

- [32] A. K. Q. Siu, W. M. St. John, III u. E. F. Hayes, J. Am. Chem. Soc. 92, 7249 (1970).
- [33] J. A. Berson u. L. D. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 97, 238 (1975).
- [34] J. A. Berson, L. D. Pedersen u. B. K. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 97, 240 (1975).
- [35] A. Gavezzotti u. M. Simonetta, Tetrahedron Lett. 1975, 4155.
- [36] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd. Ed. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1969; L. C. Bateman, M. G. Church, E. D. Hughes, C. K. Ingold u. N. A. Tahes, J. Chem. Soc. 1940, 979.
- [37] S. Winstein u. G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 80, 169 (1958).
- [38] Vgl. z. B. F. Schadt u. P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 95, 7860 (1973).
- [39] R. A. Snee, Acc. Chem. Res. 6, 46 (1973).
- [40] F. G. Bordwell, P. F. Wiley u. T. G. Mecca, J. Am. Chem. Soc. 97, 132 (1975).
- [41] D. J. Raber, J. M. Harris u. P. v. R. Schleyer in M. Szwarc: Ions and Ion Pairs in Organic Reactions. Wiley, New York 1974, S. 247.
- [42] A. Dedieu u. A. Veillard, J. Am. Chem. Soc. 94, 6730 (1972).
- [43] P. Cremaschi, A. Gamba u. M. Simonetta, Theor. Chim. Acta 25, 237 (1972).
- [44] J. J. Dannenberg, noch unveröffentlicht.
- [45] Versuche mit diesem Ziel sind im Gange: M. Simonetta, persönliche Mitteilung.
- [46] J. J. Dannenberg, Angew. Chem. 87, 632 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 641 (1975).
- [47] J. J. Dannenberg u. L. Miller, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Einlagerungsverbindungen des Zirkoniumphosphats

Von Dietmar Behrendt, Klaus Beneke und Gerhard Lagaly[*]

Die Fähigkeit von Schichtverbindungen zur Bildung von Einlagerungsverbindungen setzt spezielle Strukturen und Bindungsverhältnisse zwischen den Schichten voraus. Bis jetzt waren außer Graphit nur wenige anorganische Schichtverbindungen bekannt, die neutrale Moleküle zwischen die Schichten einlagern können: Kaolinit^[1], binäre Sulfide wie TiS₂ und TaS₂^[2] und kristalline Kieselsäuren^[3].

Wir haben gefunden, daß auch die kristallinen M^{IV}-Phosphate M(HXO₄)₂ · nH₂O mit M = Zr, Si, Sn, Ce und X = P, As neutrale Moleküle einlagern und eine große Zahl neuer Einlagerungsverbindungen bilden. Als Beispiel sei Zirkoniumphosphat Zr(HPO₄)₂ · nH₂O (n = 0, 1, 2) gewählt. Die Schichtstruktur des Monohydrats wurde von Clearfield^[4] ermittelt und von Michel und Weiss^[5] durch Kationenaustauschversuche mit langkettigen n-Alkylammonium-Ionen bestätigt.

Zur Bildung von Einlagerungsverbindungen können alle drei Hydratstufen benutzt werden. Dazu werden die Zirkoniumphosphate mit den entsprechenden Flüssigkeiten, bei festen Gastverbindungen mit konzentrierten wäßrigen Lösungen im Überschuß, mehrere Tage bei 60–80°C umgesetzt. Zr(HPO₄)₂ · 2H₂O (γ-ZrP nach ^[4]) reagiert mit einer größeren Zahl von Gastmolekülen als das Monohydrat (α-ZrP), weil die Zirkoniumphosphatschichten durch bimolekulare Wasserschichten weiter voneinander entfernt sind. γ-ZrP lagert auch langkettige Verbindungen ein (z. B. Hexanol: Schichtabstand 24.9 Å, Butyronitril: 21.3 Å). Die Einlagerungsverbindungen von Zr(HPO₄)₂ (β-ZrP) sind mit denen des γ-ZrP identisch, wenn nicht unter völligem Wasserausschluß gearbeitet wird, da β-ZrP bei Gegenwart von H₂O sofort in γ-ZrP übergeht.

Tabelle 1. Schichtabstände d_L der Einlagerungsverbindungen von Zr(HPO₄)₂ · H₂O (α-ZrP) und Zr(HPO₄)₂ · 2H₂O (γ-ZrP).

	Gastmolekül	Schichtabstand d _L [Å]	
		α-ZrP	γ-ZrP
		7.6	12.3
(1)	Dimethylsulfoxid	10.8	16.2
(2)	N-Methylformamid	10.5	15.9
(3)	N,N-Dimethylformamid	11.2	15.8
(4)	Harnstoff [a]	9.4	13.6
(5)	N,N-Dimethylharnstoff [a]	10.6	14.1
(6)	N,N'-Dimethylharnstoff [a]	9.4	15.9
(7)	Hydrazinhydrat	9.4	14.6
(8)	Piperidin	13.4	17.8

[a] Konzentrierte wäßrige Lösungen.

Die Schichtabstände der Einlagerungsverbindungen von α-ZrP und γ-ZrP sind verschieden (Tabelle 1). Bei α-ZrP sprechen sie in vielen Fällen dafür, daß die H₂O-Moleküle durch annähernd kugelförmige Gastmoleküle ersetzt werden (Tabelle 2). Die Schichtaufweitung Δd_L ist dann gleich dem Durchmesser des Gastmoleküls D minus 2.8 Å (Durchmesser eines H₂O-Moleküls). Natürlich gilt das nicht, wenn das Gastmolekül, wie Piperidin, keine Kugelgestalt annehmen kann. Interessant sind die Harnstoffverbindungen; offenbar nimmt nur das unsymmetrische Dimethyl-Derivat (5) eine kugelförmige Gestalt an.

Die Einlagerungsverbindungen des α-ZrP zeichnen sich durch eine auffallend hohe Stabilität aus. Die Gastmoleküle werden so fest zwischen den Schichten eingeschlossen, daß sie auch im Vakuum unterhalb 100°C nur schwer entfernt

[*] D. Behrendt, K. Beneke und Prof. Dr. G. Lagaly
Institut für anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40/60, 2300 Kiel

werden können. Das Monohydrat selbst ist ähnlich stabil. Bei γ -ZrP wird in vielen Fällen nur ein H_2O -Molekül durch ein Gastmolekül ersetzt; die Schichtaufweitung ist dann ebenfalls gleich oder wenig größer als D minus 2.8 Å. In einigen Fällen (Harnstoff, *N,N*-Dimethylharnstoff, Glykol, Glycerin) werden beide H_2O -Moleküle durch ein Gastmolekül ersetzt (Δd_L deutlich kleiner als D minus 2.8 Å).

Tabelle 2. Zur Interpretation der Einlagerungsverbindungen von α -ZrP und γ -ZrP. d_L ist der Schichtabstand der Einlagerungsverbindung und D der Durchmesser des Gastmoleküls; der Durchmesser eines Wassermoleküls beträgt 2.8 Å.

	Gastmolekül	α -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 7.6$ [Å]	$D - 2.8$ [Å]	γ -ZrP Schichtauf- weitung $d_L - 12.3$ [Å]
(1)	Dimethylsulfoxid	3.2	3.3	3.9
(2)	<i>N</i> -Methylformamid	2.9	2.9	3.6
(3)	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	3.6	3.5	3.5
(7)	Hydrazinhydrat	1.8	1.9	2.3
(4)	Harnstoff	1.8	2.5	1.3
(5)	<i>N,N</i> -Dimethylharnstoff	3.0	3.2	1.8
(6)	<i>N,N'</i> -Dimethylharnstoff	1.8	3.4	3.6

Die Umsetzung von α -ZrP und γ -ZrP mit Alkylaminen^[6] unter Bildung von Verbindungen mit großen Schichtabständen (z. B. α -ZrP + Hexylamin: 23.3 Å, + Dodecylamin: 36.4 Å) ist ebenfalls eine Einlagerungsreaktion. Die Alkylamine werden aber unter Bildung von Alkylammonium-Ionen gebunden und lassen sich im Gegensatz zu den eingelagerten Verbindungen nicht auswaschen.

Zirkoniumphosphat zeichnet sich gegenüber den anderen Verbindungen mit Einlagerungsvermögen durch besondere Eigenschaften aus: neben der Fähigkeit, neutrale Moleküle zwischen die Schichten einzulagern, können, wie bereits länger bekannt ist, die Protonen im normalen pH-Bereich ausgetauscht werden, besonders gut gegen Alkalimetall-Ionen^[7] und langkettige organische Kationen^[5]. Damit ist Zirkoniumphosphat zu zwei Typen von Grenzflächenreaktionen fähig, die sich bei den bislang bekannten Verbindungen ausschließen: das Tonmineral Kaolinit beispielsweise bildet nur Einlagerungsverbindungen, das Tonmineral Montmorillonit bildet keine Einlagerungsverbindungen, zeigt aber ausgeprägte Kationenaustauscheigenschaften.

Eingegangen am 15. April 1976,
in gekürzter Form am 29. April 1976 [Z 481]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 13933-56-7 / $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 13772-31-1 /
Dimethylsulfoxid: 67-68-5 / *N*-Methylformamid: 123-39-7 /
N,N-Dimethylformamid: 68-12-2 / Harnstoff: 57-13-6 /
N,N-Dimethylharnstoff: 598-94-7 / *N,N'*-Dimethylharnstoff: 96-31-1 /
Hydrazin: 302-01-2 / Piperidin: 110-89-4.

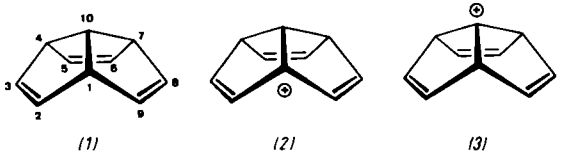
[1] Armin Weiss, *Angew. Chem.* 73, 736 (1961); K. Wada, *Am. Mineral.* 46, 78 (1961).
[2] Armin Weiss u. R. Ruthardt, *Z. Naturforsch.* 28b, 249 (1973).
[3] G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 28b, 234 (1973); G. Lagaly, K. Beneke, P. Dietz u. Armin Weiss, *Angew. Chem.* 86, 893 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 819 (1974).
[4] A. Clearfield u. G. D. Smith, *Inorg. Chem.* 8, 431 (1969).
[5] E. Michel u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 20b, 1307 (1965); 22b, 1100 (1967).
[6] S. Yamanaka, J. Horibe u. M. Tamake, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 323 (1976).
[7] Siehe z. B.: A. Clearfield u. J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 117 (1964); A. Clearfield, *ibid.* 38, 1085 (1976); J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 20, 1689 (1966); G. Alberti, U. Constantino, S. Allulli u. M. A. Massucci, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37, 1779 (1975).

Zur Stabilität der Triquinacenyl-Kationen und Triquinacenyl-Radikale

Von Peter Bischof^[*]

Bei nichtplanaren π -Systemen kann die σ - π -Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden. Hier soll am Beispiel der Brückenkopf-kationen (2) (1-Triquinacenyl-Kation) und (3)

(10-Triquinacenyl-Kation)sowie der entsprechenden Radikale (2') und (3') gezeigt werden, daß diese Wechselwirkung wichtig ist.



Die Strukturen von (2) und (3) wurden mit MINDO/3-Rechnungen^[1] optimiert. Die Strukturdaten der erhaltenen Geometrien sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Rechnung ergibt, daß das Kation (2) um 23 kcal/mol stabiler ist als (3). Eine obere Grenze der Aktivierungsenergie für die Umlagerung von (3) nach (2) errechnet sich zu 9 kcal/mol^[2].

Tabelle 1. Berechnete Strukturdaten der Kationen (2) und (3) sowie der Radikale (2') und (3'). Bindungslängen in Å, Winkel in °.

	(2)	(2')	(3)	(3')
C ¹ C ¹⁰	1.542	1.552	1.525	1.543
C ¹ C ²	1.445	1.453	1.525	1.520
C ² C ³	1.377	1.380	1.353	1.352
C ³ C ⁴	1.515	1.518	1.525	1.520
C ⁴ C ⁵	1.522	1.519	1.525	1.520
C ⁵ C ⁶	1.352	1.352	1.353	1.352
C ⁶ C ¹⁰	1.576	1.574	1.525	1.543
C ¹ H	—	—	1.118	1.122
C ² H	1.097	1.101	1.099	1.102
C ³ H	1.103	1.101	1.099	1.102
C ⁴ H	1.118	1.123	1.118	1.122
C ⁵ H	1.099	1.102	1.099	1.102
C ¹⁰ H	1.113	1.117	—	—
C ² C ¹ C ¹⁰	109.9	106.9	98.7	101.1
C ² C ¹ C ⁹	137.0	134.4	125.6	122.8
C ¹ C ¹⁰ C ⁴	103.1	104.8	115.1	111.4
C ⁴ C ¹⁰ C ⁷	110.4	109.7	115.1	111.4
C ¹ C ² C ³	107.2	110.2	113.6	113.2
Berechnete Symmetrie	C _s	C _s	C _{3v}	C _{3v}

[*] Dr. P. Bischof
Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt