

Farbe reduziert. Das entstandene Alanyl-glycin konnte papierchromatographisch mit authentischem Material identifiziert werden.

Pyruvyl-DL-alanin, Ausb. 84%, Schmp. 144° (Lit.⁵): 143.5°. R_F 0.74.

4-Nitrophenylhydrazon, Schmp. 245° (Zers.).

$C_{12}H_{14}N_4O_5$ (294.3) Ber. N 19.04 Gef. N 18.84

Pyruvyl-DL-valin, Ausb. 88%, Schmp. 96°, R_F 0.81.

$C_8H_{13}NO_4$ (187.2) Ber. C 51.33 H 7.00 N 7.48 Gef. C 51.77 H 7.11 N 6.96

2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 207° (Zers.).

$C_{14}H_{17}N_5O_7$ (367.3) Ber. N 19.07 Gef. N 19.26

Pyruvyl-DL-leucin, Ausb. 90%, farbloses Öl, R_F 0.80.

4-Nitrophenylhydrazon, Schmp. 228° (Zers.).

$C_{15}H_{20}N_4O_5$ (336.3) Ber. N 16.16 Gef. N 16.05

2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 206° (Zers.).

$C_{15}H_{19}N_5O_7$ (381.3) Ber. C 47.24 H 5.02 N 18.37 Gef. C 47.60 H 5.47 N 18.00

ARMIN WEISS

Die innerkristalline Quellung als allgemeines Modell für Quellungsvorgänge

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 16. Dezember 1957)

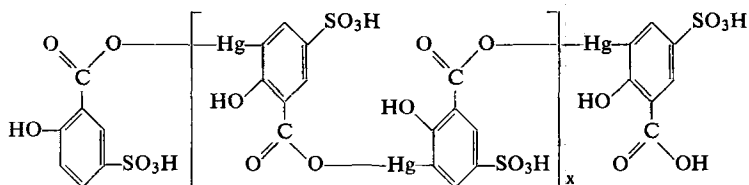
Herrn Prof. Dr. W. Graßmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die eindimensionale, innerkristalline Quellung hängt in erster Linie von der Größe der Äquivalentfläche, von der Ladung und Größe der Gegenionen und vom Solvatationsbestreben der Gegenionen und der quellenden Baueinheiten ab. Wasserstoffbrückenbindungen können auf das Quellungsverhalten recht unterschiedlich einwirken. Der p_H -Wert übt nur dann einen besonderen Einfluß aus, wenn sich mit ihm auch die Anzahl der Ladungen auf den quellenden Baueinheiten und der Gegenionen pro Flächeneinheit, also die Größe der Äquivalentfläche ändert. — Die zweidimensionale Quellung von Polyphosphaten und Desoxyribonucleinsäuren und die vorwiegend ungeordnete Quellung von Eiweiß scheinen von den gleichen Faktoren bestimmt zu werden.

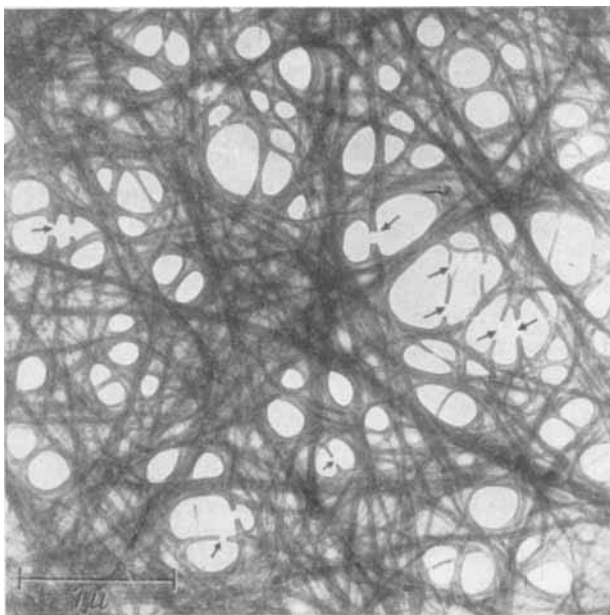
Quellungsphänomene spielen im biochemischen Geschehen eine wichtige Rolle, denn der Ablauf der normalen Lebensvorgänge ist an jeweils ganz bestimmte Quellzustände in den einzelnen Organen gebunden. Unsere Kenntnisse über diese

Quellungszustände sind aber noch recht dürftig¹⁾. Die Ursache hierfür liegt vor allem in den experimentellen Schwierigkeiten zur exakten Verfolgung solcher Quellungsvorgänge. Bei der makroskopischen Messung von Quellungsvolumen und Quellungsdruk können trotz sorgfältiger Arbeit grobe Fehler entstehen, denn die ersten Schritte der Quellung und die letzten Schritte der Entquellung können sich unter Umständen ohne makroskopische Volumenänderung abspielen

Ein Beispiel hierfür zeigt in der Abbild. 1 die elektronenmikroskopische Aufnahme eines elastischen Gels (Gallerte) der Quecksilbersulfosalicylsäure²⁾



nach der vorsichtigen, vollständigen Entwässerung bei einem Wasserdampfpartialdruck von weniger als 10^{-5} Torr.



Abbild. 1. Elastisches Gel der Quecksilbersulfosalicylsäure nach der Trocknung bei weniger als 10^{-5} Torr: elektronenopt. Vergr. 14200

¹⁾ Vgl. hierzu die zusammenfassenden Darstellungen: J. R. KATZ, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 3, 316 [1924]; A. KÜNTZEL, *Die Quellung von Gelen*, *Kolloidchem. Taschenbuch*, 4. Aufl., S. 470, Leipzig 1953.

²⁾ AR. WEISS und AL. WEISS, *IUPAC-Kolloquium, Paris 1957*; Wo. OSTWALD, *Kolloidchem. Beih.* 23, 242 [1927].

Die einzelnen Fadenmoleküle dieser Verbindung sind zu dicken Faserbündeln zusammengelagert. In Wasser oder wäßrigen Elektrolytlösungen wird zwischen die Fasern begierig Wasser eingelagert. Je nach dem Wassergehalt kann sich der Abstand der einzelnen Molekülfäden dabei innerhalb weiter Grenzen (ca. 10.5 Å bis ∞) verändern. Im elastischen Gel sind die einzelnen Faserbündel in Bereichen bis zu einigen Mikron Länge gestreckt und gut geordnet. Dann fransen sie aus und vereinigen sich mit Teilbündeln zu neuen gestreckten und gut geordneten Bereichen. Teilweise verknäueln die Enden dieser Bündel aber auch und verspannen das Ganze zu einem dreidimensionalen Gerüst, welches infolge der linearen, geordneten Bereiche elastische Eigenschaften besitzt. Das Bild stellt damit einen experimentellen Beleg für das Modell von K. HERRMANN, O. GERNGROSS und W. ABITZ³⁾ für Gelatinegallerten dar.

Bei der Entquellung verringert sich der Abstand der einzelnen Fadenmoleküle senkrecht zur Faserrichtung. Diese Abstandsverkleinerung kann zu so großen Spannungen in der Faserrichtung führen, daß einzelne Bündel unter Vergrößerung der inneren Hohlräume zerrissen werden. Die Pfeile in der Abbildung weisen auf solche Risse hin. Makroskopisch würde man diese Abstandsverkleinerung und ihre erheblichen Folgen garnicht sehen.

Die Auffindung der eindimensionalen, innerkristallinen Quellung von Graphitoxyd und Montmorillonit durch U. HOFMANN und Mitarbb.⁴⁾ bedeutet daher einen wesentlichen Fortschritt. Die eindimensionale innerkristalline Quellung kann natürlich nur bei Verbindungen mit Schichtstruktur auftreten. Je nach dem Wassergehalt der Umgebung ändert sich dabei der Schichtabstand reversibel. Diese Veränderungen in den molekularen Dimensionen lassen sich röntgenographisch exakt messen.

Seit den ersten Untersuchungen an Graphitoxyd und Montmorillonit ist die innerkristalline, eindimensionale Quellung an einer größeren Anzahl von Verbindungen beobachtet und sogar an Einkristallen studiert worden⁵⁾. In der Mehrzahl der innerkristallin quellenden Schichtverbindungen sind die Schichten selbst negativ geladen. Diese makromolekularen „Schichtanionen“ werden über Kationen im Schichtzwischenraum (= Gegenionen) im wesentlichen elektrostatisch zusammengehalten.

Bei ungeladenen Schichten tritt nur selten eine Quellung auf, und sie bleibt in allen bisher bekannten Beispielen auf die Einlagerung von maximal zwei Flüssigkeitsschichten beschränkt. Damit sie überhaupt eintritt, müssen entweder stark solvationsfähige oder koordinativ ungesättigte Atome oder Atomgruppen an der Oberfläche der Schichten sitzen⁶⁾.

Als Beispiel für eine quellende Verbindung mit neutralen Schichten wurde das Nickel(II)-cyanid eingehend untersucht⁷⁾. Im ungequollenen Zustand sind die Ni-

³⁾ Z. physik. Chem., Abt. B **10**, 371 [1930].

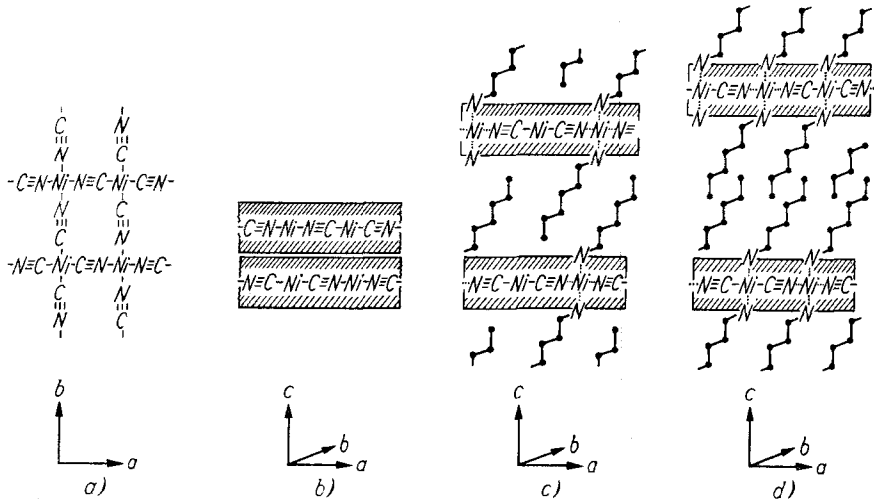
⁴⁾ U. HOFMANN und A. FRENZEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1248 [1930]; U. HOFMANN und E. KÖNIG, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 311 [1937]; U. HOFMANN, K. ENDELL und D. WILM, Z. Kristallogr., Abt. A **86**, 340 [1933].

⁵⁾ J. BARSHAD, Amer. Mineralogist **33**, 655 [1948]; G. F. WALKER, Nature [London] **163**, 727 [1949]; AR. WEISS und U. HOFMANN, Z. Naturforsch. **6b**, 405 [1951]; **7b**, 362 [1952]; AR. WEISS, AL. WEISS und U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 129 [1953].

⁶⁾ AR. WEISS, E. MICHEL und AL. WEISS, Internat. Symposium über Wasserstoffbrückenbindungen, Laibach 1957, im Druck.

⁷⁾ AR. WEISS und AL. WEISS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Atome in den Schichten jeweils von vier Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen quadratisch umgeben. Die Tendenz der Nickelatome, die Koordinationszahl 6 auszubilden, führt zur Einlagerung von 1–2 Flüssigkeitsschichten und damit zur Quellung. Als Quellungsflüssigkeiten kommen aber praktisch nur polare Verbindungen in Frage.



Abbild. 2. Schematische Darstellung der eindimensionalen Quellung von Nickel(II)-cyanid
a) Aufsicht auf eine tetragonale Nickel(II)-cyanidschicht

b) Anordnung der Schichten übereinander im ungequollenen Zustand (Die Schichten sind in Richtung der a- und b-Achse statistisch gegeneinander verschoben = Kreuzgitter.) Alle Ni-Atome haben die Koordinationszahl 4

c) Anordnung der Schichten in gequollenem Zustand mit einer „Flüssigkeits“-Schicht. (Die Schichten sind in Richtung der a-Achse geordnet, in Richtung der b-Achse statistisch gegeneinander verschoben.) Die Ni-Atome haben im Idealfalle je zur Hälfte die Koordinationszahlen 4 und 6. (Quellungsflüssigkeiten: Amine, Nitrile, Alkohole . . .)

d) Anordnung der Schichten in gequollenem Zustand mit zwei „Flüssigkeits“-Schichten. Alle Ni-Atome haben die Koordinationszahl 6

Die bisherigen Untersuchungen von eindimensional quellenden Verbindungen mit geladenen Schichten haben gezeigt, daß die *Quellungseigenschaften in erster Linie von der Anzahl der Ladungen pro Flächeneinheit* auf den Schichten (= Flächendichte der Ladungen) *abhängen*⁸⁾. Bei sehr hohen Flächendichten der Ladungen ist kein Quellungsvermögen vorhanden. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Kationen und den negativen Schichten ist zu groß, als daß eine Quellungsflüssigkeit die Schichten auseinanderdrängen könnte. Mit sinkender Flächendichte wird die elektrostatische Wechselwirkung geringer und die Quellung wird möglich. Der Quellungsbereich (Schichtabstand bei maximaler Quellung – Schichtabstand im ungequollenen Zustand) wächst mit niedriger werdender Schichtladung. Bei ungeladenen Schichten geht die Fähigkeit zur Quellung wieder verloren, wenn in den Schichten nicht besonders solvatationsfähige Gruppen vorhanden sind.

⁸⁾ AR. WEISS, G. KOCH und U. HOFMANN, Ber. dtsch. keram. Ges. 32 12 [1955].

Die Tab. 1 zeigt diese Abhängigkeit des Quellungsbereiches von der Schichtladung bei glimmerartigen Schichtsilikaten. Der Anschaulichkeit halber ist an Stelle der Flächendichte der Ladungen deren Kehrwert verwendet und als „Äquivalentfläche“ bezeichnet worden. Diese Äquivalentfläche gibt den Flächenbereich in \AA^2 an, der für ein einwertiges Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung steht. Alle angeführten Silikate bestehen aus negativ geladenen Schichten, die nach dem gleichen Strukturprinzip aufgebaut sind und über Kationen im Schichtzwischenraum zusammengehalten werden. Die Kationen sind in der Quellungsflüssigkeit beweglich und dementsprechend austauschfähig gebunden. Das *Solvatationsbestreben dieser Kationen* stellt die *wichtigste Ursache für die Einleitung des Quellungsvorganges* dar.

Tab. 1. Abhängigkeit der innerkristallinen Quellung von der reziproken Flächendichte der Schichtladung (Äquivalentfläche) bei glimmerartigen Schichtsilikaten

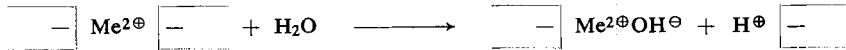
Quellendes Schichtsilikat	Äquivalentfläche \AA^2 / Elementarladung	Quellungsbereich in \AA unter dest. Wasser mit den austauschfähig gebundenen Ionen	
		Na [⊕]	Ca ^{2⊕}
Margarit von der Insel Elba	12	0	0
Margarit aus dem Pfitsch-Tal	12	0	0
Muskowit von Norwegen	24	1.9	2.8
Biotit von Monroe (New York)	24	1.9	2.8
Lepidolith	24	1.9	2.8
Zinnwaldit	24	1.9	2.8
Seladonit vom Vesuv	27	2.4	2.8
Glaukonit von New Jersey	31	3.8	2.8
Dioktaedrischer Illit von Sárospatak (Ungarn)	32	4.2	2.8
Trioktaedrischer Illit von Kropfmühl b. Passau	36	5.1	4.3
Vermikulit von Südafrika	36	5.1	4.3
Vermikulit von Beni Buxera (span. Marokko)	36	5.0	4.2
Vermikulit von Kropfmühl	37	5.1	4.3
Batavit von Kropfmühl	36	5.1	4.3
Beidellit I von Unterrupsroth (Rhön)	41	5.4	4.9
Saponit von Groschlattengrün (Fichtelgebirge)	42	4.9	4.9
Nontronit von Untergriesbach (Bayr. Wald)	46	∞	9.2
Beidellit II von Unterrupsroth	57	∞	9.2
Montmorillonit von Cypern	60	∞	9.2
Montmorillonit von Geisenheim	75	∞	9.6
Hectorit von Hector, Kalifornien	100	∞	10.6
Pyrophyllit	∞	0	0
Talk	∞	0	0

Außer der Größe der Äquivalentfläche spielen die *Ladung der Gegenionen und ihre Größe* für die Quellung eine wichtige Rolle. Während mit einwertigen Ionen bei niedriger Schichtladung (großer Äquivalentfläche) die Quellung bis zur Aufteilung in einzelne, isolierte Baueinheiten fortschreiten kann⁹⁾, bleibt sie mit zweiwertigen

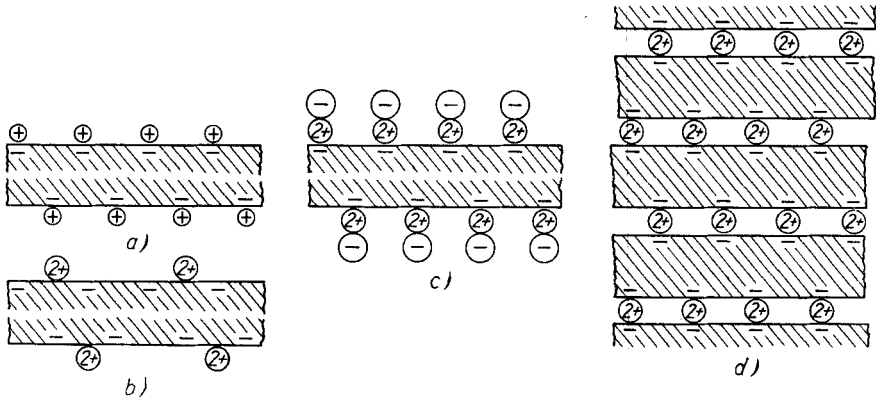
⁹⁾ U. HOFMANN, K. ENDELL und D. WILM, l.c.4); U. HOFMANN und A. HAUSDORF, Kolloid-Z. 110, 1 [1945].

Kationen bei Abständen stehen, die stets kleiner sind als die Abstände der fixierten Ladungen auf den Schichten¹⁰⁾. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus der Übertragung des PAULINGschen Postulates der gleichmäßigen Ladungsverteilung¹¹⁾ vom Kristallinneren an die Kristalloberfläche.

Bei einer großen Äquivalentfläche werden mehrwertige Kationen an einer äußeren Oberfläche nicht als solche gebunden, da dann größere Bereiche mit positiver und negativer Überschußladung entstehen müßten, im Widerspruch zu dem Paulingschen Postulat. Mehrwertige Kationen binden daher gleichzeitig auch Anionen aus der Lösung. Diese Anionen können, wenn die sterischen Verhältnisse es erlauben, auch negative Ladungen an der Oberfläche eines zweiten Teilchens sein¹²⁾. Wenn zwei Teilchen auf diese Weise vernetzt sind, können sie sich in dest. Wasser nicht mehr auf beliebige Abstände voneinander entfernen, da hierfür außer der Abstandsvergrößerung auch die Reaktion



ablaufen müßte. In den Abbild. 3a—d sind diese Vorstellungen schematisch dargestellt. Die inneren Oberflächen (Schichtzwischenräume) der innerkristallin quellfähigen Verbindungen mit mehrwertigen Kationen lassen sich als solche vernetzte Teilchen entsprechend der Abbild. 3d rechts auffassen. Selbstverständlich gelten diese Überlegungen nur, wenn die negativen Ladungen in den Schichten fixiert und die Schichten selbst nicht oder nur wenig flexibel sind.



Abbild. 3. Oberfläche eines Kolloidteilchens mit fixierten negativen Ladungen bei großer Äquivalentfläche für die Gegenionen

- a) mit einwertigen Gegenionen
 b) mit zweiwertigen Gegenionen bei äquivalentem Ersatz
 c) mit zweiwertigen Gegenionen unter Berücksichtigung des Paulingschen Postulates zur gleichmäßigen Ladungsverteilung. Es werden auch Anionen X^{\ominus} gebunden.
 d) Die zur gleichmäßigen Ladungsverteilung gebundenen Anionen X^{\ominus} sind durch negative Bereiche auf anderen Kolloidteilchen ersetzt.

¹⁰⁾ U. HOFMANN, R. FAHN und AR. WEISS, Kolloid-Z. **151**, 97 [1957].

¹¹⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1010 [1929].

¹²⁾ AR. WEISS, Kolloid-Z., im Druck.

Der Zusammenhang zwischen den Quellungseigenschaften und der Äquivalentfläche sowie der Ladung der Gegenionen ist nicht auf die glimmerartigen Schichtsilikate beschränkt, wie die Werte der Tab. 2 zeigen. In dieser Tabelle sind chemisch so verschiedenartige Verbindungen wie Graphitoxyd, Schichtsilikate⁴⁾, Hexacyanoferrat(III), -kobaltat(III), -chromiat(III), -manganat(III) und rhodiat(III)-Komplexe mit Urotropin¹³⁾ sowie Uranglimmer¹⁴⁾ nebeneinander gestellt.

Tab. 2. Abhängigkeit der innerkristallinen Quellung von der reziproken Flächendichte der Schichtladung (Äquivalentfläche) bei verschiedenen Schichtverbindungen

Quellende Verbindung	Äquivalentfläche Å ² / Elementarladung	Quellungsbereich (Å) unter dest. Wasser mit den austauschfähig gebundenen Ionen	
		Na [⊕]	Mg ^{2⊕}
Minerale der Glimmergruppe (Muskowit, Biotit etc.)	ca. 25	1.9	2.8
Uranglimmer	25	3.3	2.9
Hexacyan-Komplexe des Fe ^{3⊕} , Co ^{3⊕} , Cr ^{3⊕} , Mn ^{3⊕} und Rh ^{3⊕} mit Hexa- methylentetramin und Magnesium oder Nickel	ca. 25	3.6 (?)	2.4
Minerale der Vermikulitgruppe	ca. 36	5.1	4.3
Minerale der Montmorillonitgruppe	40—100	∞	7.1 bis 10.5
Graphitsäure	ca. 70—150	∞	9 bis 11

Wie die Tab. 3 zeigt, wird das Quellungsvermögen auch von der *Elektrolytkonzentration in der Quellungsflüssigkeit*¹⁵⁾ beeinflußt. Ein deutlicher Effekt macht sich allerdings erst bemerkbar, wenn die Elektrolytkonzentration in der Quellungsflüssigkeit größer wird als sie sich für den jeweiligen Schichtzwischenraum unter der Annahme errechnet, daß alle Gegenionen dissoziiert sind, also bei großen Äquivalentflächen.

Tab. 3. Einfluß der Elektrolytkonzentration auf das innerkristalline Quellungsvermögen von glimmerartigen Schichtsilikaten mit einwertigen Gegenionen im Schichtzwischenraum

Konzentration der wäßrigen Elektrolytlösung	von Montmorillonit von Geisenheim (Äquivalentfläche 73 Å ²) mit Li-Ionen mit Na-Ionen u. LiCl-Lösg. u. NaCl-Lösg.		Schichtabstand in Å von Montmorillonit von Cypern (Äquivalentfläche 56 Å ²) mit Li-Ionen mit Na-Ionen u. LiCl-Lösg. u. NaCl-Lösg.		von Batavit von Kropfmühl (Äquivalentfläche 36 Å ²) mit Li-Ionen mit Na-Ionen u. LiCl-Lösg. u. NaCl-Lösg.	
	ca. 5 n	15.1	15.6	15.6	15.9	14.6
2 n	17.5	16.6	18.1	17.6	14.7	14.8
1 n	19.2	19.1	20.1	20.4	14.7	14.8
dest. Wasser	∞	∞	∞	∞	14.7	14.9

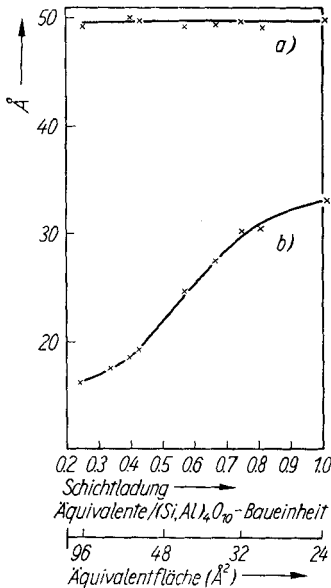
Eine wichtige Rolle bei der innerkristallinen Quellung spielen *Wasserstoffbrückenbindungen*⁶⁾. Bei Quellungsversuchen in wäßrigen Flüssigkeiten wird der Einfluß der

¹³⁾ AR. WEISS, AL. WEISS und U. HOFMANN, l.c.⁵⁾

¹⁴⁾ AR. WEISS und U. HOFMANN, Z. Naturforsch. 7 b, 362 [1952]; AR. WEISS, K. HARTL und U. HOFMANN, ebenda 12 b, 351 [1957].

¹⁵⁾ U. HOFMANN und A. HAUSDORF, Kolloid-Z. 110, 1 [1945]; U. HOFMANN, R. FAHN und AR. WEISS, l.c.¹⁰⁾; A. WEISS, G. KOCH und U. HOFMANN, Ber. dtsh. keram. Ges., im Druck.

Wasserstoffbrückenbindungen allerdings durch die stärkeren Ionenkräfte weitgehend verdeckt. Erst in Quellungsflüssigkeiten mit niedriger Dielektrizitätskonstante tritt diese Überdeckung zurück und die Beeinflussung der Quellungseigenschaften durch die Wasserstoffbrückenbindungen hervor. Eine besonders deutliche Quellung in nichtwäßrigen Flüssigkeiten beobachtet man bei den glimmerartigen Schichtsilikaten und Uranglimmern¹⁶⁾ aber erst nach der Einführung großer Alkylammoniumionen. Die Studien über die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen für die Quellung wurden daher vor allem mit solchen organophilen Verbindungen durchgeführt.



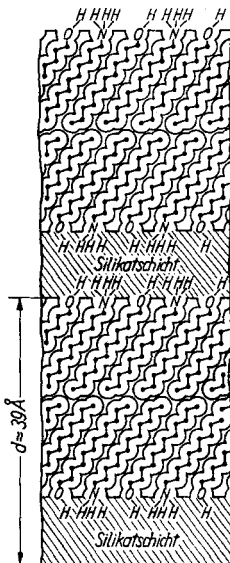
Abbild. 4
Zusammenhang zwischen
Schichtladung und
Schichtabstand
bei glimmerartigen
Schichtsilikaten mit
Stearyl ammoniumionen;
a) unter n-Dodecylalkohol,
b) bei 60°/0.1 Torr
getrocknet

Wie die Abbild. 4 zeigt, steigt der Schichtabstand der getrockneten, ungequollenen Schichtsilikate mit Stearyl ammoniumionen mit kleiner werdender Äquivalentfläche an. Nach der Quellung, z. B. mit n-Dodecylalkohol ist der Schichtabstand dagegen weitgehend unabhängig von der Größe der Äquivalentfläche und konstant. Dies deutet darauf hin, daß die $R-NH_3^+$ -Ionen mit der $-NH_3^+$ -Gruppe an der Silikatschicht liegen und die Alkylgruppen steil davon abstehen. Da das Solvationsbestreben der $R-NH_3^+$ -Ionen recht gering ist, können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $-NH_3^+$ -Gruppen und den Sauerstoffatomen der Silikatschichten nicht aufgespalten werden. Die Quellung muß daher auf die Ausbildung von zwei Molekülschichten im Zwischenschichtraum entsprechend der Abbild. 5 beschränkt bleiben. Da die Molekeln der Quellungsflüssigkeit den gesamten, nicht von den Alkylammoniumionen beanspruchten Raum ausfüllen können, machen sich im gequollenen Zustand Unterschiede in der Äquivalentfläche im Schichtabstand nicht mehr bemerkbar.

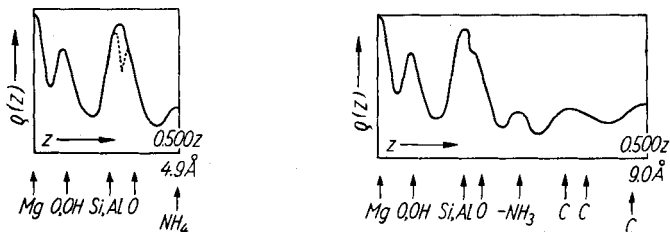
¹⁶⁾ AR. WEISS, A. MEHLER und U. HOFMANN, Z. Naturforsch. **11 b**, 431 [1956]; **11 b**, 435 [1956]; AR. WEISS, K. HARTL und U. HOFMANN, ebenda **12 b**, 351 [1957].

Daß tatsächlich Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, geht aus dem Vergleich der eindimensionalen Fourier-Projektion von Batavit, einem besonders gut kristallisierten glimmerartigen Schichtsilikat mit Ammonium- und n-Hexylammoniumionen hervor. Da bei dieser Fourier-Projektion nicht mit absoluten Intensitäten

Abbild. 5
Anordnung der
Alkylammoniumionen
und der Molekeln
der Quellungsfüssigkeiten
in den glimmerartigen
Schichtsilikaten (n-Dodecyl-
ammoniumionen und
n-Dodecylalkohol)



gerechnet wurde, stellt die in der Abbild. 6 aufgetragene Größe $\rho(z)$ nur eine der Elektronendichte proportionale Größe dar. Für den Ammonium-batavit¹⁷⁾ (Abbild. 6a) ergibt sich daraus ein NH_4 -O-Abstand von 3.18 \AA (theoretisch für Koordinationszahl 12 und reine Ionenbindung 3.08 – 3.23 \AA), für den n-Hexylammonium-batavit (Abbild. 6b) ein maximaler Abstand von nur 2.85 \AA , wie man ihn für $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Brückenbindungen z. B. von Harnstoff her kennt.



Abbild. 6. Fourier-Projektion von Ammonium- und n-Hexylammonium-batavit auf [001]
a) Ammonium-batavit
b) n-Hexylammonium-batavit

Wie Tab. 4 zeigt, steigt der Schichtabstand mit zunehmender Länge der Alkylreste bei Mono-n-alkylammoniumionen um 1.04 – $1.05 \text{ \AA}/\text{C-Atom}$. Diese Zunahme des Schichtabstandes weist darauf hin, daß die gestreckten Alkylketten mit den Schicht-

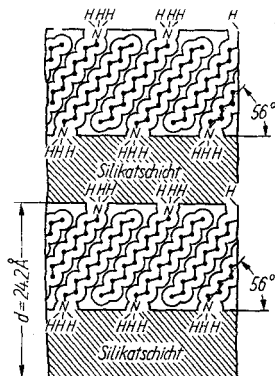
¹⁷⁾ A. SCHOLZ, Diplomarb. Techn. Hochschule Darmstadt 1955.

ebenen einen Winkel von 56° einschließen. Abbild. 7 zeigt, daß bei diesem Winkel gerade eine besonders günstige Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den trigonalen $-\text{NH}_3^\oplus$ -Gruppen und den Sauerstoffsechsringen

Tab. 4. Vergleich der beobachteten und berechneten Schichtabstände von Batavit nach dem Eintausch von n-Alkylammoniumionen

Eingelagertes Kation $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_3^\oplus$ $x =$	theoretisch berechnet für das Modell (56°)	Schichtabstand in Å nach der Trocknung bei $60^\circ/0.1$ Torr	nach der Quellung unter $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ bei 80°
4	15.9	15.8	29.9
6	18.0	18.0	39.5
8	20.1	20.1	40.9
10	22.2	22.2	42.7
12	24.4	24.2	43.6
18	30.5	30.7	51.2

der Silikatschichten besteht. Die zusätzlich zu den Ionenkräften wirksamen Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen auch das Verständnis, weshalb mit Mono-n-alkylammoniumionen bei den besonders hoch geladenen Schichtsilikaten Muskowit und Biotit die in den natürlichen Mineralen enthaltenen Kaliumionen austauschbar sind, während Ionenaustausch und Quellung mit kleinen anorganischen Ionen nicht auftreten.



Abbild. 7
Schematische Darstellung der stabilsten Anordnung von n-Alkylammoniumionen zwischen den Silikatschichten (n-Dodecylammoniumionen)

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen bei dem Quellungsverhalten mit Alkyl-(α,ω)-diammoniumionen. Wenn Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, sollten die Quellungen nicht über den in Abbild. 8 für Dodekamethylen-(1.12)-diammoniumionen gezeichneten Wert hinausgehen. Einen Vergleich der beobachteten und für diese Anordnung berechneten Schichtabstände zeigt Tab. 5.

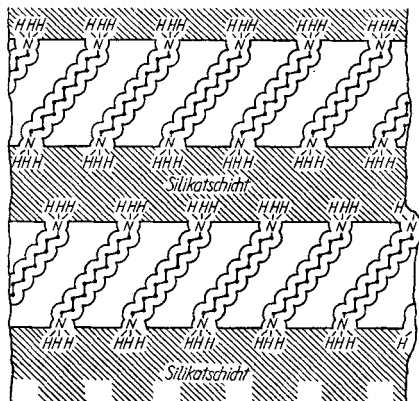
Im ungequollenen Zustand hängt der Schichtabstand stark von der Größe der Äquivalentfläche ab. Bei den hochgeladenen Schichtsilikaten wie Muskowit liegt nur ein geringes Quellungsintervall vor (ca. 1.0 \AA), da eine gestreckte Alkylkette einen Flächenbereich von ca. 20 \AA^2 beansprucht, während die Äquivalentfläche 24 \AA^2 beträgt. Bei sehr großen Äquivalentflächen können sich die Alkylketten nahezu

parallel zu den Silikatschichten legen. Bei diesen Proben erfolgt dann unter Wasser keine Quellung mehr. Wenn jedoch eine Quellung erfolgt, entspricht der Schichtab-

Tab. 5. Vergleich der berechneten und beobachteten Schichtabstände von Batavit mit Alkylen-(α,ω)-diammoniumionen

Eingelagertes Kation $\oplus\text{H}_3\text{N}-[\text{CH}_2]_x-\text{NH}_3\oplus$ x =	nach der Trocknung bei 60°/0.1 Torr	Schichtabstand in Å nach der maximalen Quellung	theoretisch berechnet für das Strukturmodell (Abbild. 7) (56°)
0	10.0	10.0	11.5
2	12.3	12.6	12.9
4	12.9	15.1	15.0
6	15.8	17.3	17.1
8	17.7	19.4	19.1
10	17.2	21.5	21.2
12	17.6	23.8	23.3

stand unabhängig von der Quellungsflüssigkeit und der Äquivalentfläche der Anordnung in der Abbild. 8. Als Quellungsflüssigkeiten wurden bisher Alkohole, Aldehyde,



Abbild. 8
Anordnung der
Alkylen-(α,ω)-
diammoniumionen
zwischen den
Silikatschichten

Ketone, Nitrile, aliphatische und aromatische Nitroverbindungen und Wasser untersucht. In Tab. 6 sind einige Werte für Dodekamethylen-(1.12)-diammoniumionen zusammengestellt.

Tab. 6. Quellungsverhalten glimmerartiger Schichtsilikate mit Dodekamethylen-(1.12)-diammoniumionen

Quellungs- zustand	Schichtabstand in Å			
	von Hectorit (Äquivalent- fläche 100 Å ²)	von Montmorillonit von Geisenheim (Äquivalent- fläche 75 Å ²)	von Beidellit von Unterrupsroth (Äquivalent- fläche 41 Å ²)	von Batavit (Äquivalent- fläche 36 Å ²)
getrocknet bei 60°/0.1 Torr	13.5	13.5	13.5	17.6
unter Wasser	13.5	13.7	14.8	23.5
unter Acetonitril	22.8	23.1	23.9	23.8
theoret. für die Anord- nung der Abbild. 8	23.3	23.3	23.3	23.3

Fehlt die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, etwa nach der erschöpfenden Methylierung zu Alkylen-(α,ω)-bis-trimethylammoniumionen, so kann die Quellung bis zu einer senkrechten Stellung der Alkylenketten zu den Silikatschichten fortschreiten.

Der *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration* auf das Quellungsverhalten hängt etwas von der Art der Kationen zwischen den Schichten ab. In den meisten Fällen werden die Kationen bei großer Wasserstoffionenkonzentration ganz oder teilweise gegen Oxoniumionen ausgetauscht, bei sehr kleiner Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt die Oxoniumionen gegen andere Kationen der Lösung. Je nachdem tritt daher das Quellungsverhalten der Oxoniumprobe hervor bzw. zurück.

Der Einfluß der Wasserstoffionen ist damit nicht größer als der beliebiger anderer Kationen. Selbst wenn Ammoniumionen zwischen den Schichten gebunden sind, wird die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration nicht auffällig. So bleibt z. B. das Quellungsintervall von Dodekamethylen-(1.12)-diammonium-batavit mit wäßrigen Pufferlösungen im p_H -Bereich von 6.0—10.0 völlig unverändert.

Auch nach dem Eintausch von Lysin als zweiwertigem Kation im p_H -Bereich von 1.8—2.5 werden die Quellungeigenschaften der glimmerartigen Schichtsilikate durch p_H -Änderungen von 6.0—10.0 nicht so auffällig verändert, wie man es beim Übergang der zweiwertigen Kationen in einwertige erwarten würde. Die experimentelle Untersuchung dieser Präparate ist allerdings noch nicht abgeschlossen.

In den nur wenige Moleküldurchmesser dicken Schichten der Quellungsflüssigkeiten können noch normale chemische Reaktionen ablaufen, z. B. Fällungsreaktionen oder Kupplungsreaktionen. Darüber hinaus können katalytische Reaktionen auftreten, wie z. B. die Oxydation von Diphenylamin oder Anilin durch Luftsauerstoff bei neutralem p_H . Daß diese Reaktionen sich im Inneren der quellenden Verbindung abspielen, zeigen die röntgenographischen Untersuchungen und der negative Befund bei Gegenwart von Kationen, welche die Quellung verhindern. Je nach der Art der Kationen oder der Elektrolytkonzentration in der Lösung, also je nach dem Quellungszustand, kann die Reaktion bei verschiedenen, wenig beständigen Stufen stehen bleiben, die sich sonst nur schwierig rein darstellen lassen. Tab. 7 zeigt als Beispiel die Oxydation von *p*-Phenylendiamin durch Luftsauerstoff bei Gegenwart von Montmorillonit in Abhängigkeit vom Quellungszustand des Montmorillonits.

Tab. 7. Abhängigkeit der katalytischen Oxydation von *p*-Phenylendiamin durch Luftsauerstoff vom Quellungszustand des Montmorillonits

Na-Montmorillonit suspendiert in	Schichtabstand in Å	Farbe des Montmorillonits mit <i>p</i> -Phenylendiamin nach 3 Stdn.
dest. Wasser	∞	gelblich
0.01 <i>n</i> NaCl	∞	gelblich (grünstichig)
1.0 <i>n</i> NaCl	19.2	blau
3.0 <i>n</i> NaCl	16.0	tiefblau
ca. 5.0 <i>n</i> NaCl	15.2—15.7 (uneinheitlich)	schwarz

Überträgt man die beim Studium der eindimensionalen innerkristallinen Quellung gewonnenen Erkenntnisse auf das *Quellungsverhalten der Proteine*, dann lassen sich

nahezu alle bisher bekannt gewordenen Beobachtungen bei der Quellung dieser Verbindungsklasse qualitativ verstehen. Da im isoelektrischen Punkt die nach außen wirkende Ladung Null ist, muß dort ein Quellungsminimum vorliegen. Denn eine Quellung kann in diesem Punkt praktisch nur durch solvatationsfähige Gruppen bedingt werden. Sie sollte deshalb auf die Einlagerung von zwei Flüssigkeitsschichten begrenzt bleiben wie bei den eindimensional quellenden Verbindungen mit ungeladenen Schichten.

Die Erhöhung der wirksamen Ladung der quellenden Baueinheiten mit zunehmender Entfernung vom p_H des isoelektrischen Punktes ist hier mit dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration gekoppelt. Bei sinkendem p_H werden zunehmend $-NH_3^+$ -Ionen gebildet und Anionen als Gegenionen gebunden. Steigt der p_H -Wert über den isoelektrischen Punkt hinaus, so binden die Carboxylgruppen in zunehmendem Maße Kationen als Gegenionen. Wie bei den quellenden Schichtverbindungen nimmt mit sinkender Äquivalentfläche, also hier mit zunehmender Entfernung vom isoelektrischen Punkt, das Quellungsvermögen zunächst stark zu, bei großer Entfernung vom isoelektrischen Punkt wieder ab, soweit sich dieser weite p_H -Bereich bei Proteinen ohne irreversible Schädigung überhaupt untersuchen läßt. Da das Solvatationsbestreben von Kationen sehr viel größer ist als das von Anionen, ist auch das Quellungsvermögen bei gleicher Größe der Äquivalentfläche sehr viel größer mit Kationen als Gegenionen, also bei p_H -Werten, die größer sind als der des isoelektrischen Punktes.

Die Beeinflussung der Quellung durch Elektrolyte ist in der Nähe des isoelektrischen Punktes, also bei niedriger Flächendichte der Ladungen, stärker als in größerem Abstand vom isoelektrischen Punkt, in guter Übereinstimmung mit den quellenden Silikaten (Tab. 3).

Über ϵ -Amino- und Guanidinogruppen kann auch eine Begrenzung des Quellungsgebietes durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt werden, ähnlich wie bei den Schichtsilikaten mit Alkylen-(α,ω)-diammoniumionen. Jede Veränderung dieser Gruppen, wie z. B. die Methylierung der ϵ - NH_2 -Gruppen, muß die Quellungsseigenschaften beeinflussen.

Zwischen der innerkristallinen Quellung der Schichtverbindungen und der Quellung der Proteine besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied. Während die Ladungen in den festen, quellenden Einheiten der Schichtverbindungen zueinander in bestimmten Abständen fixiert sind, können sie bei den Eiweißstoffen durch die Flexibilität und Drehung jeweils gegeneinander verschoben werden. Daher bewirken auch 1- und 2-wertige Gegenionen bei Eiweiß im allgemeinen keine so großen Unterschiede im Quellungsverhalten wie z. B. bei den glimmerartigen Schichtsilikaten.

Es ist anzunehmen, daß Untersuchungen der zweidimensionalen, innerkristallinen Quellung einen weiteren Beitrag für das Verständnis biologisch wichtiger Quellungssysteme liefern werden. Die bisherigen Untersuchungen dieser zweidimensionalen Quellung an Modellsubstanzen haben bereits gezeigt, daß dabei Wasserstoffbrückenbindungen u. U. die Quellung sogar ganz verhindern können⁶⁾. Die wesentlichen Faktoren, welche die eindimensionale Quellung beeinflussen, sind aber auch für die zweidimensionale Quellung maßgeblich, wie der Vergleich der Quellungsseigenschaften

von Montmorillonit mit den *zweidimensional quellenden Polyphosphaten und Desoxyribonucleinsäuren* zeigt (Tab. 8).

Tab. 8. Vergleich der eindimensionalen, innerkristallinen Quellung von Montmorillonit mit der zweidimensionalen Quellung von Polyphosphaten und Desoxyribonucleinsäuren

	Quellungseigenschaften von		
	Montmorillonit	Polyphosphat	Desoxyribonucleinsäure (hochmolekular)
	Abstand der Schichten bzw. Ketten (in Å)		
<i>Na⁺-Salz</i>			
unter Wasser	∞	∞	∞
unter 0.02 n NaCl	~120	∞	∞
unter konz. NaCl-Lösg.	~15.6	~9	~28
trocken	9.8	~5.2	~19–21 (diffus)
<i>Ca²⁺-Salz</i>			
unter Wasser	19–21		~33
unter 0.02 n CaCl ₂	19–21		~28
			} (diffus)
<i>n-C₁₈H₃₇NH₃⁺-Salz</i>			
trocken	17.2	41.5	keine } keine } Quel- } lung } 38–39 } 38–39 } 38–39 } lung }
unter Wasser	23.8	41.5	
unter Toluol	35.7	41.5	
<i>n-C₁₆H₃₃N(CH₃)₃⁺-Salz</i>			
unter Wasser	24.2	27.7	~60.5
unter Äthanol	33.3	29.8	~46
unter Toluol	36.8	29.8	
trocken	17.8	24.7	38

Von allgemeinerem Interesse erscheint bei unseren bisherigen Beobachtungen der zweidimensionalen, innerkristallinen Quellung, daß auch die Desoxyribonucleinsäuren und ihre Salze zur zweidimensionalen, geordneten Quellung befähigt sind⁶⁾. Auffallend ist dabei, daß die Quellungseigenschaften dieses wesentlichen Bausteins der Gene durch solche Kationen besonders deutlich beeinflusst werden, welche nach R. KUHN und H. J. BIELIG¹⁸⁾ die Mutationshäufigkeit erhöhen (große quartäre Alkylammoniumionen). Ob diese Beeinflussung der Quellungseigenschaften der Desoxyribonucleinsäuren und die Erhöhung der Mutationshäufigkeit durch die gleichen Kationen miteinander in Zusammenhang stehen oder bei den bisher untersuchten Verbindungen nur zufällig zusammentreffen, muß erst in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Einwertige, kleine Kationen wie z. B. Natriumionen, welche die Quellung der Desoxyribonucleinate am stärksten beeinflussen, lassen sich nur sehr schwierig quantitativ einführen. Bei Gegenwart von zwei- oder mehrwertigen Kationen wird das Quellungsverhalten bevorzugt von letzteren bestimmt. Daß durch Natriumionen bisher im Gegensatz zu den großen quartären Alkylammoniumionen keine Erhöhung der Mutationshäufigkeit beobachtet wurde, stellt daher keinen Widerspruch dar. Man müßte gleichzeitig noch starke Komplexbildner für die mehrwertigen Kationen zugeben, um einen solchen Einfluß zu finden.

Die geordnete, innerkristalline Quellung, die bis zur Aufteilung in einzelne Baueinheiten fortschreiten kann, stellt ein besonders einfaches Modell für eine Selbst-

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1080 [1940].

vervielfachung kompliziert gebauter, großer Atomverbände dar. Berücksichtigt man noch die besonders mannigfaltigen katalytischen Reaktionen in den nur wenige Molekülschichten dicken Filmen der Quellungsfüssigkeiten, so erscheint das Studium dieser Quellungsvorgänge auch weiterhin sinnvoll.

Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN bin ich für viele Diskussionen sehr zu Dank verbunden. Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der FONDS DER CHEMIE haben wertvolle materielle Unterstützung gewährt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Gewinnung der Ausgangspräparate: Montmorillonit, Hectorit, Saponit, Beidellit und Nontronit wurden aus natürlichen Mineralproben ausgelesen und gereinigt. Reinigung und Reinheitsprüfung sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹⁹⁾. Von Batavit, Vermikulit und Glimmer wurden große Kristalle von Hand ausgelesen. Für die Untersuchungen an Uranglimmern dienten zum Teil synthet. Präparate²⁰⁾, zum Teil Torbernit aus dem Fichtelgebirge und Autunit von Autun sowie Cornwall. Das Graphitoxyd wurde von Herrn Dr. R. PLASS zur Verfügung gestellt²¹⁾. Es war nach HOFMANN und KÖNIG⁴⁾ dargestellt worden. Als Ausgangsverbindung für die Untersuchung der kettenförmigen Polyphosphate wurde KPO_3 nach E. THILO und H. GRUNZE²²⁾ aus KH_2PO_4 durch wochenlanges Erhitzen bei 450° gewonnen. Für die Untersuchungen der Desoxyribonucleinsäure wurde ein käufliches Präparat der Firma C. ROTH, Karlsruhe (Desoxyribonucleinsäure, Na-Salz, hochmolekular, purum), verwendet, das vor den Untersuchungen bei $p_H 7$ zu Pseudokristallen orientiert worden war und als Kationen vorzugsweise Natriumionen enthielt. Quecksilbersulfosalicylsäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von OSTWALD dargestellt²⁾. Zur Konstitutionsaufklärung dieser gallertenbildenden Verbindung wurde auf eine Fourier-Projektion in der Faserrichtung, auf osmotische und viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmungen, potentiometrische Titrations der sauren Gruppen, auf den Kettenabbau bei p_H -Werten über 7.5 und den Abbau der Hg—C-Bindungen mit Alkylhalogeniden zurückgegriffen.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Gallerte von Quecksilbersulfosalicylsäure: Die Gallerte wurde vor dem Erstarren in eine dünne Schicht ausgegossen und nach dem Erstarren ausgefrozen und zerstäubt. Das zerstäubte Gel wurde noch im gefrorenen Zustand auf den Objektträger aufgestäubt und gefriergetrocknet. Die Elektronenmikroskopbilder unterschieden sich nicht von Präparaten, bei denen aus einer verdünnten, wäßrigen Lösung präpariert worden war. Zur Prüfung der räumlichen Anordnung wurden die Präparate vor der elektronenmikroskopischen Untersuchung zum Teil mit metallischem Palladium oder Chrom bedampft.

Ionenaustauschversuche: Zur einheitlichen Belegung mit einer Kationensorte wurden die Proben mit einer wäßrigen Chloridlösung dieser Ionen geschüttelt und die Austauschlösung wiederholt erneuert. Beim Graphitoxyd wurde analog mit Acetatlösungen gearbeitet und mit Alkohol ausgewaschen. Die in den natürlichen Glimmern gebundenen Kaliumionen konnten nicht direkt gegen beliebige andere Kationen ausgetauscht werden. Der Austausch gelang jedoch gegen langkettige n-Alkylammoniumionen, die ihrerseits wieder mit den entsprechenden Alkoholatlösungen durch die gewünschten Kationen verdrängt werden konn-

¹⁹⁾ AR. WEISS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁰⁾ AR. WEISS, K. HARTL und U. HOFMANN, Z. Naturforsch. **12b**, 351 [1957].

²¹⁾ A. CLAUSS, R. PLASS, H.-P. BOEHM und U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 205 [1957].

²²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **281**, 273 [1955].

ten. Der vollständige Umtausch wurde durch die Untersuchung der gebundenen austauschbaren Kationen überprüft. Bei der Desoxyribonucleinsäure ist die Einführung von Natrium- und Calciumionen noch nicht quantitativ gelungen. Die Werte der Tab. 8 sind daher noch nicht als endgültig anzusehen. Die für die Austauschversuche verwendeten Amine waren Handelspräparate mit den Reinheitsgraden rein bzw. reinst.

Für die *röntgenographische Untersuchung* der Quellung befanden sich die Präparate in Glaskapillaren, die nach der Einstellung des Quellungsgleichgewichtes abgeschmolzen worden waren. Bei den feinkristallinen Präparaten konnten nur Pulverdiagramme ($\text{FeK}\alpha$ -Strahlung, Kammerradius 57.3 mm) ausgewertet werden. Bei Texturpräparaten und Einkristallen wurden gelegentlich auch Drehkristall- bzw. Weissenberg-Aufnahmen zur Auswertung herangezogen. Die Aufnahmen für die Fourier-Projektion wurden sowohl mit $\text{CuK}\alpha$ - als auch mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemacht. Als Pufferlösungen für die Untersuchung der p_{H} -Abhängigkeit waren Natriumdihydrogenphosphat-Dikaliumhydrogenphosphat, Natriumborat-Salzsäure und Natriumborat-Natronlauge in 0.01, 0.1 und 0.5 *m* Lösungen verwendet worden.

STEFAN GOLDSCHMIDT und BERNARD ACKSTEINER

Darstellung von substituierten Indenen

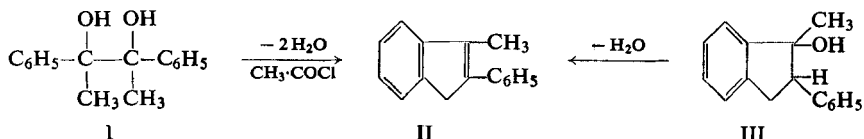
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Herrn Kollegen Graßmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Acetophenonazin läßt sich mit Chlor in 1.1'-Azo-[1.1'-dichlor-1.1'-diphenyl-äthan] überführen. In siedendem Benzol zersetzt es sich unter Stickstoffabspaltung und Bildung von 2.3-Dichlor-2.3-diphenyl-butan. Durch Erhitzen mit Zink oder Zinkchlorid entsteht 3-Methyl-2-phenyl-inden. Durch Zersetzung analog gebauter Azoverbindungen werden 2,3-Diphenyl-inden und 1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden dargestellt.

Substituierte Indene lassen sich durch Wasserabspaltung mit sauren Katalysatoren aus Pinakonen gewinnen. So entsteht aus Acetophenon-pinakon (I) 3-Methyl-2-phenyl-inden (II)¹⁾, das auch aus 1-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-hydrinden (III)²⁾ zu erhalten ist.



¹⁾ W. HAUSMANN und A. E. WILDER SMITH, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1030.

²⁾ O. BLUM-BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 109 [1932].