

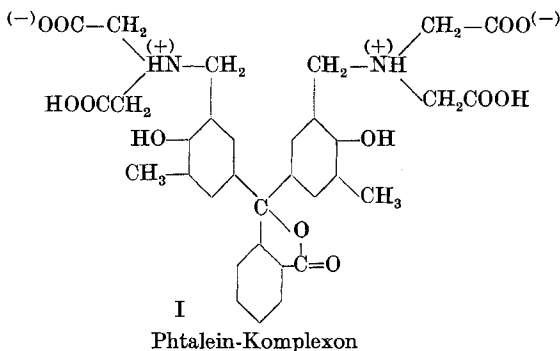
13. Metallindikatoren VII. Ein auf Erdalkalitionen ansprechendes Phtalein und seine analytische Verwendung

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

(27. XI. 53.)

In der Abhandlung VI¹⁾ dieser Serie wurde ein p-Nitrophenol beschrieben, welches in o-Stellung zum phenolischen OH eine Methyliminodiacetat-Gruppe trägt. Dieser Substituent befähigt den Stoff Metallkationen komplex zu binden, eine Reaktion, welche von einer Änderung des Absorptionsspektrums begleitet ist, weil das Metall dabei auch den Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner benutzt.

Dasselbe Prinzip, nämlich die Einführung einer Iminodiacetat-Gruppe in einen auf H⁺ ansprechenden Indikator, führte nun zur Synthese des Phtaleins der Formel I. Die Substanz wurde durch Kondensation von Kresolphtalein mit Formaldehyd und Iminodiessigsäure erhalten, wobei die beiden Methylgruppen dafür sorgen, dass nur eine einzige Methyleniminodiacetat-Gruppe in jeden der beiden Phenolkerne eintreten kann.



Selbstverständlich besitzt auch dieser Stoff wieder die Fähigkeit Metallkomplexe zu bilden, und die Anlagerung des Metallkations ist auch diesmal von Farbeffekten begleitet.

A. Das Phtalein-Komplexon als H⁺-Indikator.

Die Molekel I (Kurzzeichen H₆Z) besitzt 6 acide Protonen, nämlich je deren zwei an Carboxyl, an Phenolsauerstoff und an Iminostickstoff. Die Tab. 1 unterrichtet über die entsprechenden pK-Werte.

Die Lösung der Substanz ist unterhalb pH 6,5 farblos und beginnt zwischen pH 7 und 8 leicht rosa zu werden. Oberhalb pH 11 nimmt

¹⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg & R. Sallmann, Helv. 35, 1794 (1952).

die Farbtiefe stark zu und führt zu einem kräftigen Rot. Alle diese Lösungen verschiedenen pH-Wertes haben im sichtbaren Spektralbereich nur eine einzige Absorptionsbande, nämlich zwischen $\lambda = 570$ und $580 \text{ m}\mu$, so dass die Extinktion für diese Wellenlänge, als Funktion des pH aufgetragen (Fig. 1), die genannten Farbercheinungen gut wiedergibt. Die stark alkalischen ($\text{pH} > 12$), tiefroten Lösungen bleichen beim Stehen wieder langsam aus, weil sich allmählich das farblose Carbinol bildet, wie bei allen Triphenylmethanfarbstoffen.

Tabelle 1.

pK-Werte in 0,1-n. KCl bei 20°		
—COOH	Phenol-OH	$\begin{array}{c} + \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{array}$
$\log K_{\text{H}_6\text{Z}} = 2,2$	$\log K_{\text{H}_4\text{Z}} = 7,0$	$\log K_{\text{H}_2\text{Z}} = 11,4$
$\log K_{\text{H}_5\text{Z}} = 2,9$	$\log K_{\text{H}_3\text{Z}} = 7,8$	$\log K_{\text{HZ}} = 12,0$

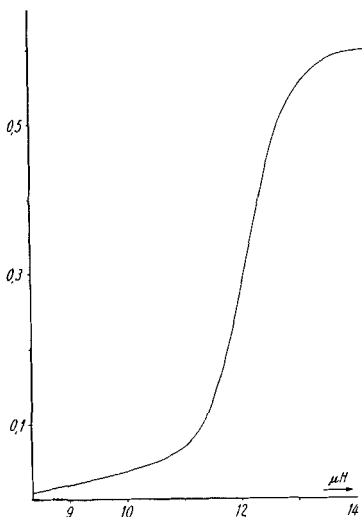


Fig. 1.

Extinktion des Phtaleinkomplexons als Funktion des pH-Wertes bei der Wellenlänge $580 \text{ m}\mu$. (Beliebige Einheiten.)

Aus den Absorptionsspektren von Lösungen verschiedenen pH-Wertes kann man mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten der Tab. 1 in bekannter Weise die molaren Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Ionisationsstufen erhalten. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Fig. 2 illustriert. Die Partikeln H_6Z , H_5Z^- , H_4Z^{2-} und H_3Z^{3-} sind praktisch farblos, während die Lösung von H_2Z^{4-} rosa ist, wobei die erwähnte Bande bei $\lambda = 575 \text{ m}\mu$ eine Höhe von $0,2 \cdot 10^5$ besitzt. Die Bande von HZ^{5-} hat die Höhe von $1,1 \cdot 10^5$ und diejenige

von Z^{-6} eine solche von $6 \cdot 10^5$. Das Absorptionsspektrum des Ions Z^{-6} ist dabei sehr ähnlich demjenigen des gewöhnlichen Phenolphthaleins¹⁾ bei etwa pH 11, da wo dieses maximale Farbintensität zeigt (Bande bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 3 \cdot 10^4$).

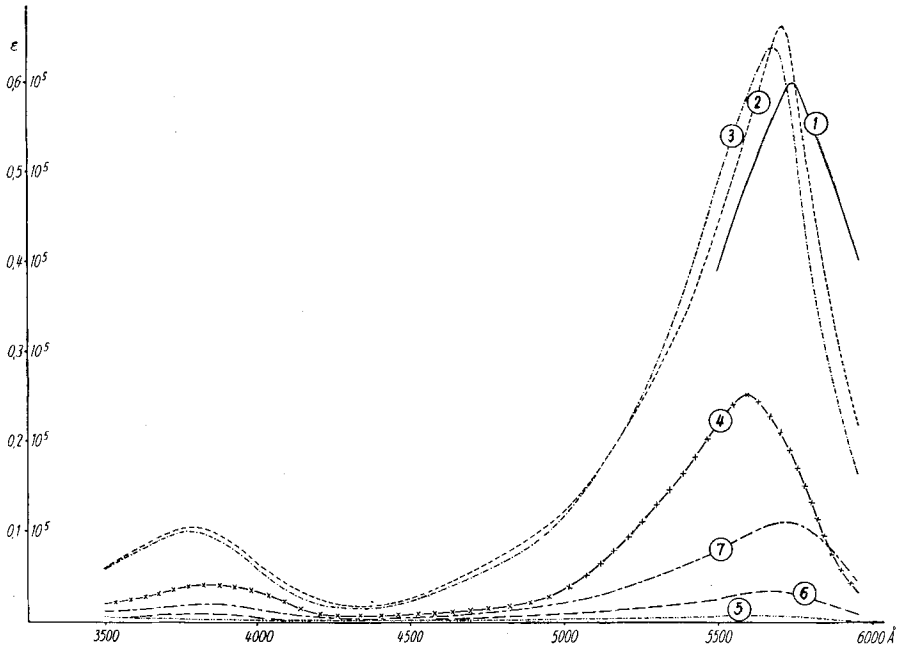
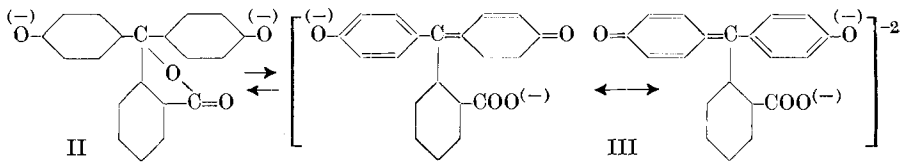


Fig. 2.

Molare Extinktionskoeffizienten verschiedener Ionisationsstufen und Komplexe des Phtaleinkomplexons, nämlich: 1: Z^{-6} , 2: Ba_2Z^{-2} , 3: Ca_2Z^{-2} , 4: Mg_2Z^{-2} , 5: Zn_2Z^{-2} , 6: H_2Z^{-4} , 7: HZ^{-5} .

Zur Erklärung dieser Farberscheinungen muss man sich daran erinnern, dass die Phtaleine nur dann farbig werden, wenn sich der Lactonring öffnet²⁾. Beim gewöhnlichen Phenolphthalein findet diese Ringöffnung statt, sobald die beiden Phenolprotonen entfernt sind. Nun kann der Zentralkohlenstoff sein viertes Elektronenpaar gewissermassen von den stark nucleophilen Phenolatsauerstoffen über die beiden Benzolkerne erhalten, indem sich der symmetrische Resonanzzustand III ausbildet:



¹⁾ E. Vogt, Z. physikal. Chem. **132**, 101 (1928).

²⁾ G. Schwarzenbach & O. Hagger, Helv. **20**, 1591 (1937).

Die Farberscheinungen des Phtalein-Komplexons lassen sich alle mit der Annahme erklären, dass das Gleichgewicht zwischen der farbigen Resonanzform III und der farblosen Lactonform II um so stärker links liegt, je stärker die Phenolatsauerstoffe durch Protonen oder Metallkationen beansprucht werden. In den Partikeln H_6Z bis H_3Z^{-3} tragen diese Phenolatsauerstoffe Protonen, und der Farbzustand kann sich deshalb ebensowenig ausbilden wie im Phenolphtalein selbst oder dessen erster Ionisationsstufe. Wie erwähnt ist aber bereits das Anion H_2Z^{-4} leicht rosa gefärbt (Kurve 6, Fig. 2), was gut mit der Vorstellung übereinstimmt, dass die beiden aciden Protonen vornehmlich an den Stickstoffatomen sitzen, aber mit den Phenolatsauerstoffen noch Wasserstoffbrücken¹⁾ bilden. Sie beanspruchen deshalb die einsamen Elektronenpaare dieser Sauerstoffatome noch in geringem Ausmass, was sich gegenüber der alkalischen Form des Phenolphtaleins in einer Verschiebung des Gleichgewichtes $II \rightleftharpoons III$ zugunsten der Lactonform auswirkt. Erst die Entfernung dieser Protonen führt schliesslich über die Zwischenstufe HZ^{-5} zur vollen Farbtintensität des Indikators.

B. Die Metallkomplexbildung des Phtalein-Komplexons.

Es ist begreiflich, dass das Anion Z^{-6} mehr als ein Metallkation zu binden in der Lage ist und auch Hydrogenkomplexe zu bilden vermag. Die folgenden Teilchen sind in den Gleichgewichtsmischungen festgestellt worden: MZ^{-4} , M_2Z^{-2} , MHZ^{-3} , MH_2Z^{-2} , MH_3Z^{-} und M_2HZ^{-} , wobei M ein zweiwertiges Metallion bedeutet, nämlich Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Zn^{+2} .

Sterische Überlegungen führen zu der Annahme, dass im Komplex MZ^{-4} das Metallkation offenbar nur durch eine der beiden Iminodiacetat-Gruppen festgehalten wird und daneben noch den benachbarten Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner benutzt. Die andere Hälfte der Molekel kann dann noch je ein Proton am Iminostickstoff und am Phenolatsauerstoff anlagern, was zu den Partikeln MHZ^{-3} und MH_2Z^{-2} führt. Im Trihydrogenkomplex MH_3Z^{-} hat offenbar auch der Phenolatsauerstoff der ersten Molekelhälfte noch ein H^+ angelagert und ist dabei als Koordinationspartner für das Metallkation ausgeschieden. Der bimetallische Komplex M_2Z^{-2} ist wahrscheinlich eine symmetrische Partikel, wobei jedes der beiden Metallkationen sowohl die Atome einer Iminodiacetat-Gruppe als auch den dazu benachbarten Phenolatsauerstoff als Koordinationspartner verwendet.

Die Tab. 2 gibt über die Stabilität der erwähnten Assoziat Aufschluss. Die Konstanten wurden durch Auswertung von alkalimetrischem Überschuss und Äquivalentkurven erhalten²⁾, so wie es früher beschrieben worden ist³⁾.

¹⁾ Wasserstoffbrücken mussten auch bei andern Phenolderivaten der Iminodiessigsäure angenommen werden, siehe *G. Schwarzenbach* und Mitarbeiter, *Helv.* **35**, 1785, 1794 (1952).

²⁾ *G. Schwarzenbach*, *Helv.* **33**, 947 (1950).

³⁾ *G. Schwarzenbach*, *R. Sallmann & G. Anderegg*, *Helv.* **35**, 1785 (1952).

Tabelle 2.

Logarithmen der Komplexbildungskonstanten gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

	$\log K_{MZ}^M$	$\log K_{MHZ}^M$	$\log K_{MH_2Z}^M$	$\log K_{MH_3Z}^M$	$\log K_{MHZ}^H$
Mg	8,9	7,5	3,6	2,2	10,6
Ca	7,8	6,9	3,2	2,3	11,1
Ba	6,2	4,8	2,3	1,3	10,6
Zn	15,1	13,8	10,2	6,0	10,7
	$\log K_{MH_2Z}^H$	$\log K_{MH_3Z}^H$	$\log K_{M_2Z}^M$	$\log K_{M_2HZ}^M$	$\log K_{M_2HZ}^H$
Mg	7,4	6	5,2	~1	~6
Ca	7,6	6,9	5,0	~1	~7
Ba	6,7	6,8	3,0	~1	~8,6
Zn	7,7	3,2	9,8	5,0	5,9

Schliesslich wurden auch die Absorptionsspektren der Lösungen des Phtalein-Komplexons in Gegenwart der vier Metallkationen der Tab. 2 sowohl als Funktion der Metallsalzkonzentration als auch als Funktion des pH-Wertes untersucht. In Kombination mit den Gleichgewichtskonstanten der Tab. 1 und 2 war es dann möglich, die molaren Extinktionskoeffizienten der wichtigsten der in den Gleichgewichtsmischen auftretenden Teilchen zu berechnen. Das Ergebnis ist in Fig. 2 aufgetragen.

Diese Figur zeigt, dass auch die Metallkomplexe, wie die verschiedenen Ionisationsstufen H_2Z^{j-6} , alle dieselbe Form der Extinktionskurve besitzen. Wesentliche Unterschiede existieren nicht in der Lage, sondern nur in der Höhe der Banden. Betrachten wir vorerst die Kurven der symmetrisch gebauten Teilchen, so finden wir, dass die Farbintensität in folgender Reihenfolge abnimmt: Ba_2Z^{-2} , Ca_2Z^{-2} , $Z^{-6} \gg Mg_2Z^{-2} \gg H_2Z^{-4} > Zn_2Z^{-2}$. Nach dem oben Gesagten bedeutet das eine zunehmende Beanspruchung der Elektronenpaare der Phenolatsauerstoffe durch die Kationen Mg^{+2} , H^+ und Zn^{+2} . Die Einbeziehung der Phenolatsauerstoffe der Partikel Z^{-6} in die Koordinationssphäre von Ba^{+2} und Ca^{+2} beeinflusst aber das Gleichgewicht zwischen Lactonform und Farbform nicht wesentlich, was wohl bedeutet, dass bei diesen beiden Metallen die koordinative Bindung vornehmlich elektrostatischer Natur ist.

Von den unsymmetrischen Teilchen absorbiert HZ^{-5} etwas stärker als H_2Z^{-4} , und ähnlicherweise liegt die Farbintensität von MgZ^{-4} zwischen derjenigen von Mg_2Z^{-2} und Z^{-6} . Die Extinktionskurve von ZnZ^{-4} konnte nicht experimentell erhalten werden. Die Monokomplexe CaZ^{-4} und BaZ^{-4} absorbieren ähnlich wie Z^{-6} und die Hydrogenkomplexe $CaHZ^{-3}$, $BaHZ^{-3}$ und $MgHZ^{-3}$ ähnlich wie das Ion HZ^{-5} .

C. Titrationsen mit Phtaleinkomplexon.

Das Phtalein I eignet sich als Indikator bei der titrimetrischen Bestimmung der Erdalkalien mit Komplexon III als Masslösung (Äthylendiamin-tetraacetat).

Von den Erdalkalien kann man bekanntlich Magnesium und Calcium mit Eriochromschwarz T als Indikator ausgezeichnet komplexometrisch titrieren¹⁾. Schwierigkeiten treten dabei aber manchmal auf, wenn Spuren von Schwermetallen zugegen sind, wie Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Pt und andere, da diese das Eriochromschwarz blockieren oder eine irreversible Oxydation des Farbstoffes durch sie katalysiert wird wie beim Mangan. Nicht immer lässt sich dieser Fehler durch Zugabe von Cyanid, Sulfid oder eines Reduktionsmittels beheben. Deshalb ist ein weiterer Erdalkaliindikator erwünscht, der weniger empfindlich auf Schwermetallspuren anspricht. Als solcher dürfte das Phtaleinkomplexon gute Dienste leisten.

Auch für Strontium und Barium sind komplexometrische Verfahren mit Eriochromschwarz beschrieben worden²⁾. Diese haben aber weniger zu befriedigen vermocht, da die Umschläge recht schleppend sind, weil in Gegenwart einer grösseren Menge Magnesium gearbeitet werden muss. Auch hier, sowie für die Rücktitration des Bariums nach einer Sulfatfällung, wird das Phtaleinkomplexon gut verwendet werden können.

Bei diesen Titrationsen wird beim Endpunkt dem tiefrot gefärbten Erdalkali-Phtalein-Komplex M_2Z^{-2} bzw. MZ^{-4} das Metallkation M durch das Komplexon weggenommen. Es muss dabei in einem solchen pH-Bereich titriert werden, dass die metallfreie Ionisationsstufe H_2Z^{-4} des Indikators entsteht. Da diese leicht rosa gefärbt ist, geht die Farbe beim Endpunkt nicht auf Farblos zurück, sondern nur von Rot auf Rosa. Es ist hingegen möglich, dieses Rosa der austitrierten Lösung zu verdecken, indem man eine kleine Menge Methylrot und Diamingrün B (*Schultz*, Farbstofftabellen, 7. Auflage, Nr. 668) beimischt. Wir arbeiten deshalb mit folgender Indikatorlösung: 0,1 g Phtaleinkomplexon, 0,005 g Methylrot und 0,05 g Diamingrün B werden in einigen Tropfen konz. NH_3 gelöst und zu 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar.

Der eine von uns (*H.F.*) hat gefunden, dass bei der Titration in Gegenwart von 30–50% Alkohol der Umschlag beim Endpunkt auf Farblos zurückgeht und nicht bei Rosa stehen bleibt. Von diesem Befund machen wir bei der Titration von Barium, Strontium und Sulfat Gebrauch. Bei der Titration von Calcium ist es hingegen weniger gün-

¹⁾ Siehe Broschüre über komplexometrische Titrationsen der Firma *Siegfried*, Zofingen, und weiter *H. Flaschka*, *Mikroch.* **39**, 38 (1952); *E. W. Debney*, *Nature* **169**, 1104 (1952).

²⁾ *T. J. Manns*, *M. U. Reschovsky & A. J. Certa*, *Anal. Chem.* **24**, 908 (1952); *R. Aldronandi & F. De Lorenzi*, *Il Farmaco* **6**, 367 (1951).

stig, Alkohol zuzugeben, weil dadurch auch die Extinktion vor dem Endpunkt etwa auf 1/3 der ursprünglichen Intensität abgeschwächt wird.

1. Calcium (und Magnesium). Die Titration ist zwischen $\text{pH} = 10$ und 11 vorzunehmen, denn unterhalb dieses Gebietes bildet sich vor allem der schwach gefärbte Hydrogenkomplex CaHZ^{-3} , und oberhalb $\text{pH} = 11$ ist auch die austitrierte Lösung stark gefärbt, so dass die Farbe beim Endpunkt keine genügend starke Änderung mehr erfährt. Der Calciumgehalt der Lösung sollte nicht ausserhalb der Grenzen 10^{-2} bis 10^{-4} Gramm-Atome pro Liter liegen. Auf je 100 ml der neutralen Probe werden 5 ml konz. NH_3 und einige Tropfen NH_4Cl zugegeben. Von der Indikatorlösung werden etwa 0,2 ml benötigt, um eine genügende Rotfärbung zu erzielen. Nun wird mit 0,1-n. Komplexon III bis zum plötzlichen Intensitätsabfall der Färbung titriert. Der Umschlag ist derart scharf, dass bei dieser Titration leicht eine Genauigkeit von 0,1% des anwesenden Calciums erreicht werden kann.

Nach derselben Methode kann auch das Magnesium titriert werden. Der Farbabfall beim Endpunkt ist aber wegen der geringeren Extinktion des Magnesiumkomplexes weniger scharf. Zudem ist der Stabilitätsunterschied der Komplexe MgY^{-2} und MgZ^{-4} nicht genügend gross.

2. Barium und Strontium müssen bei pH -Werten titriert werden, die nicht viel unter 11 liegen, da die Farbintensität des Bariumkomplexes mit sinkendem pH rasch zurückgeht. Die Extinktion bei $\text{pH} = 10$ ist nur noch etwa 1/3 derjenigen bei $\text{pH} = 11$, gleichbleibende Barium- und Indikatorkonzentration vorausgesetzt. Die Bariumkonzentration der zu titrierenden Probe soll nicht über $3 \cdot 10^{-3}$ liegen. Mit steigender Metallkonzentration werden die Endpunkte zunehmend unscharf wegen der zu geringen Differenz der Stabilitäten des Indikatorkomplexes und des Komplexonkomplexes. Ein Zusatz von 30–50% Alkohol ist diesmal zu empfehlen, da dadurch wieder Farblosigkeit der Ionisationsstufe HZ^{-4} erzielt wird, ohne dass die Extinktion vor dem Endpunkt stark geschwächt würde. Der Alkoholzusatz hat aber häufig ein Ausfallen des Bariums als Carbonat zur Folge, so dass man ihn vorteilhaft erst nach Zugabe eines kleinen Überschusses der Masslösung hinzugibt und diesen dann mit einer eingestellten Bariumlösung zurückmisst. Daraus ergibt sich folgende Arbeitsweise:

Die neutrale Probelösung (saure Proben werden mit NaOH neutralisiert), die keine oder nur geringe Mengen von Ammoniumsalzen enthalten soll, wird pro 100 ml mit 5–10 ml konz. NH_3 versetzt und nach Zugabe von etwa 0,3–0,4 ml Indikator mit 0,1-n. Komplexon bis zum raschen Abfall der Farbintensität titriert. Nun setzt man Alkohol hinzu, wobei die Lösung schwach grünlich wird, und titriert den kleinen Komplexonüberschuss mit 0,1-m. BaCl_2 zurück. Das erste Auftreten der Rötung beim Endpunkt ist sehr scharf zu erkennen. Der Titrationsfehler bei einer Konzentration des Bariums von 10^{-3} beträgt etwa 0,2–0,3%.

Strontium wird nach derselben Methode titriert wie das Barium.

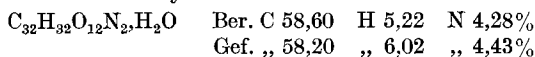
3. Sulfat. Die Probelösung wird mit einem kleinen Überschuss einer eingestellten Bariumchloridlösung versetzt, die man in der Hitze langsam zufließen lässt. Nach dem Abkühlen wird mit NaOH neutralisiert, Ammoniak sowie der Indikator zugesetzt, und dann mit Komplexon bis zum Intensitätsabfall titriert. Nun fügt man etwa 30% Alkohol hinzu und titriert den Komplexonüberschuss in der grünlich gewordenen Lösung mit einer eingestellten Bariumchlorid-Lösung zurück.

Beim Vorliegen reiner Schwefelsäurelösungen erhält man nach dieser Methode ausgezeichnete Resultate. Anwesende Fremdsalze, insbesondere Kaliumsalze, können zu kleine Werte verursachen, weil Kalium in das Bariumsulfatgitter eingebaut wird, so dass weniger als genau die äquivalente Menge Bariumchlorid bei dessen Fällung verschwindet. Bei einer gravimetrischen Auswaage solcher Fällungen machen sich solche Verunreinigungen weniger bemerkbar als bei der Titrationsmethode. Störende Kationen können aber vor Beginn der Fällungsoperation durch einen Ionentauscher entfernt werden.

D. Präparatives.

105 g fein pulverisiertes Kresolphtalein (aus o-Kresol) werden in 300 ml Alkohol, 150 ml dest. Wasser und 90 ml Natronlauge (30-proz.) gelöst. Dazu wird unter Rühren eine Lösung von 87 g Imidodiessigsäure in 120 ml dest. Wasser und 105 ml Natronlauge (30-proz.) gegeben. Hierauf wird unter Kühlung mit Eiswasser 60 g einer wässrigen Formaldehydlösung (37-proz.) zugetropft. Unter Rühren wird die Lösung 7 Std. auf 60–70° erwärmt, worauf eine Probe, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure versetzt, keinen Niederschlag mehr geben soll. Mit Salzsäure entsteht eine weisse Fällung, die sich im Überschuss der Säure wieder auflöst. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vakuum wird mit 1,5 l dest. Wasser verdünnt und unter Rühren ca. 100 ml Salzsäure (15-proz.) zugetropft bis zum pH-Wert von 3,1 bis 3,5. Es entsteht eine Trübung, die durch Zugabe von Blutkohle und Filtration entfernt wird. Aus dem Filtrat wird durch Zugabe von 40 ml Salzsäure (37-proz.) die neue Säure als grauweißer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Absaugen und Auswaschen wird das Präparat in einer wässrigen Lösung von 120 g krist. Natriumacetat aufgelöst und die Lösung auf 1,5 l aufgefüllt. Unter Rühren wird 1-n. Salzsäure langsam zugetropft, bis ein bleibender Niederschlag entsteht und das pH 3,1 beträgt. Dann wird mit einer Lösung von Phenol in Amylalkohol (1:10) einige Male ausgeschüttelt, ausgeäthert, der Äther entfernt, nach Zugabe von Blutkohle filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert bis pH = 1,9. Die ausgefallene Säure wird filtriert, ausgewaschen und im Vakuum bei 60–70° getrocknet.

Die Säure kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Sie ist jedoch ziemlich thermolabil, so dass es uns besser schien, die Reinigung durch fraktioniertes Ausfällen zu bewerkstelligen. Das Produkt wurde unter Zusatz von etwa drei Formelgewichten Natriumacetat gelöst und aus der kalten klaren Lösung mit kleinen Mengen HCl in 10 Fraktionen wieder ausgefällt. Diese wurden mit Hilfe der Papierchromatographie auf Einheitlichkeit geprüft (Lösungsmittel: 60% Äthanol, 30% Wasser, 10% Phenol; Entwicklung durch Besprühen mit NaOH). Es zeigte sich, dass das unveränderte Kresolphtalein, sein Monomer und sein Disubstitutionsprodukt stark unterschiedliche R_F -Werte haben und sehr gut zu unterscheiden sind. Von den ausgefallenen Fraktionen zeigten die ersten eine kleine Menge unsubstituiertes und monosubstituiertes Phtalein. Die bei grösserer Acidität ausgefallenen Fraktionen erwiesen sich als völlig einheitlich. Gut mit kaltem Wasser gewaschene und im Vakuum (10⁻² mm Hg) bei 30° getrocknete Proben zeigten den Smp. 186°. Die Analyse stimmte am besten auf das Monohydrat.



Mit diesen Fraktionen wurden auch die Gleichgewichtsmessungen ausgeführt. Die Puffergebiete der verschiedenen Neutralisationskurven zeigten dabei ebenfalls, dass es sich um eine einheitliche Substanz handelt.

SUMMARY.

A derivative of phenolphtalein, carrying two iminodiacetic acid groups, which enable the substance to bind metal cations, is described. Complex formation with Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} and Zn^{+2} has been investigated quantitatively and the absorption spectra of the different complexes are given. The new substance, called Phtalein-Complexone, is an excellent indicator for the complexometric titration of alkaline earth metals. A method for the titration of sulfate is also given.

Zürich, Chemisches Institut der Universität;
Graz, Universität;
Basel, Wissenschaftliche Laboratorien
der CIBA Aktiengesellschaft.