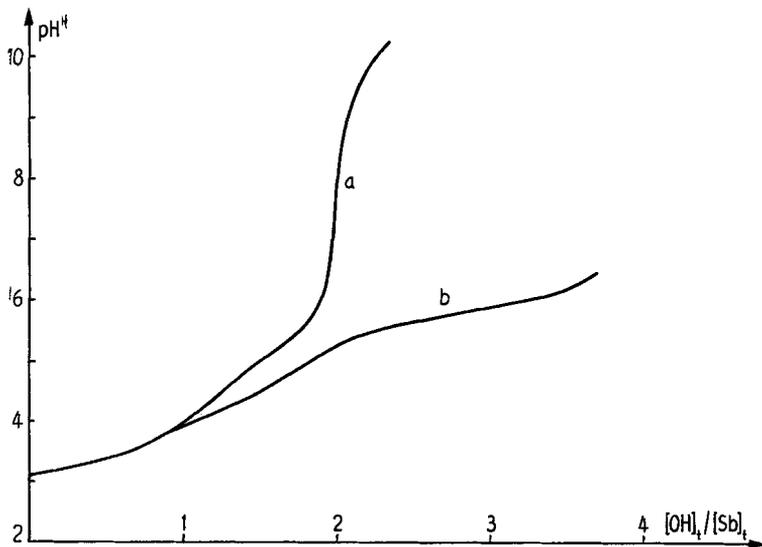
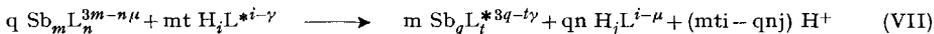


Fig. 1. Alkalimetrische Titration eines äquimolaren Gemisches von $Sb(OH)_3$ und meso-Dithioweiensäure

a) allein; b) in Anwesenheit von Zink-Ion $[Sb]_t = 10^{-3} M$; $[Zn^{2+}] = 10^{-2} M$

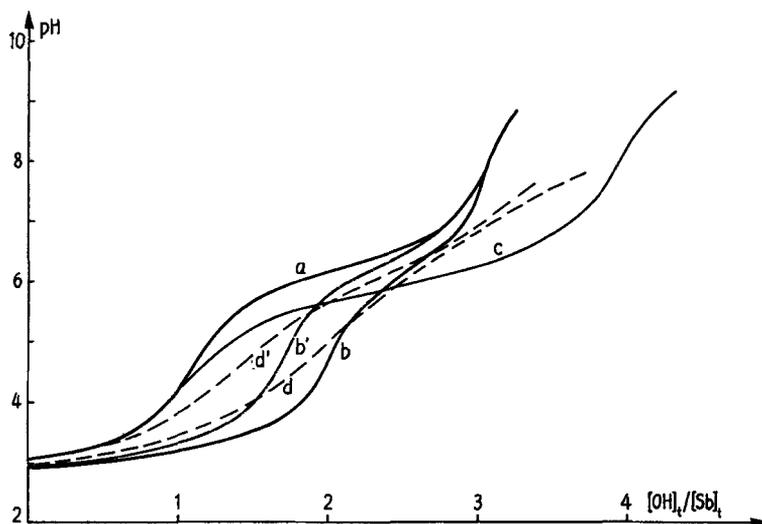
mit den Gemischen der beiden Liganden in Anwesenheit von Sb^{3+} die entsprechende Konstante K_{VII} berechnen. Besonders wichtig ist die Untersuchung solcher Reaktio-



nen, wenn für einen Komplex, z. B. $Sb_m L_n^{3m-n\mu}$, die Konstante von (IV) oder (V) bekannt ist, da die Kombination derselben mit K_{VII} die Berechnung der Konstante K_{IV} oder K_V des Komplexes $Sb_q L_t^{*3q-t\gamma}$ erlaubt. Selbstverständlich ist es bei der Untersuchung von Gleichgewichten des Typs (VII) notwendig, sich zu vergewissern, ob im Messgut Mischkomplexe, d. h. Assoziate, in welchen beide Liganden beteiligt sind, gebildet werden. Zum besseren Verständnis dieser Austauschreaktionen sind hier Beispiele angeführt, in welchen einer der Liganden EDTA ist. Diese Reaktionen sind besonders wichtig, weil für $SbEDTA^-$ die Konstante K_V bekannt ist. $SbEDTA^-$ selbst zerfällt nach (V) zwischen pH 6 und 7 und kann deshalb nur unterhalb pH 6 für den Austausch (VII) eingesetzt werden. Wir betrachten Gemische, in welchen die Gesamtkonzentrationen an dreiwertigem Antimon und an EDTA gleich gross sind und die wechselnde Mengen des konkurrierenden i -fach protonierten Liganden $H_i L^{*i-\gamma}$ enthalten. Zwei Grenzfälle sind zu erwarten, die aus der Form und Lage der Titrationskurve erkannt werden:

a) $L^{*i-\gamma}$ ist bis zum pH-Wert, bei welchem $SbEDTA^-$ hydrolysiert, nicht konkurrenzfähig, und folglich erhält man die gleiche Titrationskurve wie ohne Ligand $L^{*i-\gamma}$, falls $H_i L^{*i-\gamma}$ nicht deprotoniert wird.

b) $L^{*i-\gamma}$ wird beim Zusammengeben von $Sb(III)$ komplex gebunden, worauf die Lösung neben den eventuell freigesetzten Wasserstoff-Ionen $H_j EDTA^{j-4}$ und $Sb_q L_t^{*3q-t\gamma}$ enthält. Die Titrationskurve lässt sich dann aus derjenigen des Gemisches von $Sb(OH)_3$ und $H_i L^{*i-\gamma}$ und von $H_j EDTA^{j-4}$ additiv erhalten.


 Fig. 2. Austauschreaktionen mit SbEDTA^-

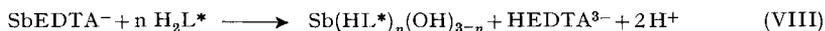
 Alle Gemische enthalten $[\text{SbEDTA}^-]_t = 10^{-3}\text{M}$

- | | |
|---|---|
| a) allein und mit Glykol | c) mit Catechol: $[\text{L}^*]_t = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ |
| b) mit Dithioglykol: $[\text{L}^*]_t = 1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ | d) mit Thioglykol: $[\text{L}^*]_t = 3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ |
| b') mit Dithioglykol: $[\text{L}^*]_t = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ | d') mit Thioglykol: $[\text{L}^*]_t = 10 \cdot 10^{-3}\text{M}$ |

In den beiden Fällen a) und b) findet im untersuchten pH-Bereich kein Ligandaustausch des Typs (VII) statt. In Fig. 2 sind die Titrationskurven von SbHEDTA^- wiedergegeben, für welche als H_iL^* die folgenden Verbindungen eingesetzt wurden: Glykol, Thioglykol, Dithioglykol und Catechol. Diese Verbindungen werden erst im alkalischen Milieu deprotoniert und verbrauchen unterhalb pH 6 starke Base nur im Falle einer Komplexbildung. In Anwesenheit von Glykol wird die Titrationskurve von SbHEDTA^- nicht verändert, was beweist, dass dieser Ligand keinen stabilen Komplex mit Antimon(III) zu bilden vermag (Fall a)). Mit Dithioglykol ist die Lösung nicht homogen, doch erkennt man die Bildung eines 2:3-Komplexes, der aber im untersuchten pH-Bereich schwerlöslich ist (Fall b)). Im Gemisch $\text{Sb}:\text{EDTA}:\text{L}^* = 1:1:1,5$ wird die ganze Menge Antimon mit Dithioglykolat gebunden, und man erkennt aus der Titrationskurve die Puffergebiete des freigesetzten protonierten Liganden H_jL^{j-4} . Mit den restlichen zwei Liganden liegt die Titrationskurve zwischen denjenigen der zwei Grenzfälle, und es findet dagegen ein Austausch zwischen pH 4 und 6 statt.

Für die weitere Interpretation und Berechnung werden noch die Titrationskurven der Gemische ohne EDTA benötigt, aus welchen die Zusammensetzung der L^* -Komplexe und eventuell einige Konstanten der zugeordneten Gleichgewichte bestimmt werden können. Beim Thioglykol benötigt man, unabhängig von der Konzentration des Liganden, bis zum Endpunkt immer drei Mole Base pro Mol gelöstem SbCl_3 ; somit können für die gebildeten Komplexe die Zusammensetzungen bezüglich folgender Komplexe angegeben werden: $\text{SbL}^*(\text{OH})$, SbHL_2^* und $\text{Sb}(\text{HL})_3$, im allgemeinen $\text{Sb}(\text{HL}^*)_n(\text{OH})_{3-n}$ ($n = 1, 2$ und 3), oder deren Polymere. Man kann sich leicht vergewissern, dass alle diese Komplexe ungeladen sind. Nach den Messergebnissen in

alkalischem Milieu, die unter 2.2 und 2.3 besprochen werden, ist der gebildete Komplex wahrscheinlich monomer. Für die Bestimmung seiner Zusammensetzung sowie der Gleichgewichtskonstante K_{VII} werden die Titrationskurven mit $[L^*]_t = 3$ und $10 \cdot 10^{-3}M$ verwendet. Es ist anzunehmen, dass nur ein Komplex gebildet wird, und zwar nach der Reaktion (VIII), mit $0 < n \leq 3$. Man prüft, für welchen n -Wert die



Gleichgewichtskonstante K_{VIII} für alle Messpunkte der Titrationskurven in Anwesenheit von Thioglykolat innerhalb der erwarteten Fehlergrenze bleibt. Es zeigt sich dabei, dass $n = 2$ und $K_{VIII} = 10^{-3,05}$ ist. Bei den Berechnungen wird neben den Partnern der Reaktion (VIII) noch $Sb(OH)_3$ berücksichtigt, das teilweise durch die Zersetzung von $SbEDTA^-$ entsteht. So ergeben sich die folgenden vier Beziehungen:

$$[L^*]_t = [H_2L^*] + n[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] \quad (1)$$

$$[EDTA]_t = [H_3EDTA^-] + [H_2EDTA^{2-}] + [HEDTA^{3-}] + [SbEDTA^-] \quad (2)$$

$$[Sb]_t = [Sb(OH)_3] + [Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] + [SbEDTA^-] \quad (3)$$

$$[OH]_t - [OH^-] + [H^+] = 2[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] + 2[Sb(OH)_3] - [H_2EDTA^{2-}] \quad (4)$$

$[]_t$ bedeutet die Gesamtkonzentration der in Klammern bezeichneten Partikel und $[OH]_t$ die Menge starker Base, die man dem Gemisch aus $SbEDTA^-$ und H_2L^* zugefügt hat. Die Protonierungskonstanten von EDTA [6] ($\kappa_p = [H_pEDTA^{p-4}]/[H^+]^p[EDTA^{4-}]$) und die Bildungskonstante von $SbEDTA^-$ aus $Sb(OH)_3$ und H_2EDTA^{2-} [4] ($K_B = [SbEDTA^-][OH^-]/[Sb(OH)_3][H_2EDTA^{2-}]$) sind bekannt und werden für die Elimination von drei der vier Unbekannten des Systems (1), (2), (3) und (4) verwendet: Man erhält das System (1') bis (4') mit den Unbekannten $[H_2L^*]$, $[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}]$, $[H_2EDTA^{2-}]$ und $[Sb(OH)_3]$. Aus folgenden Überlegungen kann man leicht einen Weg für die Berechnung der Unbekannten finden: Da ein Teil des

$$[L^*]_t = [H_2L^*] + n[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] \quad (1') = (1)$$

$$[EDTA]_t = (1 + \kappa_3/\kappa_2 [H^+]) [H_2EDTA^{2-}] + K_B[OH^-]^{-1}[Sb(OH)_3][H_2EDTA^{2-}] \quad (2')$$

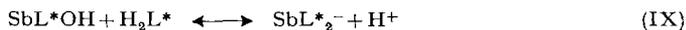
$$[Sb]_t = [Sb(OH)_3] + [Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] + K_B[OH^-]^{-1}[Sb(OH)_3][H_2EDTA^{2-}] \quad (3')$$

$$[Oh]_t - [OH^-] + [H^+] = 2[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}] + 2[Sb(OH)_3] - [H_2EDTA^{2-}] \quad (4')$$

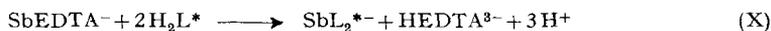
$SbEDTA^-$ nach (VIII) den L^* -Komplex bildet und eine entsprechende Menge Wasserstoff-Ionen freigesetzt wird, ist bei der alkalimetrischen Titration der Lösung mit Thioglykol für die Erreichung eines bestimmten pH-Wertes mehr Lauge notwendig. Es wird in erster Näherung angenommen, dass der Mehrverbrauch allein für die Reaktion (VIII) verwendet werde, was einen vorläufigen Wert für die Konzentration $[Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}]$ liefert. Man kann dann aus (1') $[H_2L^*]$, somit aus (2') und (4') $[Sb(OH)_3]$ und $[H_2EDTA^{2-}]$ berechnen. Diese Konzentrationen erlauben die Berechnung der Summe der rechten Seite von (3'). Die angenommene Konzentration von $Sb(HL^*)_n(OH)_{3-n}$ wird so lange variiert, bis die nach (1'), (2') und (4') berechneten Konzentrationen auch (3') erfüllen. Die so ermittelten Konzentrationen werden dann für die Berechnung der Konstante K_{VIII} verwendet, für $n = 1, 2$ und 3 .

Catechol bildet dagegen die folgenden Komplexe: SbL^*OH und SbL_2^{*-} . Die Gleichgewichtskonstante von (IX) lässt sich dabei leicht ermitteln, indem man die

Messungen aus Mischungen mit einem Ligand/Metall-Verhältnis von mindestens 2 verwendet. K_{IX} ist nicht von der Gesamtkonzentration $[Sb]_t$ und $[L^*]_t$ abhängig;



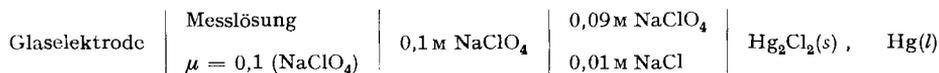
somit kann Mononuclearität der Komplexe angenommen werden. Wegen der Schwerlöslichkeit von SbL^*OH ist der Konzentrationsbereich, in welchem die Untersuchungen durchgeführt werden können, begrenzt. Immerhin sind fünf Titrationskurven aufgenommen worden mit Gemischen, in welchen $[Sb]_t$ zwischen 2 und $8 \cdot 10^{-3} M$ und $[L^*]_t$ zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-3} M$ variiert wurde. Die erhaltene Konstante ist in Tabelle 1 zu finden. Die Berechnung der Messdaten der Austauschreaktion (X)



mit $SbEDTA^-$, die in Fig. 1 wiedergegeben sind, wird analog derjenigen mit Thio-glykol ausgeführt. Neben $SbL^*_2^-$ wird aber auch SbL^*OH gebildet, das bei der Berechnung berücksichtigt werden muss. Durch Anwendung einer elektronischen Rechenmaschine lässt sich auch in diesem Falle die langwierige Iteration in kurzer Zeit durchführen.

2. 2. Experimenteller Teil. – Hier werden die experimentellen Ergebnisse unserer Messungen besprochen, sofern sie nicht von uns anderswo behandelt wurden, wie z. B. diejenigen mit D-Tartrat [5] und mit den Polyaminocarboxylaten [4] als Liganden.

2.2.1. *Messapparatur und -technik.* Die Messzelle bestand aus einem thermostatierten Titriergefäß von 100 ml Inhalt, das mit der folgenden Messkette versehen war:



Der Polyäthylendeckel, mit dem das Gefäß verschlossen war, besass Bohrungen, durch die Elektroden, Bürette, Elektrolytbrücke und die Leitungsröhre für das Inertgas geführt werden können. Die Lösungen waren in den meisten Fällen anfänglich sauer, wurden ständig mit reinem Stickstoff gespült und waren somit CO_2 -frei. Die Messkette wurde mittels alkalimetrischer Titrations von starken oder schwachen Säuren bekannten pK-Wertes geeicht. Die Messungen wurden bei konstanter Ionenstärke durchgeführt, und der gemessene *pH-Wert* hat die Bedeutung des *negativen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration*.

2.2.2. *Die Messergebnisse.* Wir haben uns darauf beschränkt, nur diejenigen Systeme quantitativ zu untersuchen, bei denen die Komplexe an mindestens einem der drei besprochenen Reaktionstypen (Deprotonierung, Ligandenaufnahme oder Hydrolyse von Komplexen) in einem auswertbaren pH-Bereich teilnehmen. Die Resultate der Auswertung sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Einfachheit halber wird unter 2.2.2.1–2.2.2.4 bei jedem untersuchten Liganden zuerst die entsprechende neutrale Verbindung angegeben, dann folgt eine Beschreibung der Messungen, oft mit graphischen Darstellungen illustriert. Am Schluss der Beschreibung werden die nachgewiesenen Komplex-Ionen angegeben.

2.2.2.1. *O-Liganden.* – D-Weinsäure: H_4L [5]. Gefundene Komplex-Ionen: $Sb_2L_2^{2-}$, $SbLOH^{2-}$ und $SbL(OH)_2^{3-}$ (siehe unter 4.1).

L-Weinsäure: H_4L . Die Titrationskurven mit L-Weinsäure sind identisch mit denjenigen in Anwesenheit von D-Weinsäure und zeigen eindeutig, dass in beiden Fällen die gleichen Komplexe mit der gleichen Stabilität entstehen.

meso-Weinsäure: H_4L . Diese Säure scheint wesentlich schwächere Komplexe zu bilden als die optisch aktiven Verbindungen, im Einklang mit den Ergebnissen von *Reihlen & Hezel* [7]. Die Unterschiede in der Stabilität sind schon aus den alkalimetrischen Titrationskurven der neutralen Säure in Anwesenheit einer äquimolaren Menge $Sb(OH)_3$ ersichtlich (siehe Fig. 3). Im Falle der D-

Tabelle 1. Erhaltene Konstanten der untersuchten Gleichgewichte
gültig bei 20°C und einer Ionenstärke 0,1 (NaClO₄). Genauigkeit: etwa ± 0,05–0,1 log.-Einheiten

	pK-Werte		Gleichgewichte zwischen verschiedenen Komplexen Sb _x L _y (OH) _z	Zersetzungskonstante Gleichung (IV, V)	log K
D-Weinsäure	H ₄ L	H ₄ L: 2,83; H ₃ L: 4,02	$\log \frac{[\text{SbLOH}]^2}{[\text{Sb}_2\text{L}_2][\text{OH}]^2} = 10,16$	$K_V(m = 2; n = 2; p = 2)$	6,07
L-Weinsäure	H ₄ L	H ₄ L: 3,16; H ₃ L: 4,55			
meso-Weinsäure	H ₂ L	H ₂ L: 9,45; HL: 12,8 ^a	$\log \frac{[\text{SbLOH}][\text{H}_2\text{L}]}{[\text{SbL}_2][\text{H}]} = 2,37$	$K_V(m = 1; n = 2; p = 1)$	-5,44
Brenzcatechin	H ₃ L	H ₃ L: 7,68; HL: 12,6 ^a	$\log \frac{[\text{SbLOH}][\text{H}_2\text{L}]}{[\text{SbL}_2][\text{H}]} = 1,23$	$K_V(m = 1; n = 2; p = 1)$	-3,95
Tiron	H ₃ L	H ₃ L: 4,33; H ₂ L: 8,83	$\log \frac{[\text{SbLOH}][\text{H}_2\text{L}]}{[\text{SbL}_2][\text{H}]} = 2,8$	$K_V(m = 1; n = 1; p = 1)$	-4,17
2,3-Dihydroxy- benzoesäure	H ₃ L	H ₃ L: 5,75; HL: 10,9			
Alizarin- sulfonsäure	H ₄ L	H ₃ L: 6,5			
Pyrogallolrot	H ₂ L	H ₂ L: 3,55; HL: 10,19			
Mercaptoessig- säure	H ₃ L	H ₃ L: 3,17; H ₂ L: 4,62	$-\log \frac{[\text{SbL}_2\text{OH}][\text{H}]}{[\text{SbL}_2]} = 7,58$	$K_{IV}(m = 1; n = 2)$	6,92
rac-Mercapto- äpfelsäure	H ₄ L	H ₄ L: 2,40 ^a ; H ₃ L: 3,46 ^a			
meso-Dithio- weinsäure	H ₂ L	H ₂ L: 9,44 ^a ; HL: 11,82 ^a	$-\log \frac{[\text{SbLOH}]^2[\text{H}]^2}{[\text{Sb}_2\text{L}_2]} = 13,17$	$K_{IV}(m = 2; n = 2)$	9,2
		$\log \beta_1(\text{Zn}): 15,82$ $\log \frac{[\text{Zn}_2\text{L}]}{[\text{Zn}][\text{ZnL}]} = 3,85$			

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	pK-Werte		Gleichgewichte zwischen verschiedenen Komplexen $Sb_xI_y(OH)_z$		Zersetzungskonstante Gleichung (IV, V)	log K
rac-Dithio-weinsäure	H_4L	H_4L : 2,25; H_3L : 3,96	$-\log \frac{[Sb(OH)_3][SbL_2]}{[SbLOH]^2[OH]} = 10,7$			
	H_2L :	9,61; HL: > 11				
	SbL:	4,90				
	H_4SbL_2 : H_2SbL_2 :	2,57; H_3SbL_2 : 3,60 4,61; $HSbL_2$: 6,82				
Thioglykol	H_3L	H_2L : 9,45			$K_{V^b}(m = 1; n = 2; p = 2)$	1,73
	SbHL ₂ :	7,98				
Äthylendiamin-tetraessigsäure	H_4L	2;	H_3L : 2,7;	H_2L : 6,16	$K_{IV}(m = 1; n = 1; p = 1)$	12,46
	H_4L :	2,43;	H_3L : 3,45;	H_2L : 6,12	$K_{IV}(m = 1; n = 1; p = 1)$	11,24
Diäthylentriamin-pentaessigsäure	H_5L :	1,5;	H_4L : 2,6;	H_3L : 4,27	$K_{IV}(m = 1; n = 1; p = 1)$	9,82
	H_2L :	8,60				
	SbHL:	3,57				
N'-Hydroxy-äthylen-diamin-triessigsäure	H_4L :	2,39;	H_3L : 5,41		$K_{IV}(m = 1; n = 1; p = 2)$	4,58
	SbHL:	3,1				

 a) Literaturdaten [9]; b) $SbL_2 + H^+ - Sb(OH)_3 + 2H_2L$.

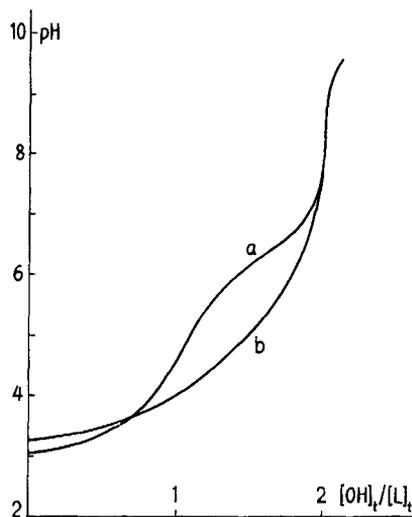


Fig. 3. Titration äquimolarer Gemische von $Sb(OH)_3$ und Weinsäuren
a) D-Weinsäure; b) meso-Weinsäure

Weinsäure ist die vollständige Bildung von $Sb_2L_2^{2-}$ mit einem Sprung bei $[OH]_t/[Sb]_t = 1$ gekennzeichnet, und erst bei höheren pH-Werten zerfällt es in $Sb(OH)_3$ und H_2L^{2-} neben Bildung von $SbLOH^{2-}$. Bei der meso-Weinsäure überlappen sich die Puffergebiete sehr stark. Deshalb ist die Zusammensetzung der gebildeten Assoziat nicht erkenntlich. Die 1:1-Gemische sind zudem nur bei hohen Neutralisationsgraden homogen. Wir haben deshalb auf die quantitative Aufklärung der Gleichgewichte verzichtet.

Brenzcatechin: H_2L . Die Titrationskurve des löslichen 1:2-Komplexes SbL_2^- mit starker Säure ist in Fig. 4 abgebildet (Kurve a). Nach Zugabe von zwei Molen Säure pro Mol Antimon beträgt der

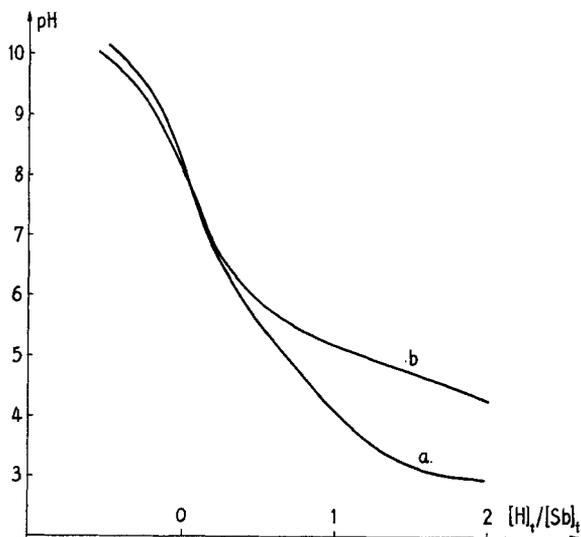
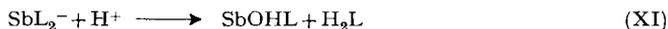


Fig. 4. Titration der 1:2-Komplexe $SbL_2^{3-2\mu}$ von o-Diolen mit starker Säure
a) mit Brenzcatechin; b) mit 2,3-Dihydroxybenzoesäure

pH-Wert 3 und entspricht einem Verbrauch von 1 Mol Säure pro Mol Antimon ($[\text{SbL}_2^-]_t = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$). Die Auswertung von mehreren Titrationskurven zeigt, dass die Reaktion (XI) stattfindet. Der gebildete Hydroxokomplex SbOHL fällt wegen seiner geringen Löslichkeit bei langem Stehen aus. Die Gleichgewichtskonstante von (XI) ist die einzige Konstante, die man direkt aus



den Titrationsen des Komplexes mit starker Säure bzw. Base erhalten kann. Der 1:2-Komplex zersetzt sich bei Laugenzugabe unterhalb pH 10 nicht: für die Ermittlung der Zersetzungskonstante des Komplexes in $\text{Sb}(\text{OH})_3$ wurden die Resultate von Titrationsen in Anwesenheit von EDTA als Hilfsligand verwendet, die bereits besprochen wurden. Die Bildung der Brenzcatechinatkomplexe findet dann bei höheren pH-Werten statt (siehe Fig. 2), und zwar durch Zersetzung des SbEDTA -Komplexes nach (X). Die Titration von Lösungen, welche Brenzcatechin und Mercaptoessigsäure neben dem dreiwertigen Antimon enthalten, zeigt eindeutig, dass der Komplex mit dem ersten Liganden in alkalischer Lösung, derjenige mit dem zweiten Liganden in saurer Lösung stabiler ist. Es ist deshalb zu erwarten, dass im mittleren pH-Bereich ein Ligandenaustausch nach (XII) stattfindet, dessen quantitative Untersuchung die Ermittlung der Zersetzungskonstante des Komplexes mit dem Anion der Mercaptoessigsäure ermöglichen würde. Genaue Messungen in einem breiten

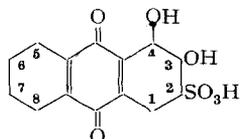


Konzentrationsbereich haben aber ergeben, dass auch Mischkomplexe SbLL^{*-} gebildet werden, deren Anwesenheit die Ermittlung der zugehörigen Konstanten erschwert. Komplex-Ionen: SbLOH , SbL_2^- .

2,3-Dihydroxybenzoesäure: H_3L . In Fig. 4 ist auch die Titrationskurve des 1:2-Komplexes SbL_2^{3-} mit starker Säure abgebildet (Kurve b). Da der freigesetzte Ligand H_2L^- im untersuchten pH-Bereich noch ein Proton aufnimmt, liegt die Titrationskurve höher als bei Brenzcatechin (pK von $\text{H}_3\text{L} = 4,3$). Im Gegensatz zum Brenzcatechinkomplex ist der Monohydroxokomplex SbOHL^- geladen und für die Messungen genügend löslich. Das Verhalten dieses Liganden ist sonst identisch mit demjenigen des Brenzcatechins. Komplex-Ionen: SbLOH^- und SbL_2^{3-} .

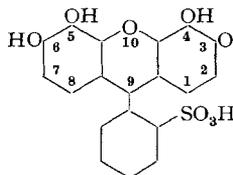
Brenzcatechin-3,5-disulfosäure (Tiron): H_4L . (Siehe die zwei vorstehenden ähnlichen Verbindungen.) Komplex-Ionen: SbLOH^{2-} und SbL_2^{5-} .

9,10-Dihydro-3,4-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracensulfonsäure, Alizarinsulfonsäure: H_3L . Sie bildet einen farbigen 1:2-Komplex, der oberhalb pH 7,5 in $\text{SbL}_2\text{OH}^{4-}$ übergeht. Die Komplexe

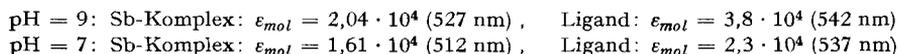


sind in 0,1M NaClO_4 schwerlöslich. Der grösste Unterschied in der molaren Extinktion zwischen den Lösungen des Liganden allein und des Komplexes wird im pH-Bereich 6–7 beobachtet. Bei pH = 6: SbL_2^{3-} : $\epsilon_{mol} = 1,31 \cdot 10^4$ ($\lambda = 480 \text{ nm}$) und HL^{2-} : $\epsilon_{mol} = 6,6 \cdot 10^3$ ($\lambda = 522 \text{ nm}$).

o-(4,5,6-Trihydroxy-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)-benzoesulfonsäure, Pyrogallolrot: H_4L . Der in saurem Milieu gebildete, gefärbte 1:1-Komplex geht in neutraler Lösung in SbLOH über. Die Kom-



plexe und die Verbindung selbst sind wenig löslich ($\sim 10^{-4} \text{M}$). Die Unterschiede in der Absorption zwischen Ligand und Komplex lassen sich durch folgende Daten zusammenfassen:



2.2.2.2. *S-Liganden*. – *Dithioglykol*: H_2L . Bildet schwerlösliche Assoziate der Zusammensetzung Sb_2L_3 .

2.2.2.3. *S- und O-Liganden*. – *Mercaptoessigsäure*: H_2L . Bildet einen stabilen 1:2-Komplex SbL_2^- , der bei Laugenzugabe in $SbL_2(OH)^{2-}$ übergeht. Der pK -Wert von SbL_2^- beträgt 7,58 (siehe Fig. 5). Ein kleiner Gang der pK -Werte ist erkenntlich, wenn man Messdaten von Titrationskurven mit Gemischen verschiedener Gesamtkonzentration an SbL_2^- vergleicht. Dies beruht auf der Tatsache, dass in den verdünnteren Lösungen neben $SbL_2(OH)^{2-}$ auch $Sb(OH)_3$ und HL^- gebildet werden. Man kann sogar aus den erhaltenen Resultaten die Konstante des entsprechenden Gleichgewichtes berechnen, welche wenig von derjenigen abweicht, die man aus anderen Methoden er-

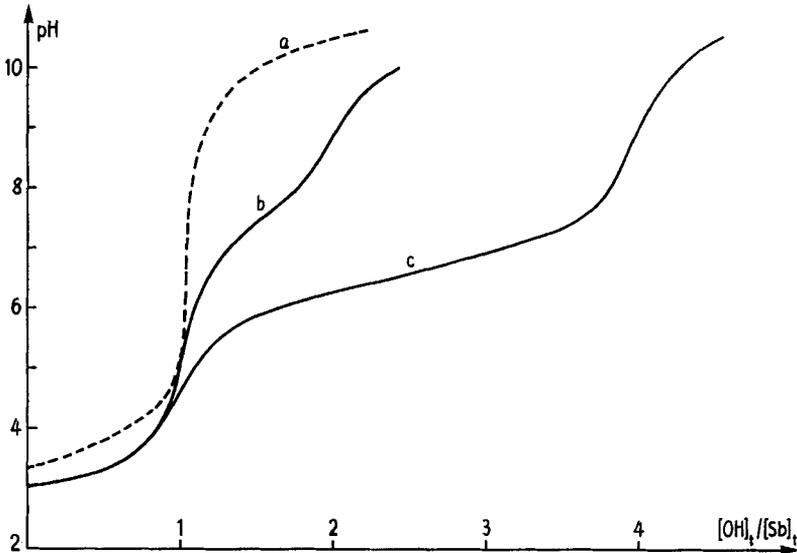
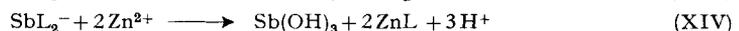
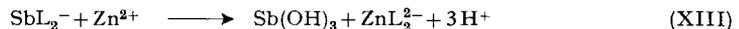


Fig. 5. Titrations von Mercaptoessigsäure

- a) allein: $[L]_t = 1 \cdot 10^{-3} M$; b) in Anwesenheit von $Sb(OH)_3$: $[L]_t = 2 \cdot 10^{-3} M$; $[Sb]_t = 10^{-3} M$;
c) in Anwesenheit von $Sb(OH)_3$ und Zn^{2+} :
 $[L]_t = 2 \cdot 10^{-3} M$; $[Sb]_t = 10^{-3} M$; $[Zn^{2+}]_t = 10^{-3} M$

hält. SbL_2^- kann man z. B. in Anwesenheit eines Hilfsmetalls titrieren, in analoger Weise wie mit *meso*-Dithioeinsäure (siehe 2.1. und (VI)). Die Auswertung der in Fig. 5 graphisch dargestellten Messergebnisse der Titration des 1:2-Komplexes in Anwesenheit des zweiwertigen Zink-Ions ist in diesem Falle etwas komplizierter, weil sowohl ZnL als auch ZnL_2^{2-} zugleich nach (XIV) bzw. (XIII) gebildet werden. Ein approximativer Wert wurde zudem aus der Austauschtitration mit Catechol

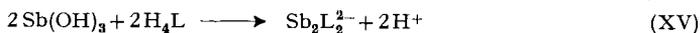


erhalten, wobei man annahm, dass keine Mischkomplexe auftreten. Er ist deutlich tiefer als derjenige, welcher nach den zwei andern besprochenen Methoden ermittelt wurde. Wie die Kurve der Fig. 5 zeigt, ist $HSbL_2$ eine starke Säure. Komplex-Ionen: SbL_2^- und $SbL_2(OH)^{2-}$.

DL-Thioäpfelsäure: H_3L . Ähnlich wie die Mercaptoessigsäure bildet sie einen stabilen 1:2-Komplex SbL_2^{3-} . Er geht in saurem Milieu in $HSbL_2^{2-}$ und $H_2SbL_2^-$ über, da vermutlich je eine Carboxylatgruppe der zwei Ligandmolekeln nicht koordiniert ist (pK -Werte von $H_2SbL_2^-$: 3,84 und 4,66). Im alkalischen Milieu werden neben $SbL_2(OH)^{4-}$ auch $Sb(OH)_3$ und HL^{2-} gebildet. Es ist aber schwer, die Konstanten der zwei Gleichgewichte unabhängig voneinander zu ermitteln, weil die zusätzliche Bildung eines Hydroxo-1:1-Komplexes *a priori* nicht ausgeschlossen werden kann und zudem die Puffergebiete für Lösungen mit überschüssigem Ligand in einem wesentlich höheren pH-Bereich liegen, wo der Ligand selbst weiter deprotoniert wird. Es wurde deshalb auf die quanti-

tative Untersuchung dieser Gleichgewichte verzichtet. Die Zersetzungskonstante des 1:2-Komplexes erhielt man wie bei der Mercaptoessigsäure durch Anwendung der Austauschreaktionen (XIII) und (XIV).

meso-Dithioweinsäure: H_4L . Die alkalimetrischen Titrationskurven haben gezeigt, dass in saurem Milieu ein stabiler 2:2-Komplex gebildet wird. In Fig. 1 ist die Titrationskurve (Kurve a) eines Gemisches äquimolarer Mengen an $Sb(OH)_3$ und H_4L wiedergegeben. Erst nach Zugabe von zwei Molen Base pro Mol Antimon findet am Äquivalenzpunkt eine starke pH-Änderung statt. Dies entspricht der Bildung eines Hydroxokomplexes, da für die Bildung des neutralen Komplexes nur ein Mol Base pro Mol Antimon nach (XV) notwendig wäre. Die Messdaten unterhalb $[OH]_t/[Sb]_t = 1$



lassen vermuten, dass zuerst protonierte Komplexe gebildet werden, deren Stabilität und Zusammensetzung nicht eindeutig angegeben werden kann. Im Bereich $1 < [OH]_t/[Sb]_t < 2$ lässt sich die Auswertung leicht durchführen. Es zeigt sich, dass nach (XVI) eine Änderung der Nuclearität



stattfindet. Wie schon besprochen, erlaubt die Auswertung der Ergebnisse des Austausches (VI), in Fig. 1 graphisch dargestellt, die Ermittlung der Zersetzungskonstante K_{IV} . Komplex-Ionen: $Sb_2L_2^{2-}$ und $SbLOH^{2-}$.

DL-Dithioweinsäure: H_4L (siehe Fig. 6). Sie bildet nicht nur einen 1:1-, sondern auch einen 1:2-Komplex. Der 1:1-Komplex scheint monomer zu sein und geht bei pH 4,9 in einen Hydroxokomplex $SbLOH^{2-}$ über. In Gemischen, in denen die Konzentration des Liganden mindestens

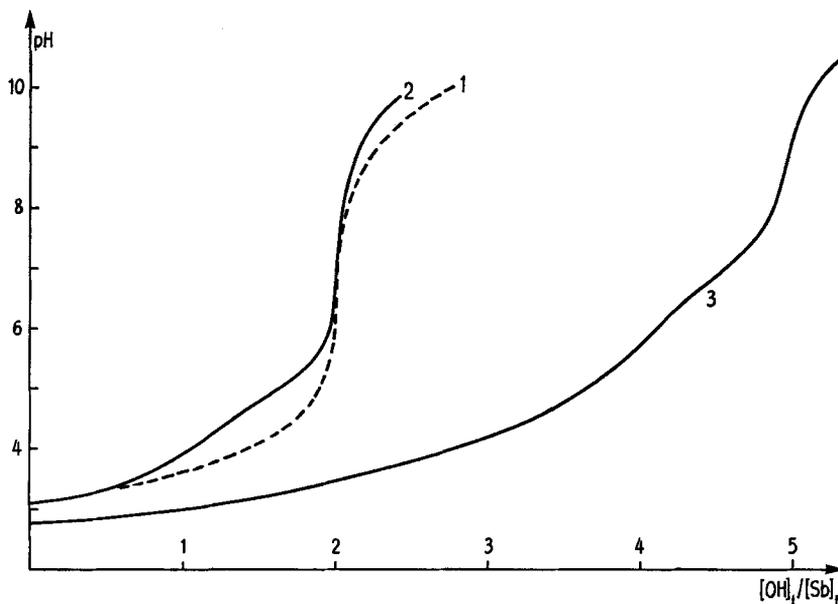


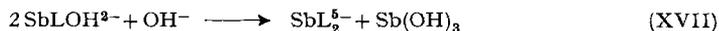
Fig. 6. Komplexbildung mit DL-Dithioweinsäure. Titration von:

Titration der Säure a) allein: $[L]_t = 10^{-3}M$

b) in Anwesenheit einer äquimolaren Menge $Sb(OH)_3$

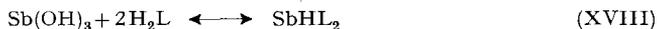
c) mit doppelter Menge Komplexbildner: $[L]_t = 2 \cdot 10^{-3}M$; $[Sb]_t = 10^{-3}M$

doppelt so gross ist wie diejenige des Antimons, wird schon unterhalb pH 3 ein 1:2-Komplex H_4SbL_2 gebildet, der stufenweise die vier Protonen abgibt. Der neutrale Komplex SbL_2^{5-} ist nur in alkalischem Milieu beständig; entsteht auch aus dem 1:1-Hydroxokomplex nach (XVII).



Die Konstanz von K_{XVII} für Messdaten aus Lösungen verschiedener Gesamtkonzentration an SbL^- kann als Beweis für die Mononuclearität von $Sb(OH)_2^-$ und folglich von SbL^- betrachtet werden. Es ist uns aber nicht gelungen, auch indirekt die Konstante K_V zu ermitteln. Man hat nämlich festgestellt, dass die in Frage kommenden Hilfs-Metallionen stabile polynucleare Komplexe bilden, deren Stabilitätskonstanten mit der pH-Methode nicht bestimmt werden können. So wurden im Falle des Zink-Ions folgende Teilchen nachgewiesen: $Zn_4L_3^{4-}$, $Zn_4L_4^{8-}$ und ZnL_2^{6-} .

Thioglykol: H_2L . Es bildet mit Antimon bereits in saurem Milieu einen Komplex der Zusammensetzung $SbHL_2$, wie schon bei der Beschreibung der allgemeinen Methoden erwähnt wurde. Die Austauschkonstante K_{VIII} mit EDTA als Hilfsligand liefert in Kombination mit den nötigen Konstanten einen Wert für K_{XVIII} . Aus dem erhaltenen Wert $K_{XVIII} = 10^{6,25}$ erkennt man, dass



in den millimolaren Lösungen der Komponenten erhebliche Mengen $Sb(OH)_3$ und H_2L anwesend sind. Der Komplex geht in alkalischem Milieu in SbL_2^- über. Der pK -Wert von $SbHL_2$ beträgt 7,98. Es handelt sich um lose Assoziate, deren Nuclearität nicht eindeutig bewiesen werden konnte.

2.2.2.3. *N, O-Liganden*. – *Äthylendiamintetraessigsäure*: H_4L . Komplex-Ion: SbL^- [4] [5].

1, 2-Diaminocyclohexantetraessigsäure: H_4L . Komplex-Ion: SbL^- [4] [5].

Diäthylentriamin-N, N, N', N'', N''-pentaessigsäure: H_5L . Komplex-Ionen: SbL^{2-} und $SbHL^-$ [4] [5].

N'-Hydroxyäthyl-äthylendiamin-N, N, N', N'-tetraessigsäure: H_4L . Komplex-Ionen: $SbHL$ und SbL^- [4].

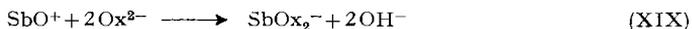
2.2.2.4. *S, N-Liganden*. – *Dithizon*: H_2L . Dithizon bildet einen gefärbten Komplex mit dem dreiwertigen Antimon in chloridhaltiger alkoholischer Lösung [8]. Spektrophotometrische Messungen haben gezeigt, dass es sich um einen 1:1-Komplex handelt. Die Verbindung, die man aus solchen Lösungen isolieren kann, hat die folgende Zusammensetzung: $SbHLCI_2$.

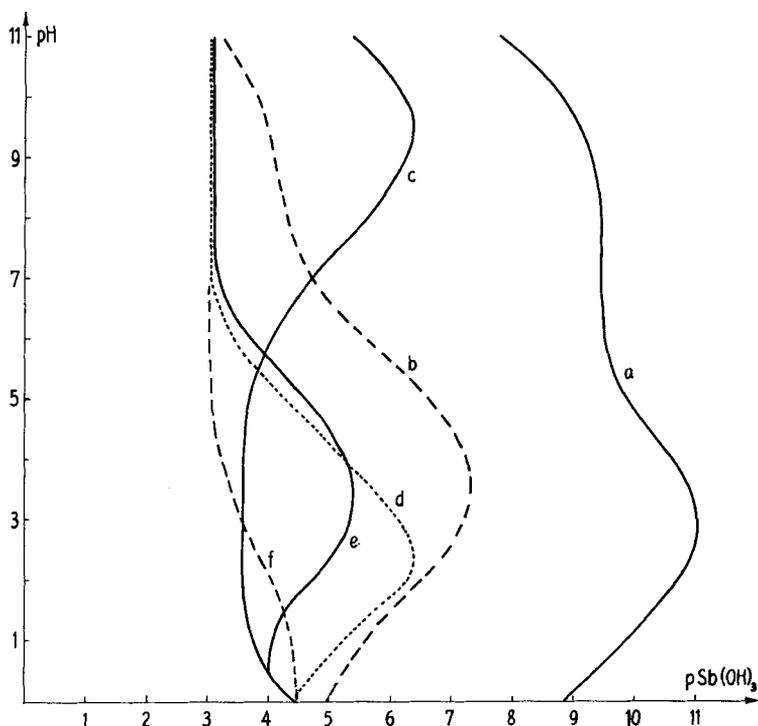
3. Resultate

Tabelle 1 enthält die erhaltenen Werte für die Konstanten der im Abschnitt 2 beschriebenen Gleichgewichte, nach Liganden eingeteilt, mit zusätzlicher Angabe der Protonierungskonstanten der Liganden L^{n-} und der Stabilitätskonstanten der Hilfskomplexe.

3.1. *Graphische Darstellung der Resultate*. Es ist uns gelungen, für den grössten Teil der untersuchten Komplexe deren Zersetzungskonstanten (IV, V) anzugeben. Aus ihnen lässt sich in Kombination mit anderen Konstanten die Konzentration des Antimonhydroxids in Lösungen definierter Zusammensetzung für gegebene pH-Werte berechnen. Solche Rechnungen wurden zu Vergleichszwecken für alle untersuchten Systeme bei Standardkonzentrationen durchgeführt. Die Gesamtkonzentration des dreiwertigen Antimons beträgt deshalb in allen Fällen 1 mM und diejenige des Liganden $(1 + n)$ mM, wobei n der maximalen Anzahl gebundener Ligandmolekeln pro Antimon entspricht. Die Konzentration des Antimonhydroxids wird für den Liganden, der bei den gegebenen Bedingungen den stabilsten Komplex bildet, am kleinsten und demzufolge $pSb(OH)_3 = -\log Sb(OH)_3$ am grössten sein. Die Resultate dieser Rechnungen, im Koordinatensystem $pSb(OH)_3$ vs. pH, sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Diese Figur enthält auch Daten, die von *Pani et al.* aus Löslichkeitsmessungen mit Antimon(III)-hydroxid in Gegenwart verschiedener O-Liganden, Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren und deren Salze erhalten wurden.

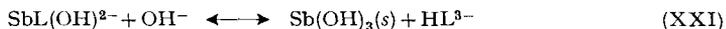
Die dafür benötigten Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 2 zu finden und wurden aus den Literaturdaten berechnet. Z. B. wird die Konstante der Reaktion (XIX), in welcher die Konzentration des Antimonyl-Ions SbO^+ erscheint, mit K_{XX} kombiniert, womit man die Zersetzungskonstante des 1:2-Oxalatkomplexes erhält [10].




 Fig. 7. Pufferkurven von Sb^{III} -Komplexen:

- | | |
|---------------------------------|--|
| a) <i>meso</i> -Dithioweinsäure | d) Äthylendiamin-N, N', N', N'-tetraessigsäure |
| b) Mercaptoessigsäure | e) D-Weinsäure |
| c) Catechol | f) Milchsäure |

Ähnliche Rechnungen wurden für die Gleichgewichte mit Milchsäure [11], Äpfelsäure [12] und Zitronensäure [13] durchgeführt. In Anwesenheit von Zitronensäure (H_4L) bildet sich in saurem Milieu zuerst ein Hydrogenkomplex SbHL , der durch Laugenzugabe in SbL^- und $\text{SbL}(\text{OH})^{2-}$ übergeführt wird ($\text{p}K$ -Werte von SbHL : 2,73 und 4,45). Für den Komplex SbL^- ist in Tabelle 2 die Konstante K_V angegeben. Der Hydroxokomplex geht oberhalb pH 5 in $\text{Sb}(\text{OH})_3$ über. Auch für diese letzte Reaktion haben *Das & Pani* die Gleichgewichtskonstante bestimmt. Es lässt sich aber leicht zeigen, dass man die letzte Konstante durch Kombination der Bildungskonstante von SbHL aus $\text{Sb}(\text{OH})_3$ mit den gegebenen Dissoziationskonstanten von SbHL , den Protonierungskonstanten des Citrations HL^{3-} und dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Sb}(\text{OH})_3$ erhalten kann. Der direkt ermittelte Wert für (XXI) ($1,74 \cdot 10^9$) stimmt sehr gut mit dem Wert ($1,53 \cdot 10^9$) aus der besprochenen Kombination²⁾ überein.



4. Diskussion

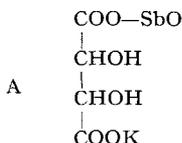
4.1. *Die Komplexe der Weinsäuren.* Aus den bereits in der Einleitung erwähnten Gründen wurden bis heute nur wenige Arbeiten veröffentlicht, in welchen die Gleichgewichte zwischen dem dreiwertigen Antimon und seinen Komplexen quantitativ behandelt werden. Sehr oft hat man sich mit der Herstellung einiger Komplexver-

²⁾ Aus der Tabelle II der besprochenen Arbeit [12] geht leicht hervor, dass die dort angegebene K_{XXI} einen Vorzeichenfehler im Exponenten enthält.

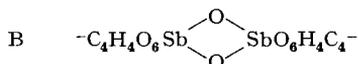
Tabelle 2. *Literaturdaten über die Animon(II)-Komplexe* (siehe Text)
gültig bei Zimmertemperatur (?) und für verd. Lösungen

	pK-Werte		Gleichgewichte zwischen verschiedenen Komplexen $Sb_3L_y(OH)_z$		Zersetzungskonstante	log K
Oxalsäure	H_2L	H_2L : 1,24; HL: 4,16			$K_{IV}(m = 1; n = 2)$	$\sim 24,8$
Milchsäure	HL	HL: 3,74			$K_V(m = 1; n = 2; p = 1)$	$\sim 5,2$
Zitronensäure	H_4L	H_4L : 3,08; H_3L : 4,39; SBHL: 2,73; SBL: 4,45	H_2L : 5,49		$K_V(m = 1; n = 1; p = 1)$	$\sim 14,5$
Äpfelsäure	H_2L	H_2L : 3,26; HL: 4,68			$\log \frac{[Sb(OH)_3][L]}{[OH][SbL(OH)_2]} = 5,6$	

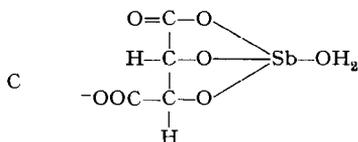
bindungen begnügt, wie z. B. etwa mit Brenzcatechin [14] [15], Thioglykol [16], Mercaptoessigsäure [17], Oxalsäure [18] und Nitriloacetat [19]. Eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht der Brechweinstein, der schon in der Zeit der Alchemie eine sehr wichtige Rolle in der Heilkunde spielte. Die Arbeiten von *Mitscherlich* (in [20] zitiert), *Biot* [20] und *Pasteur* [21] über die optische Drehung der Weinsäuren und deren Salze haben im letzten Jahrhundert dazu beigetragen, dass diese schon in Vergessenheit geratene Verbindung nach neuen Gesichtspunkten untersucht wurde. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass sich eine grosse Anzahl Arbeiten mit der Strukturaufklärung dieses Komplexsalzes befasste. *Péligot* [22] kam anhand der Analyse einer grossen Anzahl Antimonpräparate zur Auffassung, dass für den Brechweinstein die



Struktur A anzunehmen ist, in welcher die grosse Tendenz des Antimons, in Verbindungen als Antimonyl-Ion aufzutreten, zum Ausdruck kommt. *Haedrich* [23] hat schon 1893 das Drehvermögen von Tartratverbindungen in Lösung untersucht und festgestellt, dass die Komplexe des dreiwertigen Bors und Arsens auch in konzentrierten Lösungen dissoziieren, während diejenigen des dreiwertigen Antimons stabil sind. Zur Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Lösungen durchgeführt. Dies war auch in sehr verdünnten Lösungen möglich, wo polarimetrische Messungen nicht mehr angewandt werden können. Damit konnte man zeigen, dass nur in den millimolaren Lösungen das Brechweinstein-Ion hydrolysiert wird und abdissoziiert. *Kahlenberg* [24] hat 1895 als erster, gestützt auf eigene kryoskopische Messungen, die Vermutung geäussert, dass das Antimontartrat dimer sei. Er hat dabei für den Komplex die Formel B vorgeschlagen, die schon einige Jahre früher von *Clarke* [25] für das Anion der «Brechweinsteinsäure» angegeben worden war.



Reihlen & Hezel [7] haben die Messungen von *Kahlenberg* wiederholt, auf einen breiteren Bereich erweitert und festgestellt, dass die Anzahl Teilchen pro Mol. Substanz in der Lösung von der Konzentration abhängt. Zu diesem Resultat kamen sie ohne jegliche Berücksichtigung der damit verbundenen Änderung der Ionenstärke und ohne jeglichen Vergleich der kryoskopischen Daten mit denjenigen anderer Verbindungen, für welche die Zahl der in Lösung erzeugten Teilchen bekannt ist. Mit diesem Kniff ist es nämlich möglich, für Lösungen gleicher Konzentration den Einfluss der interelektronischen Wechselwirkungen (*Debye-Hückel*) stark zu reduzieren. Trotzdem nehmen sie an, dass mit der Verdünnung die Zahl Teilchen, in welche das Komplexsalz $\{K[\text{SbL}]\}$ zerfällt, bis zwei wachsen wird; demzufolge zogen sie den



Schluss, dass der Brechweinstein mononuclear in Lösung vorliege. Sie haben für das Komplexsalz die Formel C vorgeschlagen, die verständlich macht, warum die *meso*-Weinsäure und die Äpfelsäure keinen entsprechend stabilen Komplex bilden. Diese Arbeit hat dazu beigetragen, dass viele Forscher [26] auch in den letzten Jahren auf der Mononuclearität des Antimontartratkomplexes beharrt haben. Zum besseren Verständnis sind in Fig. 8 die Ergebnisse sowohl für das Kalium- als auch für das löslichere Natriumsalz dieser Autoren angegeben, zusammen mit denjenigen von Kahlenberg. Als Vergleich figurieren darauf auch die Werte, die man für den *van't Hoff*-

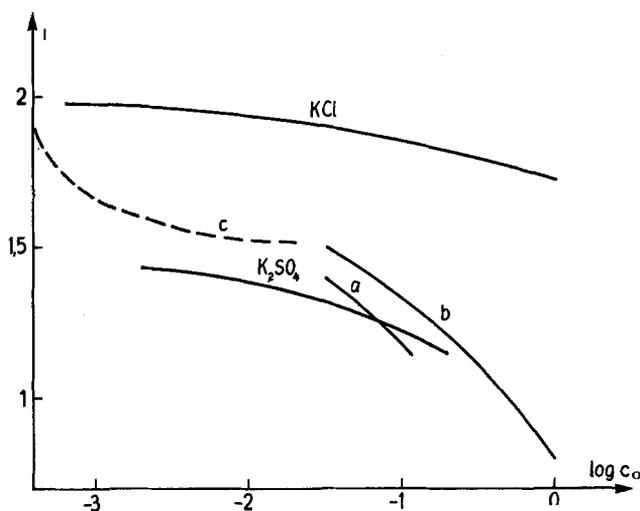
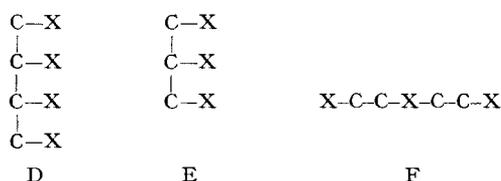


Fig. 8. Kryoskopische Messungen an Sb-Tartrat-Lösungen der Molarität c_0 des Kalium- bzw. Natrium-Ions

a) Natriumsalz; b) Kaliumsalz; c) berechnet (siehe Text)

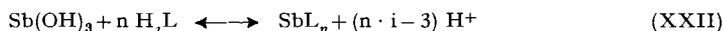
schen Faktor $i = \Delta T/1,86 c_0$ von Lösungen der Salze $\{KCl\}$ und $\{K_2SO_4\}$ enthält. Falls das betrachtete Komplexsalz dimer ist, wird der i -Grenzwert 1,5 betragen, wie er auch für eine Kaliumsulfat-Lösung gefunden wird. Man erkennt sofort, dass die Werte für die zwei Salze des Antimontartrat-Ions besser einem 2:1- als einem 1:1-Elektrolyten entsprechen, was die Formel $M_2[Sb_2L_2]$ ergibt. Die schon von vielen Autoren beobachtete Dissoziation des Komplex-Ions lässt sich andererseits leicht verstehen, wenn man mit Hilfe der von uns erhaltenen Stabilitätskonstanten [5] die Zusammensetzung der Lösungen und i berechnet. Man erkennt nämlich sofort, dass bei ca. pH 4 – d.h. dem pH-Wert einer Alkali-antimontartrat-Lösung – das Komplex-Ion $Sb_2L_2^{2-}$ nicht stabil ist ($[Sb_2L_2^{2-}]/[Sb(OH)_3]^2[H_2L^{2-}]^2 = 10^{14}$). Durch Dissoziation des Komplex-Ions in $Sb(OH)_3$ und H_2L^{2-} kann i grösser als 1,5 werden. Die aus den Gleichgewichtskonstanten berechneten Werte von i sind in Fig. 7 eingetragen und zeigen, dass bei Konzentrationen unter 10 mM i grösser als 1,5 wird. Selbstverständlich gelten unsere Konstanten für andere Bedingungen (T, μ) als für diejenigen, welche bei den kryoskopischen Messungen eingehalten werden, doch wird dadurch das Bild sicherlich nicht wesentlich geändert. Kryoskopische Messungen [27] mit $5 \cdot 10^{-4}M$ Lösungen haben tatsächlich i -Werte von ca. 2 ergeben.

Salzbulioskopische Messungen [28] haben letzthin gezeigt, dass das untersuchte Komplex-Ion auch in einer gesättigten NaNO_3 -Lösung dimer vorliegt. *Basolo* [29] wies vor kurzem bei der Diskussion der typischen Schwerlöslichkeit von Salzen zwischen zwei gleich geladenen und gleich grossen Komplex-Ionen darauf hin, dass das Brechweinstein-Ion dimer vorliegen müsse, da es ein schwerlösliches Salz mit dem zweiwertigen $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ bildet (phen = 1,10-Phenanthrolin). Röntgenographischen Untersuchungen [30] zufolge liegt auch in den festen Komplexsalzen das Brechweinstein-Ion dimer vor. Die Bildung von dimeren Komplexen durch das Tartrat-Ion erstaunt nicht, wenn man die Struktur dieses Ions genau betrachtet. Die vier Sauerstoffatome, je mit einem der vier Kohlenstoffatome der C_4 -Kette gebunden (in der Struktur D mit $\text{X} = \text{O}$), können nämlich nicht leicht mit dem gleichen Zentral-

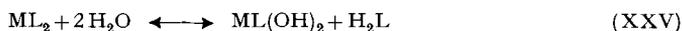
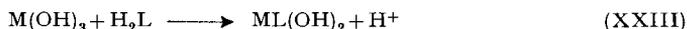


Ion koordiniert sein. Obwohl vicinale Sauerstoffatome durch Koordination einen günstigen Chelat-Fünfring bilden können, führt die Beteiligung der zwei mittleren Kohlenstoffatome an je zwei Chelatringen zu Spannungen im Komplex, was sich auf seine Stabilität auswirken muss. Dies wurde schon für einen einfacheren Liganden der Struktur E hervorgehoben [31], nämlich für das 1,2,3-Triaminopropan [32], das nur viel schwächere Assoziante zu bilden vermag als das lineare Diäthylentriamin [33] der Struktur F mit $\text{X} = \text{N}$. Dagegen weiss man nichts über die Stabilität der Komplexe mit Liganden der Struktur A, in welchen alle Donoren X beteiligt sind. Es ist aber bei einer Koordinationszahl vier des Zentral-Ions zu erwarten, dass die Spannungen durch Dimerisierung des 1:1-Komplexes weitgehend aufgehoben werden. Es erstaunt somit nicht, dass im dimeren Brechweinstein-Ion jedes Antimon mit einem Sauerstoffatom von einer Carboxylat- und einem von der benachbarten Alkoholatgruppe der zwei Ligandmolekeln koordiniert ist [30]. Die Beteiligung der Alkoholatgruppen an der Komplexbildung ist verständlich, da ja das Succinat-Ion, das man durch Ersatz der zwei alkoholischen Sauerstoffatome des Tartrat-Ions durch zwei Wasserstoffatome erhält, kein gleichwertig stabilen Komplex bildet. Der Gewinn an Stabilität durch Chelatbildung in dimeren Komplexen kann genügend gross sein, um die Bildung eines 1:2-Komplexes zu verhindern, wenn die Ligandkonzentration in der Lösung erhöht wird. Ein solcher Prozess findet statt, wenn das Antimon als Zentralatom und das D-Tartrat als Ligand fungiert. Aus stereochemischen Überlegungen ist zu erwarten, dass auch das L-Tartrat gleich stabile Komplexe zu bilden vermag. Dies stimmt mit unseren Resultaten überein. Schon *Grossmann* [34] hat die interessante Feststellung gemacht, dass die Löslichkeit des Brechweinsteins in stark alkalischem Milieu bei Anwesenheit von überschüssigen Liganden deutlich zunimmt. Das polarisierte Licht wird durch eine solche Lösung nicht mehr nach rechts, wie durch eine rein wässrige Brechweinsteinlösung, sondern nach links gedreht. Eigene Messungen haben ergeben, dass auch ohne überschüssigen Liganden der 1:1-Komplex in 1M NaOH wesentlich löslicher wird. Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch das *meso*-Tartrat-Ion sowie

das Mucat-Ion stabile und lösliche 1:1-Komplexe oberhalb pH 13 zu bilden vermögen. Keine deutliche Zunahme der Löslichkeit wurde in Anwesenheit folgender Säuren beobachtet: Bernsteinsäure, Oxalsäure und Milchsäure. Die Eigenschaft, lösliche Komplexe mit Sb^{III} zu bilden, besitzen auch viele Polyalkoholate wie Glycerin, Erytrit und D-Mannit, in kleinerem Ausmass auch Glykol. Zusammenfassend zeigt es sich, dass besonders Liganden mit zwei vicinalen Hydroxylgruppen eine ausgesprochene Tendenz besitzen, im alkalischen Medium stabile Komplexe mit Antimon zu bilden. Der hohe pH-Wert für die Komplexbildung erklärt sich daraus, dass diese Liganden sehr schwache Säuren darstellen. Das Gleichgewicht (XXI) wird deshalb nur



dann rechts liegen, wenn $[\text{H}^+]$ genügend klein ist. Selbstverständlich muss die Zahl der Wasserstoff-Ionen, die bei (XXII) freigesetzt werden, mehr als Null betragen, d.h. $n \cdot i > 3$. Für $n \cdot i = 3$ ist (XXII) unabhängig von pH. Die Komplexbildung von $\text{Sb}(\text{OH})_3$ mit Polyalkoholen erfolgt vermutlich analog zur Reaktion mit $\text{B}(\text{OH})_3$, in welcher sie als zweiprotonige Säuren wirken [35]. Im Prinzip kann ein 1:1-Dihydroxokomplex $\text{ML}(\text{OH})_2$ nach (XXIII) oder ein 1:2-Komplex ML_2 nach (XXIV) gebildet werden. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der zwei Assoziante wird für gegebene K_{XXV} von der Konzentration des überschüssigen Liganden abhängen. Die Resultate einer Arbeit von Roy *et al.* [35] für das dreiwertige Bor zeigen, dass die 1:2-Komplexe nur bei grossem Überschuss an Ligand stabil sind (siehe Tabelle 3). Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass auch im Falle des Antimon-D-tartrates in 10^{-2}M



SbL -Lösungen nur $\text{SbL}(\text{OH})_2^{3-}$ gebildet wird. Der pK -Wert von SbLOH^{2-} wurde auf 12,8 geschätzt. Auf eine detaillierte Untersuchung der Gleichgewichte in diesem stark

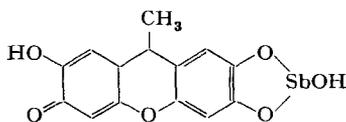
Tabelle 3. Die Gleichgewichtskonstante von (XXV) für $\text{M}^{3+} = \text{B}^{3+}$, nach Roy *et al.* [35]
 K_{XXV} ist mit der Konzentration identisch, die man für Lösungen mit $[\text{ML}_2] = [\text{ML}(\text{OH})_2]$ benötigt.

Ligand	Äthylenglykol	Catechol	D-Mannit
$\log K_{\text{XXV}}$	1,27	-0,26	-0,99

alkalischen Medium wurde verzichtet. Nach den Ergebnissen von Serrallach [36] werden auch in Methanol der Dimethoxyglykolatkomplex und der Diglykolatkomplex des dreiwertigen Antimons bei der Neutralisation des 1:2-Gemisches $[\text{Sb}]_i/[\text{L}]_i$ mit Lithiummethylat in vergleichbaren Konzentrationen gebildet.

4.2. Welche Liganden können als Sb^{III} -Indikatoren verwendet werden? Die graphische Darstellung $p\text{Sb}(\text{OH})_3$ vs. pH der Fig. 7 zeigt eindeutig, dass die Komplexe mit *meso*-Dithioweinsäure wesentlich stabiler sind als diejenigen mit *o*-Diphenolen. Diese letzteren Komplexe sind aber auch zwischen pH 5 und 10 stabil. Man könnte sich deshalb vorstellen, dass z.B. bei pH 7 eine Metallkomplexbildungstitration des Antimons mit *meso*-Dithioweinsäure möglich wäre, wenn ein Diphenol als Indikator verwendet würde. Als Maskierungsmittel für die anwesenden Metall-Ionen könnte man sogar EDTA verwenden (siehe Fig. 7). Für die zwei untersuchten Farbstoffe

(Alizarinsulfonsäure und Pyrogallolrot) sind die Unterschiede in der Absorption zwischen Sb^{III} -Komplex und Ligand bei gegebenem pH zu klein für eine genaue Titration. Auch die in der Literatur für die spektrophotometrische Bestimmung des dreiwertigen Antimons vorgeschlagenen Verbindungen zeigen in dieser Hinsicht keine besseren Eigenschaften. Dies gilt z.B. für das Dibrom-Derivat des Pyrogallolrots (Brompyrogallolrot). Die von *Christopher & West* [37] beobachtete Konstanz der Absorption des Antimon(III)-Komplexes bei pH 6 und EDTA-Zugabe lässt sich aus Fig. 7 leicht verstehen, da die *o*-Diphenole stabile Komplexe bilden, während SbEDTA^- schon weitgehend zerfallen ist. Vor einigen Jahren wurden auch Fluoron-Derivate für die spektrophotometrische Bestimmung des dreiwertigen Antimons vorgeschlagen. Diese Verbindungen wurden von *Asmus* und Mitarbeitern [38] systematisch untersucht. Die Löslichkeit der Fluorone und deren Komplexe ist aber so klein, dass Alkohol- sowie Schutzkolloidzusätze nötig sind, um die Lösung homogen zu halten. Von allen eingesetzten Verbindungen führen diese eindeutig zu den stärksten Farbumschlägen durch Komplexbildung (bei pH 1,93 mit 9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron: Sb-Komplex: $\epsilon_{\text{mol}} = 8 \cdot 10^4$ (447 nm); Ligand: $\epsilon_{\text{mol}} = 4,5 \cdot 10^4$ (535 nm)). Nach den graphisch dargestellten Resultaten zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe [38] findet schon in den 10^{-5}M Lösungen der Partner vollständige Komplexbildung statt. Die Tatsache, dass in saurem Milieu (pH \sim 2) ein 1:1-Komplex entsteht, stimmt gut mit unseren Resultaten mit den *o*-Diphenolen überein. Die von *Asmus* angegebene Formel für den 1:1-Komplex des «Methylfluorons» (9-Methyl-2,3,7-trihydroxy-6-fluoron), in welchem der Ligand nur mit einer Alkoholatgruppe und einer Oxogruppe gebunden wäre, ist aber unseres Erachtens nicht imstande, die

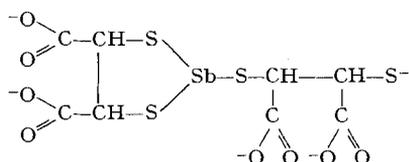


Formel des 1:1-Komplexes des Methylfluorons (Vorschlag)

grosse Stabilität des Komplexes verständlich zu machen. Wir schlagen deshalb eine andere Struktur vor, an welcher zwei Alkoholatgruppen beteiligt sind. Beim analogen Komplex SbLOH mit Catechol zeigen die erhaltenen Gleichgewichtskonstanten, dass er bei denselben Bedingungen weitgehend dissoziiert wäre. Wahrscheinlich trägt das gewählte Medium – methanolische Lösung und Zusatz von Kolloidschutzmittel – nicht unwesentlich zu einer Erhöhung der Stabilität bei.

4.3. *Vergleichende Komplexchemie des dreiwertigen Antimons.* Das *B*-Kation Sb^{III} bevorzugt Schwefelliganden gegenüber O-Liganden. Schon der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom im Glykol oder im Glykolat führt zu wesentlich besseren Komplexbildnern. Zu ähnlichen Resultaten kam auch *Serrallach* [36] bei den Messungen in Methanol als Lösungsmittel. Allerdings ist die Auswirkung der Selektivität nicht ohne weiteres zu beurteilen, wenn in einem Liganden zugleich $-\text{S}^-$ und $-\text{O}^-$ als Ligandatome dienen können. Im Wasser wird dann der Schwefel nicht immer selektiv bevorzugt wie angeblich im Methanol, besonders wenn Chelat-Fünfringe $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ | \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{S} \end{array} \text{Sb}$ gebildet werden. So werden z.B. in Anwesenheit von überschüssigem Thioglykol oder Mercaptoacetat, nur maximal 2 Ligandmolekeln, d.h. nur zwei

Mercaptidschwefel koordiniert. Nach *Serrallach* entsteht im Methanol mit Thioglykol direkt der 1:3-Komplex $\text{Sb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_3$. Es ist bemerkenswert, dass in beiden Fällen aus Lösungen der Antimon(III)-Komplexe bei Ligand-Überschuss der 1:2-Komplex SbHL_2 kristallin erhalten wird [15] [16]. Die röntgenographische Untersuchung [39] von $\text{H}[\text{SbL}_2]$ ($\text{L} = ^-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) hat gezeigt, dass im Komplex-Ion SbL_2^- zwei Sauerstoffatome die axialen Stellen einer trigonalen Bipyramide besetzen, während die zwei Schwefelatome zwei der drei äquatorialen Positionen einnehmen. Nur im Falle des Dithioglykols und der *rac*-Dithioeinsäure werden im Wasser pro Antimon drei Schwefelatome koordiniert, wobei im ersten Fall eine schwerlösliche Verbindung entsteht. Der 1:2-Komplex der *rac*-Dithioeinsäure SbL_2^{5-} nimmt das erste Proton schon bei pH 6,82 auf, was der Basizität des Mercaptidschwefels und nicht der Carboxylatgruppe entspricht. Für den 1:2-Komplex wird demnach (ohne Berücksichtigung der eventuell koordinierten Wassermolekeln) die folgende Struktur vorgeschlagen in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass das

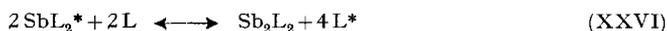


dreiwertige Antimon die maximale Koordinationszahl 3 mit Schwefel betätigt. Der Hydrogenkomplex kann dann im Puffergebiet der Carboxylatgruppen weiter protoniert werden. Die Titrationskurven zeigen dagegen, dass mit der *meso*-Form nur ein 2:2- und ein 1:1-Hydroxokomplex SbLOH^{2-} gebildet werden, in welchen nur zwei Schwefelatome pro Zentral-Ion koordiniert sind. Für die Beurteilung dieses Resultates – bevorzugte Koordination von zwei Schwefelatomen in einem Dimeren statt von drei Schwefelatomen in einem 1:2-Komplex – muss aber keine besonders günstige Struktur von Sb_2L_2 angenommen werden, da sich selbst mit Mercaptoeessigsäure keine 1:3-Komplexe bilden. Nach *Friedheim* [40] lässt sich in saurem Milieu leicht ein Komplex der Formel $\text{H}_6\text{Sb}_2\text{L}_3$ erhalten, indem man die klare Lösung von Antimonoxid und der *meso*-Säure im Molverhältnis $\text{Sb}_2\text{O}_3:\text{H}_4\text{L} = 1:3$ in Anwesenheit von Natriumcarbonat mit Salzsäure behandelt. Analysendaten des Produktes werden aber nicht angegeben. Das gewählte Molverhältnis $[\text{Sb}]_i/[\text{L}]_i$ schliesst auch ein Gemisch von äquimolaren Mengen der schwerlöslichen *meso*-Dithioeinsäure H_4L und des schwerlöslichen Komplexes $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{L}_2$ nicht aus. Bis heute wurde die Existenz des Komplex-Ions $\text{Sb}_2\text{L}_3^{6-}$ weder in Lösung noch im festen Zustand nachgewiesen.

Der dimere Komplex der *meso*-Dithioeinsäure $\text{Sb}_2\text{L}_2^{2-}$ kann aus zwei Molekeln des 1:2-Komplexes SbL_2^* der Mercaptoeessigsäure durch Dimerisierung mit C-C-Ringbildung zwischen Ligandmolekeln der zwei Sb_2^* erhalten werden. Der Gewinn Δ

$$\Delta = \log \frac{[\text{Sb}_2\text{L}_2]}{[\text{Sb}]^2[\text{L}]^2} - 2 \log \frac{[\text{SbL}_2^*]}{[\text{Sb}][\text{L}^*]} = 4,6, \quad (5)$$

in der Stabilität wird nach (5) in analoger Weise wie der Chelateffekt berechnet und ist mit dem Logarithmus der Konstante des Gleichgewichtes (XXVI) identisch. Der



Δ -Wert ist erstaunlich hoch, ca. doppelt so gross als der Chelateffekt für die Bildung eines zusätzlichen Chelat-Fünfringes. Etwa gleich viel erhält man für Δ (4,3) aus den Daten der D-Weinsäure und der Milchsäure in der Annahme, dass die pK-Werte aller Hydroxylgruppen gleich gross sind. Beim Vergleich der Verhältnisse bei der Komplexbildung mit den Weinsäuren und Dithioweinsäuren fällt sofort das merkwürdige Resultat auf, dass einmal die optisch aktive Form und das andere Mal die *meso*-Form dimere Teilchen bildet. Im allgemeinen ist aber eine Bevorzugung der Dimerenbildung gegenüber der Monomerbildung mit diesen Liganden zu erwarten, denn nur dann werden vier Donoren pro Ligandmolekel koordiniert. Anhand von Modellen ist zu erkennen, dass die optisch aktive Form leichter dimere Komplexe bildet als die *meso*-Form. Diese Beobachtung macht man aber auch mit den Weinsäuren. Bei den Dithioweinsäuren müssen jedoch die Verhältnisse nicht gleich sein wie bei den Weinsäuren, da ihre Schwefelatome viel stärkere Bindungen mit dem dreiwertigen Antimon eingehen können als die Sauerstoffatome. Es ist zu erwarten, dass sich der 2:2-Komplex in der Stabilität nur wenig vom 1:1-Komplex unterscheidet, in welchem nur zwei S-Atome des Liganden koordiniert sind. Für derart gebaute 1:1-Komplexe müssten die optisch aktiven Formen im Vergleich zur *meso*-Form günstiger liegen, weil dann der grössere Abstand zwischen zwei Carboxylatgruppen ihre Abstossung herabsetzt.

Mehrere Antimon(III)-Komplexe haben Anwendung bei der Behandlung der Bilharziasis gefunden. In diesem Zusammenhang spielt der Komplex der *meso*-Dithioweinsäure eine grosse Rolle. In Übereinstimmung mit den Angaben von *Friedheim* [40] werden aber immer Präparate dieser Verbindung verwendet, in welchen Metall und Ligand im Molverhältnis 2:3 auftreten. Da der neutrale Komplex von lebenden Organismen rasch abgeschieden wird [41], kann eine erhöhte Wirksamkeit erreicht werden, wenn man eine Suspension des wesentlich langsamer eliminierbaren protonierten Komplexes einsetzt. Die von *Stohler & Frey* [41] erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dass es sich vermutlich um eine komplexchemische Wirkung handelt, in welcher das dreiwertige Antimon lebenswichtige Enzyme des Parasiten (*Schistosoma*) blockiert³⁾. Die eingesetzten Liganden dienen dabei hauptsächlich zur Pufferung der homogenen Lösung bei tieferen $p[\text{Sb}(\text{OH})_3]$ -Werten.

Der eine von uns (S.M.) dankt der Stiftung *Entwicklungsfonds Seltene Metalle* für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. L. Schlaefer*, «Komplexbildung in Lösung», Springer-Verlag, Berlin 1961; *F. J. C. Rossotti & H. Rossotti*, «The Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York 1961.
- [2] *G. Jander & H. J. Hartmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **339**, 239 (1965).
- [3] *K. H. Gayer & A. B. Garrett*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2353 (1952).
- [4] *G. Anderegg & S. Malik*, *Helv.* **53**, 564 (1970).

³⁾ In einem WHO-Report [42] wird an diesem Mechanismus gezweifelt, da die Wirkung der Antimonverbindungen in Anwesenheit von Thioglykol ($4 \cdot 10^{-3} \text{M}$) nicht herabgesetzt wird. Diese Interpretation wäre sinnvoll, wenn das Thioglykol den Antimon-Spiegel der verwendeten physiologischen Lösung merklich herabsetzen würde, was aber nicht der Fall sein kann. Zu diesem Zweck sollte man einen wesentlich besseren Liganden einsetzen, wie z. B. die *meso*-Dithioweinsäure. Wie aber schon *Stohler & Frey* bei *in-vitro*-Versuchen an Mäusen und Hamstern gezeigt haben, nimmt die chemotherapeutische Wirkung mit der Zunahme der Konzentration dieser Säure im Überschuss sehr stark ab.

- [5] *G. Anderegg & S. Malik*, *Chimia* **21**, 541 (1967); «Progress in Coordination Chemistry, Proc. XI. Int. Konferenz Koordinat. Verb., 1968», S. 628, Herausg. *M. Cais*.
- [6] *G. Anderegg*, *Helv.* **30**, 2332 (1967).
- [7] *H. Reihlen & E. Hezel*, *Liebigs Ann. Chem.* **487**, 213 (1931).
- [8] *G. Iwantscheff*, «Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958.
- [9] *L.G. Sillen & A.E. Martell*, «Stability Constants», Special Publ. Nr. 17, The Chemical Society, London 1964.
- [10] *B.C. Mohanty & S. Pani*, *J. indian chem. Soc.* **31**, 588 (1954); *Ch. B.N. Nanda & S. Pani*, *ibid.* **34**, 481 (1957).
- [11] *G. Patra & S. Pani*, *J. indian chem. Soc.* **32**, 161 (1955).
- [12] *C.B. Nanda & S. Pani*, *J. indian chem. Soc.* **33**, 34 (1956).
- [13] *R. Das & S. Pani*, *J. indian chem. Soc.* **32**, 537 (1955).
- [14] *H. Causse*, *Ann. Chim. Physique* **14**, 526 (1898).
- [15] *A. Rosenheim & W. Bulgrin*, *Z. anorg. allg. Chem.* **200**, 181 (1931).
- [16] *G.M. Bennett*, *J. chem. Soc.* **121**, 2139 (1922).
- [17] *P. Klason & T. Carlson*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 732 (1906).
- [18] *L.H.A. Holmes & E.E. Turner*, *J. chem. Soc.* **127**, 1753 (1925).
- [19] *H. Brintzinger, H. Thiele & S. Munkelt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **254**, 270 (1947).
- [20] *J.B. Biot*, *Ann. Chim.* [3] **10**, 1 (1844).
- [21] *L. Pasteur*, *Ann. Chim.* [3] **24**, 442 (1848); [3] **28**, 56 (1850).
- [22] *E. Péligot*, *Ann. Chim.* [3] **20**, 283 (1847).
- [23] *H. Haedrich*, *Z. physik. Chem.* **12**, 476 (1893).
- [24] *L. Kahlenberg*, *Z. physik. Chem.* **17**, 577 (1895).
- [25] *F.W. Clarke & C.S. Evans*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **16**, 2379 (1883).
- [26] *D. Grdenič & B. Kamenar*, *Acta cryst.* **16**, A40 (1963); **19**, 197 (1965); *E. Chinopoulos & N. Papatanasopoulos*, *J. physic. Chemistry* **65**, 1643 (1961).
- [27] *M. Girard & M. Barboux*, *C. r. Séances hebd. Acad. Sci.* **232**, 962 (1951).
- [28] *B. Magyar*, *Helv.* **51**, 194 (1968).
- [29] *F. Basolo*, *Coord. Chemistry Rev.* **3**, 221 (1968).
- [30] *G.A. Kiosse, N.I. Golovastikov & N.V. Belov*, *Soviet Physics-Crystallography* (engl. Ausgabe) **9**, 321 (1964); *Soviet Physics-Doklady* **9**, 198 (1964); *G.A. Kiosse & N.I. Golovastikov*, *Acta cryst.* **21**, A144 (1964).
- [31] *G. Schwarzenbach*, *Experientia*, Suppl. **V**, S.162 (1956).
- [32] *J.E. Prue & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 995 (1950).
- [33] *J.E. Prue & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 985 (1950).
- [34] *H. Grossmann*, *Z. physik. Chem.* **57**, 533 (1906); *H.T.S. Britton & P. Jackson*, *J. chem. Soc.* **1934**, 1048.
- [35] *G.L. Roy, A.L. Laferriere & J.O. Edwards*, *J. inorg. nucl. Chemistry* **4**, 106 (1957).
- [36] *J. Serrallach*, Diss. Nr. 3713 ETH Zürich, Litoclub, Barcelona 1966.
- [37] *D.H. Christopher & T.S. West*, *Talanta* **13**, 507 (1966).
- [38] *E. Asmus & K. Brandt*, *Z. analyt. Chem.* **208**, 189 (1965); **216**, 391 (1966).
- [39] *I. Hansson*, *Acta chem. scand.* **22**, 509 (1968).
- [40] *E.A.H. Friedheim*, British Patent 716 647 (1954) [Chem. Abstr. **49**, 12530d (1955)].
- [41] *H.R. Stohler & J.R. Frey*, *Ann. trop. Med. Parasit.* **57**, 466 (1963); **58**, 280, 431 (1964); *H. Thommen, H.R. Stohler, J. Wuelsch & J.R. Frey*, *ibid.* **58**, 439 (1964).
- [42] WHO (World Health Organisation) Technical Report Ser. Nr. 317 (1966).
-