

wenig beeinflusst⁵¹⁾ (Tabelle 10), wesentlich stärker jedoch im kristallinen Zustand. Dafür könnte die gleiche Erklärung gelten, wie sie eben für die Spektren erläutert wurde.

Donator	frei	MV in Lösg.	MV krist.
Naphthalin	2,5	1,6	0,35
Phenanthren	3,0	1,3	0,26
1.2-Benzanthracen ..	0,4	0,4	—
Durol	6,1	0,26	0,0022

Tabelle 10. Abklingzeiten der Phosphoreszenz der Kohlenwasserstoffe, frei und in ihren Molekül-Verbindungen (MV) mit Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (in sec)⁵¹⁾

Besonders stark beeinflusst wird die Abklingzeit des Durols im Komplex mit Tetrachlorphthalsäure-anhydrid. Auch die Phosphoreszenz-Spektren der Durol-Komplexe sind anomal stark rot-verschoben und völlig ohne Schwingungsstruktur. Eine definitive Erklärung für dieses besondere Verhalten des Durols kann vorerst noch nicht gegeben werden.

3. Schlußbemerkungen

Aus den Elektronenspektren von Donator-Acceptor-Komplexen lassen sich viele interessante Aussagen gewinnen und wichtige Folgerungen ziehen. U. a. besteht die

Möglichkeit, Ionisierungsenergien und — wenn auch nur mit begrenzter Genauigkeit — Elektronenaffinitäten organischer Moleküle zu bestimmen. Die Deutung der charakteristischen Absorptionsbande von Donator-Acceptor-Komplexen als Elektronenüberführungs-Bande führt zur Annahme einer beträchtlichen Veränderung der Elektronenstruktur im angeregten Zustand, die eine prinzipielle Veränderung der Reaktionsmöglichkeiten von A⁻ und D⁺ im Vergleich zu A und D zur Folge hat. Die Photochemie von Donator-Acceptor-Komplexen dürfte daher weitere interessante Ergebnisse versprechen. Praktisch alle Donator-Acceptor-Komplexe sind, wie sich bei den Fluoreszenzmessungen gezeigt hat, photochemisch mehr oder weniger reaktionsfähig, doch liegen hierüber noch keine systematischen Untersuchungen vor.

Die diesem Bericht zugrunde liegenden eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie unterstützt, wofür auch an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

Eingegangen am 2. November 1959 [A 9]

Dititanate, innerkristallin quellungsfähige Verbindungen

Von Dr. ALARICH WEISS und Doz. Dr. ARMIN WEISS

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Alkali-dititanate tauschen ihre Kationen gegen langkettige Alkylammonium-Ionen aus, die unter Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse zwischen die Ti₂O₇-Anionenschichten eingebaut werden. Die Alkylammonium-dititanate gehen mit vielen Verbindungen eindimensionale, innerkristalline Quellung ein. Die Moleküle des Quellungsmittels werden unter weiterer Gitteraufweitung in c-Richtung geordnet zwischen die Schichten eingebaut, so daß Schichteinschlußverbindungen definierter Zusammensetzung entstehen.

Innerkristallin quellungsfähige Verbindungen haben in den letzten Jahren in zunehmendem Maße praktische Bedeutung erlangt. So werden z. B. Montmorillonit-Mineralen mit großen quartären Alkylammonium- oder Alkylpyridinium-Ionen zur Stabilisierung von Lacken und Emulsionen und zur Herstellung besonders temperaturbeständiger Schmierfette verwendet. Die Funktion der quellungsfähigen Verbindungen als Molekülsieb verspricht weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Nahezu alle der bisher verwendeten Verbindungen mit innerkristallinem Quellungsvermögen werden als natürliche Minerale gewonnen. Ihre Reinigung bereitet z. T. große Schwierigkeiten. Die Methoden zu ihrer Darstellung befriedigen kaum. Dadurch ist die Aufklärung der für die praktische Verwendung wichtigen Eigenschaften erschwert. Der Nachweis, daß auch die synthetisch gut zugänglichen Di- und Trititanate [Ti₂O₇]²⁻ bzw. [Ti₃O₇]²⁻ zur innerkristallinen Quellung befähigt sind, erscheint daher von besonderem Interesse.

Austauschverhalten der Dititanate

Dititanate Me₂Ti₂O₇ und Trititanate Me₃Ti₃O₇ sind bereits früher beschrieben worden. Nach Barblan sollten in diesen Verbindungen Bänder von TiO₆-Oktaedern zu lockeren dreidimensionalen Gerüsten verknüpft sein. Aus der leichten Hydrolysierbarkeit und der Zunahme des spezifischen Gewichtes in einer Thallium(I)-Salzlösung wurde auf ein zeolithisches Ionenaustauschvermögen geschlossen¹⁾. Schmitz-DuMont und Mitarbeiter dagegen haben für das Kalium-Dititanat eine Schichtstruktur angenommen²⁾.

Eigene Versuche zeigten, daß sich die Natrium-Ionen des Na₂Ti₂O₇ nur an der äußeren Kristalloberfläche

gegen NH₄⁺, K⁺, TI⁺, Mg²⁺ oder Ca²⁺ austauschen lassen. Ähnlich wie bei Muskowit und Biotit³⁾ gelingt aber ein quantitativer Austausch der Na⁺-Ionen gegen große primäre n-Alkylammonium-Ionen. Die Dititanat-Kristalle bleiben dabei erhalten, ihre Dicke nimmt jedoch um ein Vielfaches zu. Häufig spaltet der Kristall sogar in dünnste Lamellen auf. Der quantitative Austausch erfordert bei 60 °C für 1 bis 2 mm große Kristalle ca. 1 bis 2 Monate.

n-Alkylammonium-dititanate

Die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen ergab, daß beim Eintauch von n-Alkylammonium-Ionen zwei Gitterdimensionen unverändert bleiben. Die dritte Gitterdimension wird stark vergrößert, umso mehr, je länger die Alkyl-Kette ist (Tabelle 1).

Kation	Gitterdimensionen (Å)*		
	d ₍₁₀₀₎	b	d ₍₀₀₁₎
Na ⁺	8,9 ₈	3,8 ₈	3-8,40 ⁺)
n-C ₈ H ₁₇ NH ₃ ⁺ ..	8,8 ₈	3,8 ₇	18,0 ₃
n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₇	3,8 ₈	20,3 ₂ (16,7 ₉)**)
n-C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₄	3,8 ₈	24,5 ₃ (20,4 ₄)**)
n-C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₅	3,8 ₈	29,1 ₈ (26,3 ₂)**)
n-C ₁₆ H ₃₃ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₂	3,8 ₈	31,8 ₆
n-C ₁₈ H ₃₇ NH ₃ ..	8,9 ₈	3,8 ₄	35,1 ₇

*) Die gewählte Aufstellung ist nach den Quellungsversuchen naheliegend. Sie bringt vor allem auch die Analogie zum Trititanat (Ti₃O₇)²⁻ zum Ausdruck. Die Symmetrie des Na₂Ti₂O₇ ist P 2₁ oder P 2₁/m mit β = 94°.

**) Die Werte in Klammern wurden an Kristallen gemessen, die nach dem Ionenaustausch einer mechanischen Beanspruchung unterlagen.

+) Die Elementarzelle der Na⁺-Verbindung enthält drei Dititanat-Schichten.

Tabelle 1. Gitterdimensionen einiger Dititanate Me₂Ti₂O₇

3) Armin Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 297, 257 [1958]; Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 435 [1956].

1) F. F. Barblan, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 23, 295 [1943].

2) Vgl. z. B. O. Schmitz-DuMont u. H. Reckhard, Mh. Chem. 90, 134 [1959].

Das Dtitanat verhält sich wie eine Schichtverbindung. Je nach der Vorbehandlung der Alkylammonium-dititanate findet man allerdings etwas unterschiedliche Schichtabstände. Kristalle, die nach dem Eintauch sehr sorgsam behandelt und nicht mechanisch beansprucht wurden, lieferten höhere Werte für den Schichtabstand als frisch zerriebene oder zerquetschte Präparate. Offensichtlich können hier die Alkylammonium-Ionen, ähnlich wie bei dem Schichtsilicat Batavit⁴⁾, mit ihrer Längsachse verschieden steil zu den Dtitanat-Schichten stehen. Rechnet man mit einer Dicke der Dtitanat-Schicht von ca. 8,0 Å, so verhalten sich die Schichtaufweitungen in den verschiedenen Anordnungen häufig wie 0,83:1,00 = sin 56°. Dies legt den Schluß nahe, daß die Alkyl-Ketten senkrecht bzw. unter 56° zu den Titanat-Schichten stehen (Abb. 1). Der Winkel von 56° wäre plausibel, wenn die RNH₃⁺-Ionen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoff-Atomen der Titanat-Schichten ausbilden würden, wofür bei dichten, ebenen Sauerstoff-Packungen sterisch besonders günstige Möglichkeiten vorlägen.

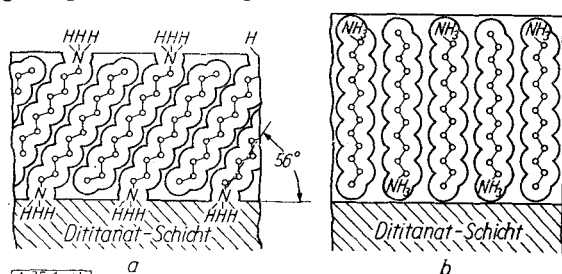
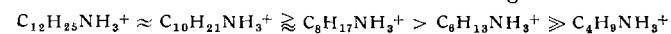


Abb. 1. Idealisierte, schematische Darstellung der beiden wahrscheinlichen Anordnungen von n-Alkylammonium-Ionen zwischen den Dtitanat-Schichten.

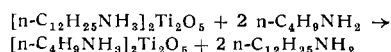
a) Stabilere Anordnung mit einem Winkel von 56° zwischen der Längsachse der gestreckten Alkylammonium-Ionen und der Schichtebene; b) Instabile Anordnung mit senkrecht stehenden Alkyl-Ketten

Der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen scheint bei der Ionenaustauschreaktion eine wesentliche Bedeutung zuzukommen. Quartäre Alkylammonium-Ionen ähnlicher Größe, wie z. B. Trimethyl-cetyl-ammonium-Ionen, werden unter gleichen Bedingungen in einem Monat ebenso wie kleine anorganische Ionen nicht ins Kristallinnere eingetauscht. Hydroxonium-Ionen sind wie die RNH₃⁺-Ionen zur Wasserstoffbrückenbindung gut befähigt und werden sehr rasch eingetauscht. Das Hydroxonium-dititanat ist allerdings nicht beständig, sondern geht unter Wasser-Abspaltung in Titandioxyd über.

Neben der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen spielt die Schaffung von jeweils zwei gleichwertigen Plätzen für jedes austauschbare Kation durch die starke Schichtaufweitung zweifellos eine wichtige Rolle, denn die Reaktionsbereitschaft nimmt in der Reihenfolge



ab. Mit n-Butylammonium-Ionen oder noch kürzerkettigen Alkylammonium-Ionen (wenn also die Schichtabstände nur sehr wenig vergrößert würden) tauscht Alkali-dititanat in 4 Wochen nicht nennenswert aus. Dabei ist aber das n-Butylammoniumdititanat durchaus stabil. Es läßt sich z. B. nach



darstellen.

Innerkristalline Quellung

In Wasser, Alkoholen, Äthern, Aldehyden, Ketonen, Estern, Carbonsäuren, Nitrilen, Nitro-Verbindungen und Kohlenwasserstoffen wird der Schichtabstand der Alkyl-

ammonium-dititanate reversibel erhöht. Die Verbindungen sind also zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Damit ist ein direkter Beweis für die von Schmitz-DuMont²⁾ vermutete Schichtstruktur erbracht. In Tabelle 2 sind einige Schichtabstände von gequollenem Dodecylammonium-dititanat zusammengestellt.

Quellungsmittel	Gitterdimensionen (Å)		
	d ₍₁₀₀₎	b	d ₍₀₀₁₎
bei 60°C und 0,1 Torr			
getrocknet	8,9 ₄	3,8 ₅	24,5 ₃
lufttrocken	8,9 ₄	3,8 ₅	26,6 ₇
H ₂ O	8,9 ₈	3,8 ₅	27,7 ₁
n-C ₁₀ H ₂₂	8,9 ₈	3,8 ₅	34,5 ₃
C ₆ H ₆	8,9 ₆	3,8 ₅	35,2 ₀
n-C ₈ H ₁₇ OH	8,9 ₉	3,8 ₅	35,1 ₅
n-C ₇ H ₁₅ CN	8,9 ₈	3,8 ₅	33,3 ₅
n-C ₇ H ₁₅ CHO	8,9 ₇	3,8 ₅	32,1 ₂
n-C ₇ H ₁₅ COOH	8,9 ₈	3,8 ₅	33,9 ₄
(C ₂ H ₅) ₂ CO	8,9 ₈	3,8 ₅	33,3 ₀
(i-C ₃ H ₇) ₂ O	8,9 ₆	3,8 ₅	35,5 ₄
n-C ₆ H ₁₃ Br	8,9 ₉	3,8 ₅	35,3 ₁
cyclo-C ₆ H ₁₁ OH	8,9 ₉	3,8 ₅	28,4 ₀
n-C ₆ H ₁₁ OOCH ₃	8,9 ₈	3,8 ₅	32,5 ₆
C ₂ H ₅ NO ₂	8,9 ₇	3,8 ₅	29,9 ₃
C ₆ H ₅ NO ₂	8,9 ₈	3,8 ₅	33,9 ₇
n-C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	8,9 ₅	3,8 ₅	41,0 ₄

Tabelle 2. Eindimensionale innerkristalline Quellung von n-Dodecylammonium-dititanat mit verschiedenen Flüssigkeiten

Die Alkyl-Ketten sind zwischen den Dtitanat-Schichten wahrscheinlich weitgehend geordnet und nicht, wie man zunächst annehmen möchte, verknäuelte. Dafür spricht vor allem der annähernd lineare Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand und der Anzahl der Kohlenstoff-Atome des eingelagerten n-Alkylammonium-Ions und des als Quellungsmittel aufgenommenen n-Alkanols (Abb. 2). Aus der Neigung der Geraden würde man für das Ammonium-dititanat eine Schichtdicke von 8,0 bis 8,4 Å extrapolieren.

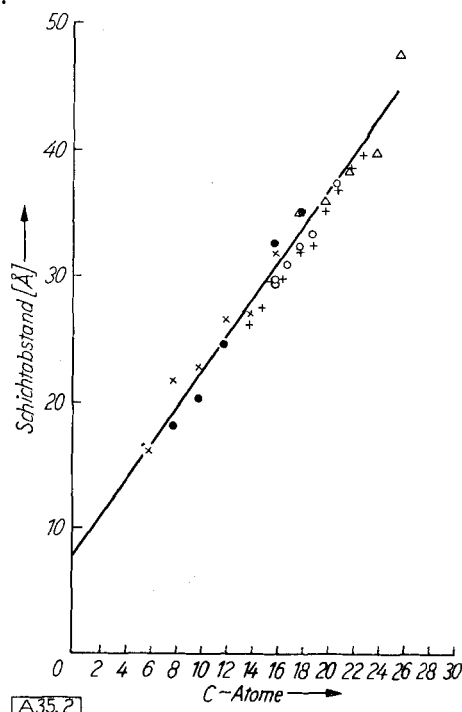


Abb. 2. Zusammenhang zwischen dem Schichtabstand gequollener und ungequollener n-Alkylammonium-dititanate und der Anzahl der Kohlenstoff-Atome im n-Alkylammonium-Ion und in dem als Quellungsmittel eingelagerten n-Alkanol

• bei 60°C und 0,1 Torr getrocknet; × lufttrocken;
○ (C₁₀H₂₁NH₃)₂Ti₂O₅ + C_xH_{2x+1}OH; Δ (C_xH_{2x+1}NH₃)₂Ti₂O₅ + C₁₀H₂₁OH; + (C₁₂H₂₅NH₃)₂Ti₂O₅ + C_xH_{2x+1}OH

⁴⁾ Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 17b, 431 [1956].

Die Alkyl-Ketten sollten dabei entsprechend Abb. 1b senkrecht zu den Titanat-Schichten stehen. Im Gegensatz zur Abbildung muß man aber annehmen, daß im gequollenen Zustand die Alkylammonium-Ionen und die Molekeln der Quellungsflüssigkeit jeweils Doppelschichten bilden. Bei Quellungsflüssigkeiten mit unverzweigten Alkylketten liegt die mittlere Zunahme des Schichtabstandes pro Kohlenstoff-Atom der beiden Alkyl-Ketten mit ca. 1,3₂ Å allerdings über dem theoretischen Wert von 1,26 Å pro Kohlenstoffatom.

Diese geringe Diskrepanz hängt vielleicht damit zusammen, daß nach 6 Wochen Eintauchzeit bei 60 °C mit den kürzerkettigen Alkylammonium-Ionen ein quantitativer Austausch noch nicht erzielt war. Dafür spräche vor allem, daß sich mit n-Butylammonium-Ionen in diesem Zeitraum selbst ein teilweiser Umtausch röntgenographisch noch nicht feststellen ließ. Wie Analysen zeigten, hatten bei Pulverpräparaten für die in Abb. 2 angegebenen Ionen 40 Tage bei 60 °C zum quantitativen Umtausch ausgereicht. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden aber der sicheren Deutung halber an Einkristallen vorgenommen, die bereits vor dem Eintauch ausgelesen worden waren. Es ist möglich, daß hierbei in einigen Fällen der Umtausch in diesem Zeitraum nicht vollständig war.

Stichproben mit jeweils mehreren Kristallen führten allerdings zu übereinstimmenden Werten. Die einzelnen n-Alkylammonium-dititanate erwiesen sich untereinander auch als identisch, gleichgültig, ob sie aus Na- oder K-Dititanat dargestellt wurden. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die oben angegebene Diskrepanz in der mittleren Zunahme des Schichtabstandes pro C-Atom nur scheinbar und durch die Unsicherheit in der Berücksichtigung des van-der-Waals-Abstandes zwischen den beiden senkrecht übereinander stehenden Alkyl-Ketten der Doppelschichten bedingt ist.

Drehkristallaufnahmen zeigen, daß unabhängig vom Quellungszustand die Drehachse (= b-Achse) und die a-Achse unverändert bleiben. Dementsprechend behalten auch die (hk0)-Interferenzen ihre Lage bei. Die (hkl)-Inter-

ferenzen, die an der Natrium-Verbindung bis zu $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,3$ gut zu beobachten sind, verschwinden dagegen im gequollenen Zustand. An ihrer Stelle treten im Gefolge der (hk0)-Interferenzen zu größeren θ -Winkeln hin gleichmäßig abfallende Intensitäten auf, wie sie für zweidimensionale Kristallgitter charakteristisch sind. In den höheren Schichtlinien der Drehkristallaufnahmen fehlen dementsprechend scharfe Interferenzen. Die (00l)-Interferenzen werden bei der Quellung zu kleineren θ -Werten hin verschoben. Sie sind sehr scharf und treten mit vielen Ordnungen auf. Im ungequollenen Zustand treten die (00l)-Interferenzen meistens allerdings nur in zwei bis drei Ordnungen auf.

Die bei der Quellung maximal aufgenommene Flüssigkeitsmenge scheint für eine Verbindungsklasse mit gleichartigem Molekülbau, wie n-Alkanole, n-Alkylnitrile, unverzweigte Fettsäuren usw., gleich groß zu sein. Es entstehen also Schichteinschlußverbindungen definierter Zusammensetzung.

Auch die Trititanate sind zum Ionenaustausch und zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Zum Unterschied von den Dititanaten können bei den Trititanaten auch kleine anorganische Kationen, wie Ni²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, teilweise ins Kristallinnere eingetauscht werden. Darüber wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

Fräulein Ingeborg Kantner und cand. chem. D. Biedenkapp danken wir für experimentelle Mitarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Untersuchungen finanziell gefördert.

Eingegangen am 17. Februar 1960 [A 35]

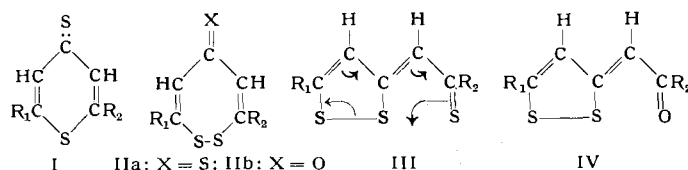
Zuschriften

Thio-thiophene und Sauerstoff-Isologe

Von Prof. Dr. H. BEHRINGER, cand. chem. H. REIMANN und cand. chem. M. RUFF

Organisch-chemisches Institut der Universität München

Bei der Schwefelung eines 1.3.5-Triketons mit Diphosphorpentasulfid entsteht neben dem Thiathionpyron I eine um ein Atom Schwefel reichere Verbindung. Man hat diesen „Trisulfiden“ die Konstitution IIa zugeschrieben¹⁾. Neuerdings haben S. Bezzi, M. Mammi und C. Garbuglio²⁾ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Struktur III und die Bezeichnung „Thio-thiophene“ vorgeschlagen:



III beschreibt ein neuartiges aromatisches System, welches auf einer „nobond-resonance“ zwischen je zweien der drei S-Atome beruht (Meribicyclo-Mesomerie). Von F. Arndt vorgeschlagene kernmagnetische Resonanzmessungen von H. G. Herz, G. Traverso und F. Walter³⁾ an den aus den Trisulfiden IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃ bzw. H) mit konz. Schwefelsäure erhältlichen, früher nach IIb formulierten, „Disulfiden“ sind nur mit einer unsymmetrischen Molekül-Struktur wie IV vereinbar. Damit wird die Meribicyclo-Formel III gestützt. Bei IV soll keine der Formel III entsprechende Meribicyclo-Mesomerie vorliegen.

Wir konnten chemisch die unsymmetrische Struktur IV für die Disulfide bestätigen. Wir hatten das zum Trisulfid IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃) gehörige O-Isologe IIb bzw. IV der Entschwefelung mit frisch hergestelltem Raney-Nickel in Benzol unterworfen. Eine Wiederholung des Versuchs und die Übertragung auf ein Disulfid mit ungleichen Substituenten (IIb bzw. IV, R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) hat jetzt ergeben, daß die dabei entstehenden gesättig-

ten Ketone n-Pentyl-methylketon bzw. 8-Phenylbutyl-methylketon sind (Differenzierung gegen Di-n-propylketon bzw. 3-Phenyläthyl-n-propylketon und Caprophenon).

Aus dem methyl-phenyl-substituierten Trisulfid III (R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) könnte noch ein isomeres Disulfid mit einer ebenfalls unsymmetrischen Struktur entstehen (in IV R₁ und R₂ vertauscht). Für dessen Existenz ergaben sich jedoch bisher keine Anhaltspunkte.

Eingegangen am 8. April 1960 [Z 919]

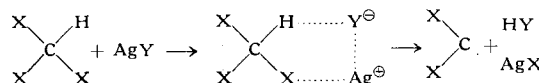
¹⁾ F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1633 [1925]; Dissertation C. Martius, Breslau 1932, erst 1948 teilweise veröffentlicht von F. Arndt u. C. Martius in Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul 13, 70; C. 1950 II 767. G. Traverso, Chem. Ber. 91, 1224 [1958]; siehe dort ältere Literatur. — ²⁾ Nature [London] 182, 247 [1958]. — ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 625, 43 [1959]; hier auch Vorschläge für eine neue Nomenklatur.

Neue Methode zur Darstellung von Carbenen

Von Dipl.-Ing. F. BADEA und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU

Chemisches Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Aus Chloroform oder Bromoform oder auch Trichloressigsäure lassen sich — durch den elektrophilen Angriff eines Silber-Ions auf ein Halogenatom eingeleitet — Dihalogencarbene erhalten.



Das Carben wurde durch Abfangen mit Cyclohexen nachgewiesen. Trichloressigsäure ergab mit konz. wässriger Silbernitrat-Lösung, in Gegenwart von Cyclohexen, Dichlor-norcaran (gaschromatographisch in etwa 10-proz. Ausb. nachgewiesen). Hauptprodukt der Reaktion ist aber Chlorpikrin dessen Entstehung der großen Tendenz der Carbene, sich an Sauerstoff anzulagern, zuzuschreiben ist (s. nachstehende Mitteilung):

