

## SUMMARY.

A derivative of p-nitrophenol carrying in o-position to the phenolic OH the groupment:  $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$  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:  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , 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  $\text{Zn}^{+2}$  and other heavy metal cations.

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

## 227. Organische Derivate von Tonmineralien.

3. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### 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 auseinander<sup>2)</sup>. Neben isomorphem Ersatz im Tonkristall dürften noch dissoziationsfähige  $\text{Si}-\text{OH}$ - und  $\text{Si}-\text{O}^{(-)}\text{Me}^{(+)}$ -Gruppen dafür verantwortlich sein. Die geringe Säurestärke der H-Tone, die Infrarotspektren<sup>3)</sup> und die Möglichkeit, organische Derivate von Tonen herzustellen<sup>4)</sup>, sprechen für saure, reaktionsfähige OH-Gruppen. Die Existenz organischer Tonderivate wird zwar auch angezweifelt<sup>5)</sup>. Das Vorhandensein von  $\text{Si}-\text{OH}$ -Gruppen in manchen anderen Silikaten ist jedoch durch

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

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

<sup>3)</sup> 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.

<sup>4)</sup> 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).

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

neuere Arbeiten<sup>1)</sup> bewiesen worden. — Die kolloiden Tonmineralien, die sicher reich an Unregelmässigkeiten und Fehlstellen sind, dürften wohl saure OH-Gruppen an ihren grossen Oberflächen tragen. In der vorliegenden Arbeit werden einige Untersuchungen an Phenylmontmorilloniten vorgenommen, um einen Beitrag zur Konstitutionsermittlung der Tonoberflächen zu liefern.

Aus Na-Montmorillonit wurde einerseits H-Montmorillonit und andererseits durch Einwirkung von Thionylchlorid Montmorillonitchlorid hergestellt. Aus diesem Chlorid wurden mittels *Friedel-Crafts*-Reaktion Phenylmontmorillonite gewonnen. Die Einführung von Phenylgruppen kann wahrscheinlich, abgesehen von der Substitution der Chlorgruppen, auch bei Sprengung von Si—O—Si-Bindungen erfolgen. — Der hydrophile H-Montmorillonit und die hydrophoben Phenylmontmorillonite sind in Tab. 1 charakterisiert.

**Tabelle 1.**  
Charakterisierung der untersuchten Präparate.

Material	AlCl <sub>3</sub> bei Derivatbildung pro 10 g Montmorillonitchlorid	C-Gehalt %	U.K.*
H-Montmorillonit . . . .	0	0	110
Phenylmontmorillonit 1. .	0,6	3,6	32,0
Phenylmontmorillonit 2. .	1,43	8,57	28,0
Phenylmontmorillonit 3. .	3,0	18,94	24,0

\* U.K. = Umtauschkapazität für Kationen in Milliäq. pro 100 g.

Die IR.-Spektren der vier in Tab. 1 charakterisierten Präparate sind in Fig. 1 zusammengestellt.

Das Spektrum des H-Montmorillonites entspricht weitgehend den in der Literatur veröffentlichten IR.-Spektren von verschiedenen Montmorilloniten<sup>2)</sup>. Der H-Montmorillonit zeigt eine stark ausgeprägte Absorption in der 3200 bis 3600 cm<sup>-1</sup>-Region, die auf das Vorhandensein von OH-Gruppen hinweist. Bei den Phenylmontmorilloniten nimmt die Intensität dieser Bande deutlich mit zunehmendem Phenylgehalt ab. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass bei den Derivaten dieser Mineralien OH-Gruppen durch Phenylgruppen ersetzt sind. Da die 3  $\mu$ -Bande auf durch H-Brücken gebundene OH-Gruppen zurückzuführen ist, ist jedenfalls anzunehmen, dass in den Tonderivaten mindestens die H-Atome von OH-Gruppen substituiert sind. Die Spektren zeigen aber keine Evidenz für die Bildung von Phenyläthern; solche sind in der Regel an kräftigen Absorptionen bei ca. 1200 cm<sup>-1</sup> erkennbar.

Der H-Montmorillonit weist bei 1645 cm<sup>-1</sup> eine starke Bande auf. Die Intensität derselben fällt bei den Phenylmontmorilloniten mit

<sup>1)</sup> E. Thilo, H. Funk & E. M. Wichmann, Abh. Deut. Akad. Wiss. **1950**, E. Thilo, Angew. Ch. **63**, 201 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. J. H. Hunt, loc. cit.; P. F. Kerr, loc. cit.

steigendem C-Gehalt ab; dabei erscheinen neue Banden bei 1500 (m), 1522 (w), 1541 (w), 1562 (w) und 1577 (m)  $\text{cm}^{-1}$ , die mit der Anwesenheit von Phenylgruppen in Zusammenhang gebracht werden können. Ausserdem treten bei den hochphenylierten Tonmineralien bei 1700  $\text{cm}^{-1}$  einige sehr schwache Banden auf, die von Phenylgruppen herrühren dürften.

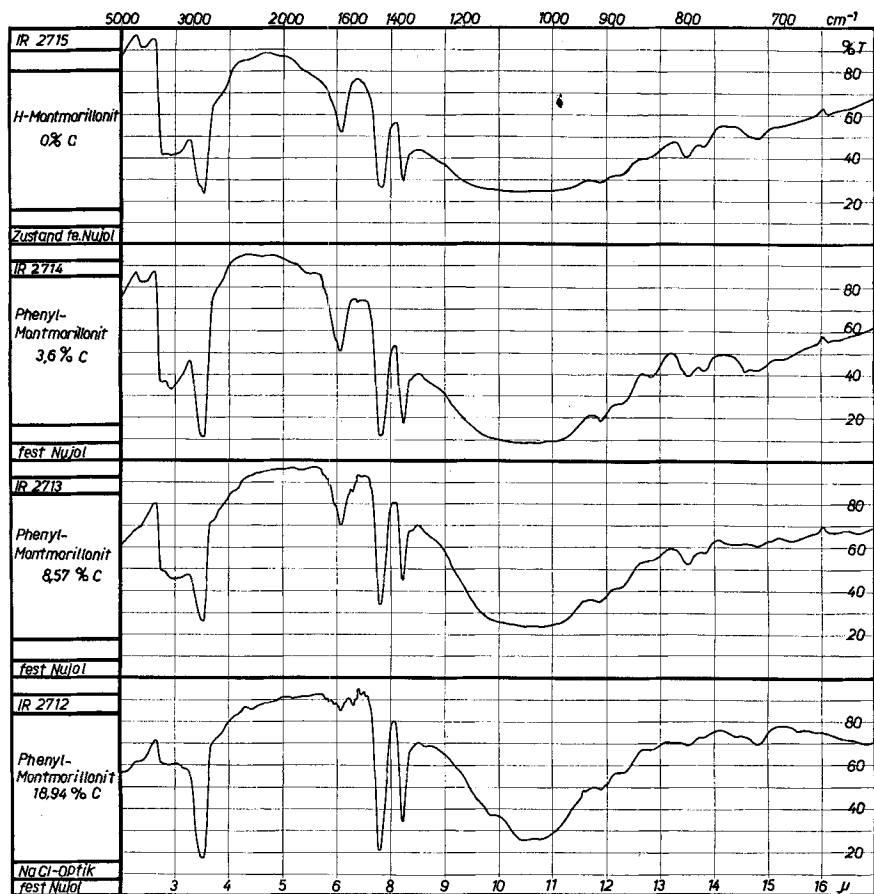


Fig. 1.

IR.-Spektren von H-Montmorillonit und von Phenylmontmorilloniten.

Es sei darauf hingewiesen, dass eine Abnahme der Absorption bei 3200 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1645  $\text{cm}^{-1}$  auch auf eine Abnahme des Gehaltes an freiem Wasser zurückgeführt werden könnte. Diese Deutung der Spektren scheint jedoch bei den sorgfältig getrockneten Präparaten weniger wahrscheinlich.

Im Frequenzband 1300 bis 700  $\text{cm}^{-1}$  zeigen H-Montmorillonit und Phenylmontmorillonite keine deutlichen Unterschiede.

Die Art der Synthese, der im Hochvakuum unentfernbarer Kohlenstoff, die Abnahme der Umtauschkapazität für Kationen, die Hydrophobie und die charakteristischen IR.-Spektren der gewonnenen Tonderivate deuten darauf hin, dass bei ihnen OH-Gruppen durch Phenylgruppen ersetzt sind.

Als Ausgangsmaterial diente der schon in früheren Arbeiten verwendete<sup>1)</sup> Na-Montmorillonit (Wyoming-Bentonit<sup>2)</sup>).

H-Montmorillonit: 10 g Na-Montmorillonit wurden in wässriger 0,25-proz. Suspension durch eine Gemischbettkolonne von 200 Milliäq. Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in H-Form und 100 Milliäq. Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 in OH-Form perkoliert. Das Perkolat wurde ultrazentrifugiert. Das Sediment wurde mit 96-proz. Alkohol, abs. Alkohol und abs. Äther gewaschen. Hierauf wurde 48 Std. im Vakuumtrockenblock über  $P_2O_5$  bei 70° und schliesslich 24 Std. im Hochvakuum von 0,001 mm Hg bei 70° getrocknet.

Montmorillonitchlorid wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Na-Montmorillonit gewonnen<sup>3)</sup>.

Phenylmontmorillonit: 10 g Montmorillonitchlorid und 50 cm<sup>3</sup> thiophenfreies Benzol wurden unter langsamer Zugabe von 0,60 g (Probe 1), 1,43 g (Probe 2) bzw. 3 g (Probe 3)  $AlCl_3$  6 Std. bei 70° gerührt. Die Präparate wurden mit Wasser gewaschen und durch Schütteln mit einer Mischung von 50 Milliäq. Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in H-Form und 50 Milliäq. Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 in OH-Form von anhaftenden niedermolekularen Ionen befreit und in die H-Form übergeführt. Behandlung mit Alkohol und Äther und Trocknung wie beim H-Montmorillonit.

Bestimmung der Umtauschkapazität für Kationen: Je 2 g Material wurden in ca. 30 cm<sup>3</sup> Wasser durch zweistündiges Schütteln mit 20 Milliäq. Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in H-Form plus 20 Milliäq. Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 in OH-Form von anhaftenden niedermolekularen Ionen befreit und in die H-Form übergeführt, dann vom Austauscher abgetrennt, mit 20 cm<sup>3</sup> 5-n.  $CaCl_2$ -Lösung 1 Std. geschüttelt und mit 0,1-n. NaOH gegen Bromthymolblau als Indikator titriert.

Die Präparate wurden auf einem Band-Infrarotspektrometer in Suspension in Nujol spektroskopiert. Die Schichtdicken wurden nicht genau reproduziert und liegen bei einer Konzentration von 25 bis 30% zwischen 0,05 und 0,10 mm.

Die C-Bestimmungen wurden im Chem.-Techn. Laboratorium der ETH. von Fräulein E. Kunz ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes* ermöglicht, für die wir bestens danken.

### Zusammenfassung.

Phenylderivate von Montmorillonit zeigen verminderte Austauschkapazitäten für Kationen und deutlich veränderte IR.-Spektren verglichen mit H-Montmorillonit. Die verminderte Absorption bei ca. 3  $\mu$  deutet auf einen Ersatz von Hydroxylgruppen in den Tonoberflächen durch Phenylgruppen hin.

Agrikulturchemisches Institut  
und Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> H. Deuel, G. Huber & R. Iberg, *Helv.* **33**, 1229 (1950).

<sup>2)</sup> Der Na-Bentonit wurde uns in freundlicher Weise von der Firma C. G. Meier-Gaissert, Zürich, zur Verfügung gestellt.

<sup>3)</sup> H. Deuel & G. Huber, *Helv.* **34**, 1697 (1951).