

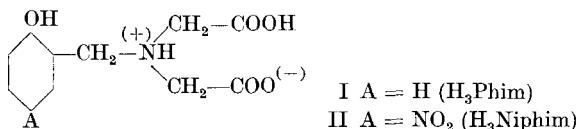
226. Metallindikatoren VI. Ein auf Metallkationen ansprechendes Nitrophenol

von G. Schwarzenbach, G. Anderegg und R. Sallmann.

(30. VI. 52.)

Im Artikel Komplexone XXIII¹⁾) wurde gezeigt, dass Phenole welche in o-Stellung zur Hydroxylgruppe eine Methylenimino-di-acetat-Gruppe tragen, Metallkomplexe geben, bei denen der Phenolsauerstoff vom Metallkation als Ligandatom benutzt wird. Ist nun dieser Phenolatsauerstoff zugleich auxochrome Gruppe eines Farbstoffes, nehmen also seine einsamen Elektronenpaare an einem Resonanzsystem²⁾ teil (also an der Elektronenwolke, welche in den modernen Theorien³⁾ für die Lichtabsorption der Farbstoffe verantwortlich gemacht wird), so muss die Komplexbildung mit einer Änderung des Absorptionspektrums verbunden sein. Daraus ergibt sich ein allgemeines Prinzip der Gewinnung eines Metallindikators aus einem lediglich auf Wasserstoffionen ansprechenden Indikator, nämlich das Einfügen einer Methylenimino-diacetat-Gruppe als Substituent in die Molekel des letzteren, benachbart zu seiner auxochromen Gruppe. Diese auxochrome Gruppe wird dann nicht nur Protonen, sondern auch Metallkationen anzulagern vermögen und sowohl die eine wie die andere dieser Reaktionen wird sich auf die Farbe auswirken.

Als erstes derartiges Beispiel berichten wir hier über das Nitrophenolderivat II: (5-Nitro-2-oxy-benzyl)-imino-diessigsäure, für dessen Anion das Kurzzeichen „Niphim“ verwendet werden soll. Die Azidität und das Komplexbildungsvermögen dieser Substanz wurden genau so untersucht wie beim entsprechenden Phenolkomplexon ohne Nitrogruppe¹⁾ (Kurzzeichen: „Phim“).



Azidität. In der Tabl. 1 sind die pK -Werte der beiden dreiprotonigen Säuren H_3Phim und H_3Niphim registriert.

Der Übergang $\text{H}_3\text{Niphim} \rightarrow \text{H}_2\text{Niphim}^-$ ist mit der Ablösung des Protons von der Carboxylgruppe verbunden und die Lösung bleibt dabei farblos (s. Spektren der Fig. 1). Das zweite die Molekel ver-

¹⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit dieses Heftes.

²⁾ G. Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

³⁾ Z. B. H. Kuhn, Helv. **31**, 1441 (1948).

Tabelle 1.
pK-Werte in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

	$\log K_{H_3X}$	$\log K_{H_2X}$	$\log K_{HX}$
X = Phim . . .	2,2	8,17	11,79
X = Niphim . .	$2,4 \pm 0,06$	$6,18 \pm 0,02$	$10,22 \pm 0,04$

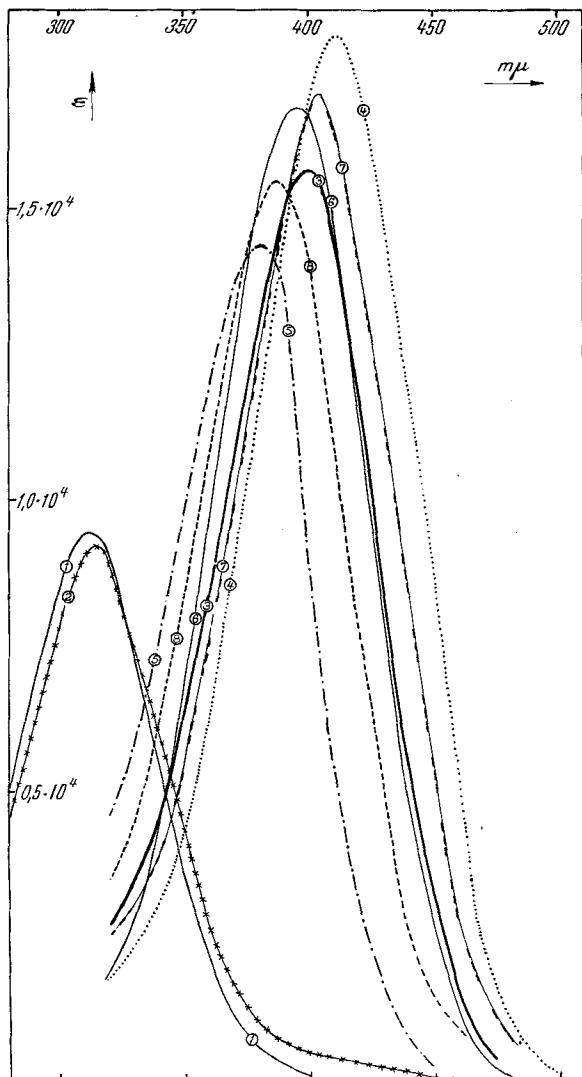


Fig. 1.

Molare Extinktionskoeffizienten der Teilchen: $H_3Niphim$ (1), $H_2Niphim^-$ (2), $HNiphim^{-2}$ (3), $Niphim^{-3}$ (4), $ZnNiphim^-$ (5), $CaNiphim^-$ (6), $BaNiphim^-$ (7) und $MgNiphim^-$ (8).

lassende Proton entstammt der phenolischen Hydroxylgruppe und die Reaktion $\text{H}_2\text{Niphim}^- \rightarrow \text{HNiphim}^{-2}$ ist deshalb von einem Umenschlag der Farbe nach Gelb begleitet, wie die Salzbildung bei andern Nitrophenolen (s. Fig. 1). Das letzte der aziden Protonen sitzt am Ammoniumstickstoff. Da es aber noch an einer Wasserstoffbrücke zwischen diesem und dem Phenolatsauerstoff teilnimmt¹⁾, gehört es nicht ausschliesslich dem N, sondern zum geringeren Teil auch dem O an, also der auxochromen Gruppe. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass auch der Übergang $\text{HNiphim}^{-2} \rightarrow \text{Niphim}^{-3}$ nochmals eine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums zur Folge hat (s. Fig. 1), die allerdings als visuelle Farbänderung wenig auffallend ist.

Komplexbildung. In der Tab. 2 sind die Bildungskonstanten einiger Komplexe von Niphim zusammengestellt und auch die entsprechenden Zahlen für Phim nochmals aufgeführt. Bei den normalen Komplexen MPhim^- bzw. MNiphim^- hat die Nitrogruppe eine Erniedrigung der Stabilität zur Folge im Falle von Magnesium und Calcium, genau so wie sich auch die Stabilität des Protonkomplexes verringert (vgl. die Zahlen für K_{HX} der Tab. 1). Unerwartet ist aber der Befund beim Bariumkomplex, der durch die Nitrogruppe eine deutliche Steigerung der Stabilität erfährt.

Tabelle 2.

Logarithmen der Komplexbildungskonstanten: $K = \frac{[\text{MX}]}{[\text{M}] \cdot [\text{X}]} \text{ gültig für } 20^\circ \text{ und } 0,1\text{-n. KCl}$
als Lösungsmittel

Kation M	$\text{X} = \text{HPhim}^{-3}$	$\text{X} = \text{HNiphim}^{-2}$	$\text{X} = \text{Phim}^{-3}$	$\text{X} = \text{Niphim}^{-3}$
Ba^{+2}	2,0	$1,75 \pm 0,04$	4,4	$4,81 \pm 0,05$
Ca^{+2}	3,0	$1,93 \pm 0,03$	6,7(5)	$6,44 \pm 0,05$
Mg^{+2}	--	$1,84 \pm 0,03$	7,3	$6,85 \pm 0,03$
Zn^{+2}	--	--	--	$12,6 \pm 0,4$

Auch die Hydrogenkomplexe des nitrierten Phenolkomplexons sind etwas weniger stabil als diejenigen der Muttersubstanz Phim. Hier gilt das auch für den Bariumkomplex. Eigentümlich ist, dass der Hydrogenkomplex diesmal auch beim Magnesium auftritt, während das Teilchen MgHPhim im Gleichgewichtsgemisch nicht angetroffen worden war²⁾.

Die Konstanten der Tab. 2 stammen alle aus Überschusskurven. Einzig beim Calcium wurde auch eine Äquivalentkurve aufgenommen, mit der wir uns vergewisserten, dass wirklich auch diesmal keine bimetallischen Komplexe auftreten. Die Äquivalentkurve lieferte nämlich für $\log K_{\text{CaNiphim}} = 6,48$ (Mittel von 7 Einzelwerten), was mit dem Resultat aus der Überschusskurve ($= 6,44$) genügend übereinstimmt.

Auch die Bildungskonstante von ZnNiphim^- stammt aus einer Überschusskurve, die ein sehr flaches Puffergebiet zwischen den pH-Werten 3 und 4 aufweist. Die Aus-

¹⁾ Für die Argumente zu dieser Ansicht s. vorhergehende Arbeit.

²⁾ Siehe die vorhergehende Arbeit dieses Heftes.

wertung geschah auf Grund der Annahme: $K_{H_3Niphim} = K_{H_2Niphim}$. Die graphische Methode lieferte dabei Parallelen, was die Abwesenheit vom Hydrogenkomplex $ZnHNiphim$ im Gleichgewichtsgemisch beweist. Die tiefre Lage des Puffergebietes bedingte einen verhältnismässig grossen Fehler für die Konstante $K_{ZnNiphim}$.

Noch stabiler als der Zinkkomplex ist der Kupferkomplex $CuNiphim^-$, so dass selbst die Äquivalentkurve bei derart niedrigen pH-Werten verläuft, dass keine Auswertung mehr erfolgen kann.

Farbe. Sämtliche Metallkomplexe $MNiphim^-$ sind gelb wie die Ionen $HNiphim^{-2}$ und $Niphim^{-3}$. Ihre molaren Extinktionskoeffizienten sind für den Wellenlängenbereich 300 bis 500 m μ ebenfalls in der Fig. 1 eingetragen worden.

Die Aufnahmen wurden mit einem *Beckman-Spektrographen* ausgeführt. Die Konzentration des Nitrokomplexbildners war stets $2,33 \cdot 10^{-5}$. Bei der Untersuchung der Erdalkalikomplexe enthielten die Lösungen einen grossen Überschuss als Erdalkalisalz, nämlich $[M] = 4 \cdot 10^{-3}$, der pH-Wert wurde durch einen $NH_3-NH_4^+$ -Puffer auf 9,76 gebracht und KCl sorgte für die ionale Stärke $\mu = 0,1$. In diesen Lösungen liegen mehr als 98% des Komplexbildners als Komplex $MNiphim^-$ vor. Der als $HNiphim^{-2}$ und $Niphim^{-3}$ vorliegende Anteil wurde mit Hilfe der Zahlen der Tab. 1 und 2 berechnet; mit dem Resultat wurde die direkt abgelesene Extinktion korrigiert. Für den Zink- und den Kupferkomplex wurde eine Lösung äquivalenter Mengen von Metallsalz und Komplexbildner hergestellt und auf ungefähr pH 6 gebracht.

Beim Betrachten der Extinktionskurven und bei ihrem Vergleich mit dem gewöhnlichen, einfachen p-Nitrophenol¹⁾, ergeben sich folgende Tatsachen:

1. $H_3Niphim$ und $H_2Niphim^-$ absorbieren sehr ähnlich wie p-Nitrophenol, welches eine Bande mit dem Maximum bei 313 m μ in der Höhe von $\epsilon_{\max} = 0,98 \cdot 10^4$ besitzt.

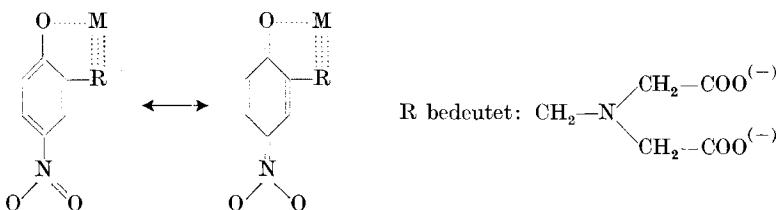
2. Der Übergang: $H_2Niphim^- \rightarrow HNiphim^{-2}$ entspricht der Reaktion: Nitrophenol \rightarrow Nitrophenolat. Die Maxima von Nitrophenolat und $HNiphim^{-2}$ haben genau dieselbe Lage (398,5 m μ für Nitrophenolat und 398 m μ für $HNiphim^{-2}$). Die Bande für $HNiphim^{-2}$ ist jedoch etwas weniger hoch ($\epsilon_{\max} = 1,59 \cdot 10^4$ gegenüber $1,82 \cdot 10^4$ beim Nitrophenolat), welches offenbar die Auswirkung der Wasserstoffbrücke ist, welche das Proton bei $HNiphim^{-2}$ bildet.

3. Beim Verlust dieses Protons steigt die Extinktion des Maximums nochmals an, nämlich auf $\epsilon_{\max} = 1,82 \cdot 10^4$. Sie erreicht jetzt genau den Wert der Bande des Nitrophenolats. Gleichzeitig mit der Erhöhung findet noch eine kleine Verschiebung nach längeren Wellen statt: $\epsilon_{\max} = 411$ m μ .

4. Man kann also deutlich unterscheiden zwischen einem Proton, welches in erster Linie auf dem Phenolatsauerstoff sitzt und dessen einsames Elektronenpaar weitgehend blockiert, und einem solchen, welches vorwiegend einem Nachbaratom angehört (im Ion $HNiphim^{-2}$ dem Ammoniumstickstoff) und mit dem Phenolatsauerstoff lediglich eine Wasserstoffbrücke bildet, also mit ihm sozusagen lediglich eine koordinative Bindung eingegangen hat.

¹⁾ G. Kortüm, Z. physikal. Ch. 42, 39 (1939).

5. Die Metallkationen in den Komplexen $MNiphim^-$ gleichen in ihrer Wirkung auf die Lichtabsorption einem derartig koordinativ gebundenen Proton. Sie bedingen wie das Proton in $HNiphim^{-2}$ eine Erniedrigung der Absorptionsbande und eine Verschiebung nach kürzern Wellen. Diese Wirkung nimmt in der folgenden Reihe zu: Ba^{+2} , Ca^{+2} , H^+ , Mg^{+2} , Zn^{+2} . Dies ist also die Reihe zunehmender Beanspruchung des Elektronenpaars des Phenolatsauerstoffs in ihrer Auswirkung auf das folgende Resonanzsystem:



Eine praktische Bedeutung als Metallindikator bei Titrationen kommt dem Nitrophenolderivat Niphim wahrscheinlich nicht zu. Die Komplexbildung mit Erdalkaliionen findet erst oberhalb pH 7 statt, so dass bei dieser das Ion $HNiphim^{-2}$ in $MNiphim^-$ übergeführt wird. Der Unterschied in der Farbe dieser beiden Teilchen ist aber gering, so dass visuell kein deutlicher Farbwechsel zu erkennen ist. Besser steht es beim Zink, dessen Komplex schon unterhalb pH = 4,8 genügend stabil ist, so dass $H_2Niphim^-$ direkt in $ZnNiphim^-$ übergeführt werden kann. Dabei tritt eine wesentliche Änderung der Lichtabsorption ein, für deren Auswertung aber ein Photometer benötigt wird, da man am besten bei der Wellenlänge 380 m μ arbeitet. Visuell betrachtet, tritt beim Endpunkt der Titration lediglich eine schwache Gelbfärbung auf, da nur der letzte Abfall der Absorptionsbande von $ZnNiphim^-$ in den sichtbaren Teil des Spektrums hineinragt.

Präparativer Teil.

(5-Nitro-2-oxy-benzyl)-imino-diessigsäure-dimethylester (Dimethylester von II). Zu einer Lösung von 62 g 4-Nitro-2-chlormethyl-phenol in 300 cm 3 Essigester wird unter Eiskühlung eine Lösung von 107 g Iminodiessigsäure-dimethylester in Essigester unter Rühren zugetropft. Nach kurzer Zeit beginnt eine kristallinische Ausscheidung des salzauren Iminodiessigsäure-dimethylesters. Nach zweistündigem Erwärmen der Reaktionsmischung auf 40—50° wird vom abgeschiedenen Salz abfiltriert, mit Essigester nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der (3-Nitro-6-oxy-benzyl)-imino-diessigsäure-dimethylester wird in theoretischer Ausbeute in Form von gelben Nadeln erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ist der Smp. 96,5—97,5°.

$C_{13}H_{16}O_7N_2$	Ber. C 50,0	H 5,16	N 8,97%
(312,3)	Gef. , , 50,12	, , 5,19	, , 9,08%

(5-Nitro-2-oxy-benzyl)-imino-diessigsäure (II). Zur Verseifung des Esters werden 9,3 g davon in 40 cm 3 Alkohol gelöst und bei 40—50° portionenweise im ganzen mit 18 cm 3 15-proz. Natronlauge versetzt. Nach 30 Min. ist die Verseifung beendet. Hierauf wird im Vakuum bei 40—50° zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Man erhält die (5-Nitro-2-oxy-benzyl)-imino-diessigsäure in Form eines schwach gefärbten Pulvers, das durch Umlösen aus Alkohol-Wasser rein erhalten werden kann. Smp. 209—210° unter Zers.

$C_{11}H_{12}O_7N_2$ (284,2) Ber. N 9,86% Gef. N 9,8%

Der Schweiz. Volkswirtschafts-Stiftung danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY.

A derivative of p-nitrophenol carrying in o-position to the phenolic OH the groupment: —CH₂—N(CH₂—COOH)₂, changes its light absorption when metal cations are added. The stability constants of the complexes formed hereby have been determined and their absorption spectra have been measured. Increasing shift of the absorption band has been observed in the series: Ba⁺², Ca⁺², H⁺, Mg⁺², Zn⁺², which is due to increasing „electron sharing ability“ of the cations. The proton of this series is held primarily by the imino-diacetat group and forms a hydrogen bridge between the nitrogen atom and the oxygen of the phenolic OH. A proton held primarily by the phenolate oxygen has a stronger influence than Zn⁺² and other heavy metal cations.

Zürich, Chemisches Institut der Universität, und
Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der *CIBA-Aktiengesellschaft*.

227. Organische Derivate von Tonmineralien.3. Mitteilung¹⁾.**Untersuchungen an Phenylmontmorilloniten**von **H. Deuel, G. Huber und Hs. H. Günthard.**

(2. VII. 52.)

Die Meinungen über die Ursache der Azidität und des Kationenaustauschvermögens von Tonmineralien gehen sehr auseinander²⁾. Neben isomorphem Ersatz im Tonkristall dürften noch dissoziationsfähige Si—OH- und Si—O⁽⁻⁾Me⁽⁺⁾-Gruppen dafür verantwortlich sein. Die geringe Säurestärke der H-Tone, die Infrarotspektren³⁾ und die Möglichkeit, organische Derivate von Tonen herzustellen⁴⁾, sprechen für saure, reaktionsfähige OH-Gruppen. Die Existenz organischer Tonderivate wird zwar auch angezweifelt⁵⁾. Das Vorhandensein von Si—OH-Gruppen in manchen anderen Silikaten ist jedoch durch

¹⁾ 2. Mitt. *H. Deuel & G. Huber*, Helv. **34**, 1697 (1951); vgl. *H. Deuel*, Kolloid-Z. **124**, 164 (1951).

²⁾ Vgl. *R. P. Mitra & K. S. Rajagopalan*, Soil Sci. **73**, 349 (1952).

³⁾ *A. M. Buswell et al.*, Am. Soc. **59**, 2603 (1937); *E. A. Hauser & D. S. Le Beau*, J. Phys. Chem. **42**, 961 (1938); *A. M. Buswell & B. F. Dudenbostel*, Am. Soc. **63**, 2554 (1941); *J. H. Hunt et al.*, Anal. Chem. **22**, 1478 (1950); *W. D. Keller & E. E. Pickett*, Am. J. Sci. **248**, 264 (1950); *E. A. Hauser et al.*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 68 (1951); *P. F. Kerr* (Herausgeber), Preliminary Reports, Reference Clay Minerals, Am. Petroleum Institute, Research Project 49, Columbia University, New York 1951.

⁴⁾ Vgl. *G. Berger*, C. r. Conférence de Pédologie Méditerranéenne, Alger-Montpellier 1947, 119; *J. E. Gieseking*, Adv. Agronomy **1**, 187 (1949); *W. F. Spencer & J. E. Gieseking*, New York Meeting, Am. Chem. Soc., Division of Colloid Chem. 1951; *H. Deuel*, Kolloid-Z. **124**, 164 (1951).

⁵⁾ *G. Brown, R. Greene-Kelly & K. Norrish*, Nature **169**, 756 (1952).