

Chirale Erkennung bei Trisdiimin-Metallkomplexen: 3. Adsorption von Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazin)eisen(II)-Komplexen an Montmorillonit [1]

J. Breu* und K.-J. Range

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93053 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

Chiral Recognition Among Trisdiimine-Metal Complexes:

3. Adsorption of Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazine)iron(II) Complexes onto Montmorillonite [1]

Summary. Adsorption isotherms of tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazine)iron(II) complexes onto a well characterized montmorillonite are discussed in respect to the relative charge densities of adsorbent and adsorbat. While the adsorption capacities for trisbipyridyl and trisphenanthroline complexes differ for the racemates and the enantiomers they are equal for these complexes. Adsorption is limited to a monolayer. This backs the proposal that the observed chiral recognition phenomena are founded solely in the lateral interactions between adsorbats.

Keywords. Chiral recognition; Chiral discrimination; Smectite; Clay minerals; Surface charge; Intercalation; Adsorption capacities; Diffraction patterns; Trisdiimine complexes.

Einleitung

Tonminerale sind achirale Adsorbentien, trotzdem werden bei der Adsorption dissymmetrischer Trisdiimin-Metallkomplexe Phänomene chiraler Erkennung beobachtet [1–10]. So unterscheiden sich Adsorptionskapazitäten bis zu einem Faktor 2.6 je nach dem, ob das Adsorptiv als Enantiomer oder als Racemat vorgelegt wird. Eine erschöpfende Charakterisierung von Intercalationsverbindungen quellfähiger Tonminerale gestaltet sich jedoch schwierig. Auf Einkristallstrukturanalysen beruhende Strukturmodelle sind die Ausnahme [11–14]. Für die große Mehrheit sind außer den begrenzten Aussagen, die eine Messung der Schichtabstände, evtl. mit anschließender eindimensionaler Fouriersynthese, zuläßt, nur indirekt strukturelle Informationen über die Änderung spektroskopischer Eigenschaften (IR-, Absorptions-, Emissions-, (MAS)-NMR-, Mössbauer-Spektroskopie) und der Interpretation von Adsorptionsisothermen zugänglich.

Rückschlüsse auf den Mechanismus der chiralen Erkennung oder die Struktur der Intercalationsschicht setzen daher eine möglichst umfassende Charakterisierung des Adsorptivs (Metallkomplex) und der Gast–Gast-Wechselwirkung im Zwi-

schenschichttraum, aber auch des Adsorbens (Montmorillonit) und der Wirt-Gast-Wechselwirkung voraus. Erstere waren Gegenstand der beiden vorangegangenen Beiträge dieser Serie [1, 15], letztere sollen im folgenden diskutiert werden.

Experimenteller Teil

Charakterisierung des Montmorillonits

Das für die Adsorptionsexperimente verwendete Montmorillonitpräparat ($<0.2\ \mu\text{m}$) wurde aus dem 4. Horizont (Probe 4^o) eines Bentonitprofils aus Piscinas in der Nähe der Stadt Giba im Südwesten Sardiniens gewonnen [16]. Vor der Fraktionierung wurden die carbonatischen Bindemittel mit 0.1 N EDTA-Lösungen von pH 4.5 und pH 8.0 chemisch entfernt. Dadurch werden alle Kationen auf den Montmorillonitoberflächen gegen Na-Ionen ausgetauscht. Die so behandelten Bentonite können in destilliertem Wasser leicht dispergiert und durch Sieben ($>63\ \mu\text{m}$), Schlämmen in Atterbergzylindern ($63\text{--}2\ \mu\text{m}$) und Zentrifugieren ($<2\ \mu\text{m}$) nach ihren Äquivalentdurchmessern fraktioniert werden. Während in den größeren Fraktionen noch Feldspat, Quarz und Hämatit gefunden wurden, ließ sich in den Fraktionen $<0.6\ \mu\text{m}$ röntgenographisch nur noch Montmorillonit nachweisen. Der für den 060-Reflex beobachtete d-Wert erlaubt eine eindeutige Zuordnung zu den dioktaedrischen Montmorilloniten. Für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mit der Kjeldahl-Methode wurde der Rohbentonit herangezogen und der Wert auf den Montmorillonitanteil hochgerechnet. Die Bestimmung der Schichtladung für die Kolloidtonfraktion ($<0.2\ \mu\text{m}$) erfolgte nach Lagaly und Weiss [17] und die Analyse mit spektral- und flammenspektrometrischen Verfahren [18]. „Amorphes“ SiO_2 (2.3%) und „amorphes“ Al_2O_3 (0.58%) wurden nach einer Vorschrift von Hashimoto und Jackson [19], akzessorische Eisenoxidhydroxide (0.03%) nach einer Methode von Roth und Jackson [20] bestimmt und von den Analysenwerten subtrahiert. Die trotz Na-Austausches verbliebenen niedrigen Kaliumgehalte wurden auf geringe röntgenographisch nicht nachweisbare Glimmeranteile zurückgeführt und die Analysenergebnisse auch um diesen Faktor entsprechend korrigiert.

Diffraktogramme

Zur Aufnahme der Diffraktogramme wurden Texturpräparate mit $2.8\ \text{mg}/\text{cm}^2$ Montmorillonit verwendet, die durch langsame Auftrocknung bei Raumtemperatur einer durch Ultraschall dispergierten Suspension auf plane Objektträger hergestellt wurden. Zur Einlagerung der Metallkomplexe wurden diese vorgefertigten Texturpräparate in Petrischalen für 5 Tage bei Raumtemperatur in Lösungen mit dem 10-fachen der Kationenaustauschkapazität an den Komplexen in Acetonitril eingetaucht. Die Texturpräparate sind danach intensiv gefärbt.

Die Vermessung erfolgte im Step-Scan-Mode (0.05° Schrittweite, 2s Zählzeit) von 2 bis $30^\circ 2\theta$ mit Cu-Strahlung auf einem Siemens Diffraktometer D 5000 mit Bragg-Brentano-Geometrie. Das Diffraktometer verfügt über einen variablen Divergenz- und Antiscatterschlitz und einen Monochromator auf der Sekundärseite. Eine Detektorblende mit $0.6\ \text{mm}$ wurde verwendet und der Sollerschlitz auf der Sekundärseite wurde entfernt.

Adsorptionsisothermen

Aufgrund der bei der Adsorption von Trisphenanthrolin- und Trisbipyridyl-Komplexen beobachteten Salzeffekte wurde nicht die Konzentration des Adsorptivs, sondern die Menge an vorgelegtem Tonmineral und damit die maximale Austauschkapazität variiert. Damit konnten die Adsorptionsisothermen bei konstanter Ionenstärke gemessen werden. Die adsorbierte Menge wurde indirekt über die spektralphotometrische Bestimmung der Konzentration in der Lösung ermittelt. Streng genommen müßte man also von Abstraktionsisothermen sprechen.

Zur Aufstellung der Eichgeraden wurden 10 verschiedene Konzentrationen im Bereich von ca. $7 \cdot 10^{-5}$ [mol l⁻¹] bis $7 \cdot 10^{-4}$ [mol l⁻¹] vermessen (Perkin Elmer, LAMBDA 16, 1 mm-Küvetten), die durch Verdünnen entsprechender Volumina auf 10 ml derselben Stammlösungen, die auch für die Adsorptionsexperimente verwendet wurden, hergestellt wurden. Die Steigung der Eichgeraden wurde im Programm-Modul CALIB der UV-Steuersoftware von Perkin Elmer durch Least Squares Fits bei festgehaltenem Nullpunkt ermittelt. Die Konzentrationen der Stammlösungen wurden so gewählt, daß 1 ml ([Fe(BDMT)₃]²⁺, Fe(BDT)₃]²⁺) bzw. 2 ml ([Fe(MBDT)₃]²⁺) dieser ungefähr die Menge Komplex enthält, die zur Absättigung der einfachen Kationenaustauschkapazität von 15 mg (= 156 mval) Montmorillonit Probe 4° benötigt wird.

Da der niedrigste angeregte Zustand von [Fe(bpy)₃]²⁺ im Gegensatz zu [Ru(bpy)₃]²⁺ kein MLCT-Zustand, sondern ein metallokalisierter d-d-Zustand ist [21], racemisieren die Eisenkomplexe relativ schnell mit Halbwertszeiten von rund 30 min [22]. Weil aber die Adsorption relativ schnell und die Racemisierung des Adsorbats langsam ist, läßt sich die Adsorption der Enantiomeren trotzdem studieren.

Da ofentrockene Smectite aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften schwer abwiegar sind, wurde der Montmorillonit über einer gesättigten Magnesiumnitrat-Lösung bei einer definierten Luftfeuchtigkeit von ca. 55% aufbewahrt. Das Gewicht des Zwischenschichtwassers bei diesem Wasserdampfdruck wurde thermogravimetrisch zu 12% der Einwaage ermittelt. Für die Berechnung der Belegungsdichte ([Fe(L-L)₃]²⁺ adsorbiert [mval/g]) wurde das Nettogewicht (Einwaage - 12%) verwendet.

Zwischen 6 und 130 mg Probe 4° wurden in einem 10 ml Meßkolben in ca. 5 ml Acetonitril vorgelegt. Um größere Tonaggregate zu zerkleinern wurden die Suspensionen 60 min in ein Ultraschallbad (Bandelin SONOREX RK 102H) gestellt. Nach dem Abkühlen wurden jeweils 1 ml ([Fe(BDMT)₃]²⁺, [Fe(BDT)₃]²⁺) bzw. 2 ml ([Fe(MBDT)₃]²⁺) der Stammlösung zupipettiert. Es bildeten sich in allen Fällen größere, flockige Aggregate. Schließlich füllte man auf 10 ml auf und stellte die Suspensionen zur besseren Durchmischung in einen Überkopfschüttler (Heidolph REAX 2). Nach 24 h wurden die Intercalate 60 min im Ultraschall dispergiert. Nach weiteren 24 h Schütteln, wurden die Suspensionen in Zentrifugengläser überführt und 60 min bei 5000 rpm zentrifugiert (Hettich EBA 3S). Um einen Lösungsmittelverlust und damit eine Aufkonzentrierung der Lösungen zu verhindern, müssen die Zentrifugengläser gasdicht verschraubbar sein. Die Konzentrationen wurden in 1 mm-Küvetten unter Verwendung der Eichgeraden im Programm-Modul CONC durch Messung der Extinktionen ermittelt.

Die beiden Meßpunkte für die Enantiomeren wurden erhalten, indem statt der Stammlösung große Einkristalle verwendet wurden. Die Einkristalle hatten ein Gewicht von 9.20 mg ([Fe(BDMT)₃][FeCl₄]₂) und 7.57 mg ([Fe(BDT)₃][FeCl₄]₂) und wurden gemeinsam mit 10.33 mg bzw. 11.99 mg Montmorillonit in 10 bzw. 5 ml-Meßkolben vorgelegt. Die so erhaltenen Konzentrationen ($8.364 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ und $8.207 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹) sind vergleichbar mit den Konzentrationen, die bei der Ermittlung der racemischen Adsorptionskapazitäten verwendet wurden ($7.695 \cdot 10^{-4}$ bis $7.900 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹). Um eine möglichst schnelle Adsorption zu erzielen, wurden die Suspensionen sofort nach dem Auffüllen 60 min im Ultraschall dispergiert.

Charakterisierung des Wirtes

Strukturformel

Für die von der Clay Mineral Society angebotenen Referenz-Tonminerale existieren in der Literatur [23] sogenannte „berechnete kristallchemische Strukturformeln“, die ohne kritische Distanz als Grundlage zur Interpretation von Adsorptionsisothermen herangezogen werden [9].

Da Smectite keine dreidimensionale Ordnung aufweisen, ist eine exakte Struktur-aufklärung nicht möglich.

Selbst die „Summenformel“ (= stöchiometrische Koeffizienten) läßt sich nicht direkt ableiten, weil die dazu nötigen experimentellen Größen, Dichte und Volumen der Elementarzelle, nicht zugänglich sind. Zur Aufstellung der „Strukturformel“ von Smectiten muß man sich deshalb gezwungenermaßen der Analogie zur Glimmerstruktur bedienen.

Auch wenn die Analogie hält, wird bei der Berechnung der Strukturformel implizit vorausgesetzt, daß die Ergebnisse der Analyse sich auf eine einzige, homogene Phase beziehen – eine Annahme, die für Tone einer kritischen Überprüfung bedarf. Akzessorische Bestandteile müssen deshalb identifiziert und soweit wie möglich vor der Vollanalyse abgetrennt bzw. die Ergebnisse um diese Anteile korrigiert werden.

Die Skalierung der sich aus der Analyse ergebenden relativen Kationenverhältnisse erfolgt auf der Grundlage eines idealen Anionengerüsts aus 10 O und 2 OH pro Formeleinheit, womit die Summe der Kationenladungen 22 betragen muß. Diese Annahme ist nur gültig, wenn die Kristallkanten keinen nennenswerten Einfluß auf die Zusammensetzung des bulk haben, was bei den kleinen Kristallitgrößen bei Smectiten nicht erfüllt ist, und das Anionengitter wirklich voll besetzt ist, was nach den Untersuchungen von Stucki zu Redoxreaktionen in Smectiten [24] bezweifelt werden darf. Es ist deshalb wichtig für die Schichtladung (ξ) nicht Werte aus bulk-Analysen (Kationenaustauschkapazität, Na-Gehalte) einzusetzen, sondern die im „Innern“ des Kristalls gemessene Ladungsdichte.

Um von der „Summenformel“ auf die Strukturformel zu kommen, müssen die Kationen auf Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichtplätze der Glimmerstruktur zugeordnet werden. Dies geschieht auf der Basis der Ionenradien.

Ladungsdichte

Alle Tonminerale bilden stark anisometrische, blättchenförmige Kristalle, weil die Bindung in der Schicht (*ab*-Ebene) wesentlich stärker als zwischen den entlang der Schichtnormalen (*c**) gestapelten Schichten ist. Die Basisflächen tragen aufgrund der isomorphen Substitution eine permanent negative Ladung. Die an den Schichtkanten (entspricht Kristallenden) sitzenden Sauerstoffatome sind koordinativ nicht abgesättigt. Bereits bei *pH*-Werten > 4–5 sind auch die Kanten negativ geladen [25].

Die negative Schichtladung in Montmorilloniten hat ihren Ursprung in der isomorphen Substitution in der Oktaederschicht. Durch den großen Abstand von ca. 5 Å erfahren die Zwischenschichtkationen nur eine diffuse negative Ladung. Montmorillonitoberflächen können deshalb als Polyoxoanionen betrachtet werden, deren wichtigste Eigenschaften die vorgegebene Ladungsdichte und die in erster Näherung starre, ebene Morphologie sind.

Zur experimentellen Bestimmung der Ladungsdichte muß sowohl die Oberfläche, als auch die Ladung bekannt sein. Oberflächen werden üblicherweise mit der klassischen BET-Methode mit Stickstoff als Adsorbtiv gemessen. Da die Proben vor der Messung evakuiert werden, kollabieren die Zwischenschichträume und sind für die darauffolgende N₂-Adsorption nicht mehr zugänglich. Auf der anderen Seite

erfassen alle Methoden zur Messung der Austauschkapazität (Ladung) auch die Zwischenschichtkationen. Alternative Bestimmungen der Oberfläche über die Adsorptionskapazität geeigneter Gastmoleküle sind wegen der nie auszuschließenden Quellung unzuverlässig [26]. Die spezifische Oberfläche kann aber aus den Zellparametern berechnet werden, weil die Zellgröße von Phyllosilicaten im wesentlichen durch die Größe des Sauerstoffgerüsts vorgegeben wird. Die genauen Werte für a und b werden nur wenig von der Kationenzusammensetzung beeinflusst. Für dioktaedrische Smectite gilt $a_0b_0 = 46.5 \text{ \AA}$ und für trioktaedrische $a_0b_0 = 49.0 \text{ \AA}^2$ [17]. Unter Vernachlässigung der Schichtkantenflächen errechnet sich die Oberfläche aus

$$\frac{2a_0b_0N_A}{2M},$$

wobei N_A die Avogadrozahl und M die Molmasse der Formeleinheit ist, die mit den oben diskutierten Unsicherheiten behaftet ist und bei deren Herleitung in der Regel die Kationenaustauschkapazität eingeht. Bei allen üblichen Verfahren zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität werden die Ladungen der Schichtkanten miterfaßt und die daraus berechneten Ladungsdichten sind zu hoch.

Wesentlich eleganter und physikalisch sinnvoller ist das von Lagaly und Weiss entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Schichtladung [17, 25, 27, 28].

Die Anordnung kationischer Tenside in den Zwischenschichten quellfähiger Schichtsilicate wird durch die Ladungsdichte bestimmt. Bei den n -Alkylammonium-Derivaten der niedrig geladenen Smectite nimmt der Schichtabstand mit steigender Alkylkettenlänge stufenweise zu. Die kurzketten Alkylammoniumionen liegen monomolekular flach zwischen den Silicatschichten. Mit zunehmender Kettenlänge wird die Packung immer dichter, bis schließlich eine dichte Packung erreicht wird. Noch längere Alkylammoniumionen ordnen sich in Doppelschichten an, der Schichtabstand steigt sprunghaft von 13.4–13.6 \AA auf 17.7 \AA . Die Fläche der Tenside läßt sich aus den van der Waals-Radien abschätzen [28], die maximale Ladungsdichte der monomolekularen Zwischenschicht ist damit bekannt. Bei der kritischen Kettenlänge, bei der der Übergang von der Mono- zur Doppelschicht erfolgt, kann die Ladungsdichte des Tonminerals mit der der Zwischenschicht gleichgesetzt werden. Die Ladung pro Formeleinheit (Schichtladung) läßt sich mit den Standardzellgrößen daraus berechnen.

Die meisten Montmorillonite sind jedoch intrakristallin heterogen, höher und niedriger geladene Schichten liegen in einer Art ungeordneter Wechsellagerung übereinander [29]. Dadurch beobachtet man keinen sprunghaften Anstieg des Schichtabstandes, sondern einen Übergangsbereich. Dieser Übergangsbereich läßt sich über Peakverschiebungstabellen analysieren und liefert eine wertvolle Aussage über die Ladungsverteilung im untersuchten Smectit [28].

Die im Schichtzwischenraum nahe am Kristallrand liegenden Alkylammoniumionen stehen aus der Schicht heraus. Dadurch wird die Schichtladung unterbewertet. Dieser von der Teilchengröße abhängige Effekt läßt sich unter bestimmten Annahmen korrigieren (siehe Tab. 2 in [27]).

Da bis zu 20% der Kationenaustauschkapazität auf Kationen an den Kanten entfallen [25, 27, 30], sind die aus Austauschmessungen oder aus Vollanalysen abgeleiteten Schichtladungen häufig zu hoch. Der von Laird et al. [31] aufgestellte

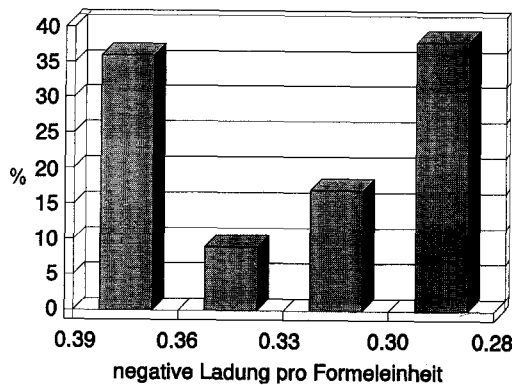


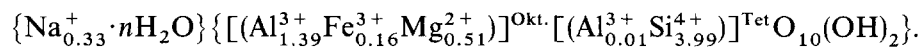
Abb. 1. Verteilung der Schichtladung

empirische Zusammenhang zur „Korrektur“ der nach Lagaly und Weiss ermittelten Schichtladungen ist physikalisch eher fragwürdig.

Ergebnisse

Die Bestimmung der Schichtladung für die Kolloidtonfraktion ($<0.2\ \mu\text{m}$) nach Lagaly und Weiss liefert eine für Montmorillonit typische höckerförmige Ladungsverteilung (Abb. 1) zwischen $\xi = 0.28$ und $\xi = 0.39$ mit einem gewichteten Mittel von $\xi = 0.33$ (ohne Teilchengrößenkorrektur).

Für den für die Adsorptionsexperimente verwendeten Montmorillonit Probe 4^o ergibt sich aus den korrigierten Analysenergebnissen unter Verwendung der mittleren Schichtladung damit folgende Strukturformel:



Die mittlere Äquivalentfläche pro zweifach geladenen Zwischenschichtkation ergibt sich zu

$$\frac{46.5}{0.33} = 140.9 \text{ \AA}^2.$$

Bei Anwendung einer Teilchengrößenkorrektur (durchschnittlicher $\varnothing 0.1\ \mu\text{m}$) [27] verringert sich diese Größe auf 132.9 \AA^2 .

Aus der Masse der wasserfreien Formeleinheit von $371.5\ \text{g mol}^{-1}$ errechnet sich nach

$$\text{CEC} = \frac{\xi}{M} \times 1000 \times 100 \frac{\text{meq}}{100\ \text{g}}$$

eine Adsorptionskapazität der Zwischenschichten von $89\ \text{meq}/100\ \text{g}$.

Die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mit der Kjeldahl-Methode liefert dagegen einen Wert von $104\ \text{mval}/100\ \text{g}$.

Charakterisierung der Wirt–Gast-Wechselwirkung

Nachdem bei der Adsorption von Komplexkationen an Smectite zumindest bei Anordnung der Zwischenschichtkationen in Doppelschichten Intersalation* be-

* Der Begriff Intersalation wird in dieser Arbeit für die Einlagerung von Kationen unter Mitnahme der Anionen in den Zwischenschichttraum von Smectiten verwendet

obachtet wird, ist es von prinzipiellem Interesse, ob nun die zur Verfügung stehende Oberfläche oder die vom Adsorbens vorgegebene Ladungsdichte der die Adsorption limitierende Faktor ist.

Die Variation der relativen Ladungsdichte zwischen Adsorbens und Adsorbat ist aber auch im Hinblick auf den Ansatz von Yamagishi [3, 6], die Unterschiede in den Grenzbelegungsdichten für Racemate und Enantiomere auf die unterschiedliche Packungsdichte der Adsorbatschicht zurückzuführen, interessant.

Es gibt prinzipiell zwei Wege, die relative Ladungsdichte über einen bestimmten Bereich zu variieren: 1. Man variiert die Ladungsdichte (Schichtladung) des Adsorbens und behält das Adsorptiv bei [9] oder man verwendet Metallkomplexe mit unterschiedlichem Flächenbedarf bei gleichem Adsorbens.

Da sich natürliche Tonminerale selbst bei größter Sorgfalt und Ausnutzung aller experimentellen Möglichkeiten, wie oben diskutiert, nur begrenzt charakterisieren lassen, schien uns der zweite Weg vernünftiger.

Als Adsorptive eignen sich Eisen(II)-Trischelate von 3,3'-Bitriazinen mit unterschiedlichen Substituenten in 5,5',6,6'-Position und damit variablem Flächenbedarf bei der Adsorption. Die Kristallstrukturen von Tris-(3,3'-Bi-1,2,4-triazin, 5,5',6,6'-tetramethyl)-eisen(II) ditetrachloroferrat(III) ($[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$) und Tris-(3,3'-Bi-1,2,4 triazin, 5,5',6,6' tetraphenyl)eisen(II) ditetrachloroferrat(III) ($[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$) sind bekannt [15], die Adsorptive damit hinreichend genau charakterisiert. Da diese Komplexsalze bei der Kristallisation spontan in die Enantiomeren spalten, sind sie zudem besonders geeignet, das Phänomen der chiralen Erkennung bei der Adsorption zu untersuchen.

Diffraktogramme

Das Diffraktogramm des $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ -Montmorillonits (Abb. 2) zeigt eine integrale Serie des Basisreflexes mit einem Schichtabstand von 19.9 Å. Die van der

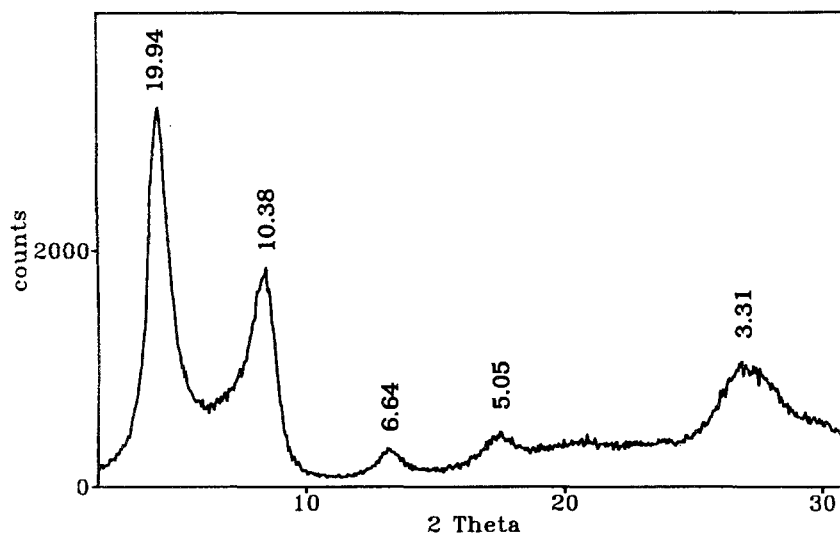


Abb. 2. Diffraktogramm, Texturpräparat $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ -Intercalat

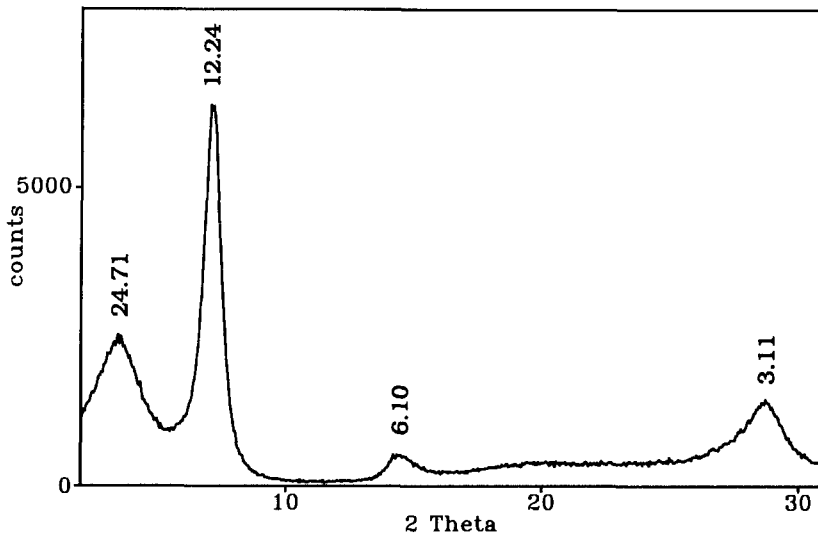


Abb. 3. Diffraktogramm, Texturpräparat $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ -Intercalat

Waals-Dicke der Silicatschicht wird im allgemeinen mit $9.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ angegeben [28]. Addiert man dazu die Dicke einer monomolekularen $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ -Schicht [15] von 10.54 \AA , ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Schichtabstand. Die Komplekationen bilden folglich auch bei großem Überschuß relativ zur Kationenaustauschkapazität nur eine monomolekulare Schicht. Die Intersalation zu Doppelschicht, wie sie für racemisches $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ [2], $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [32–34] und $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ [8, 35] und für aktives $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [5, 9, 10] beobachtet wurde, läßt sich für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ aufgrund des Diffraktogramms ausschließen.

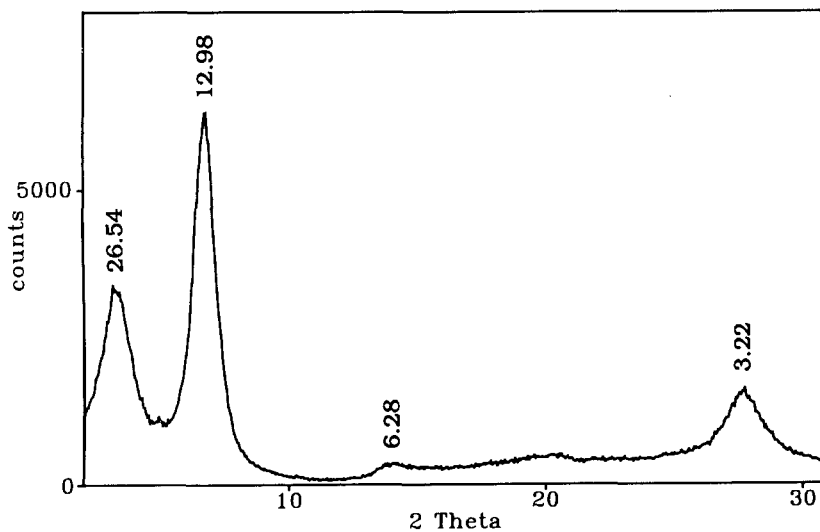


Abb. 4. Diffraktogramm, Texturpräparat $[\text{Fe}(\text{MBDT})_3]^{2+}$ -Intercalat

Das Beugungsmuster des $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ -Intercalats (Abb. 3) ist nicht mehr integral, was als Indiz für eine Wechsellagerung gedeutet werden kann. Der Schichtabstand von 24.7 Å ist, wie erwartet, etwas größer als die Summe der Dicke der Silicatschicht und der halben Länge der *c*-Achse in $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ [15].

Der für die $[\text{Fe}(\text{MBDT})_3]^{2+}$ -Einlagerungsverbindung gemessene Schichtabstand (Abb. 4) ist mit 26.5 Å um 1.8 Å höher als beim $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ -Montmorillonit und spiegelt den zusätzlichen Raumbedarf der Methoxygruppen wieder. Das Beugungsmuster ist ebenfalls nicht integral.

Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisothermen für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ (Abb. 5) und $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ (Abb. 6) sind vom Langmuir-Typ, d.h. sie laufen asymptotisch in einen Sättigungswert für die Monoschichtadsorption (Γ_∞). Γ_∞ läßt sich aus dem Verlauf der Isothermen für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ zu 0.8–0.9 mval g⁻¹ und für $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ zu 0.4–0.5 mval g⁻¹ abschätzen.

EDX-Analysen der beiden Intercalate mit der höchsten Belegungsdichte ergaben nur vernachlässigbare Chlorgehalte in der Größenordnung des Fehlers. Eine Intersalation der Anionen in die Zwischenschichten kann ausgeschlossen werden.

Der steile Anstieg der Adsorptionsisothermen bis zur halben Grenzbelegung deutet auf starke kooperative Effekte hin und unterstreicht die Bedeutung der lateralen Wechselwirkungen in der Adsorptionsschicht.

Für die aktiven Komplexe wurden die gleichen Adsorptionskapazitäten gemessen wie für die racemischen.

Die Adsorptionsisotherme für $[\text{Fe}(\text{MBDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ (MBDT = 3,3'-Bi-1,2,4-triazin, 5,5',6,6'-tetraparamethoxyphenyl) ist vom BET-Typ (Abb. 7), d.h. es findet Adsorption über die Monoschicht hinaus statt. Nachdem im Diffraktogramm nur ein der Monoschicht entsprechender Schichtabstand beobachtet wird, müssen diese zusätzlichen Adsorbatmoleküle an die externen Oberflächen gebunden sein. Die mit EDX-Analysen ermittelten Chlorgehalte von 1.5 Gew.% sind signifikant und lassen den Aufbau festkörperähnlicher Strukturen mit der Montmorillonitoberfläche als eine Art „Kristallisationskeim“ vermuten. Auch dies ist ein Hinweis auf die starken Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der Adsorptionsschicht.

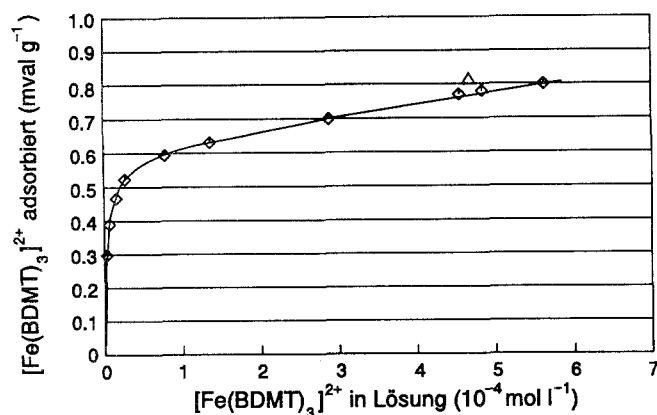


Abb. 5. Adsorptionsisotherme für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ an Probe 4° in Acetonitril, ◇ = Racemat; △ = Enantiomer

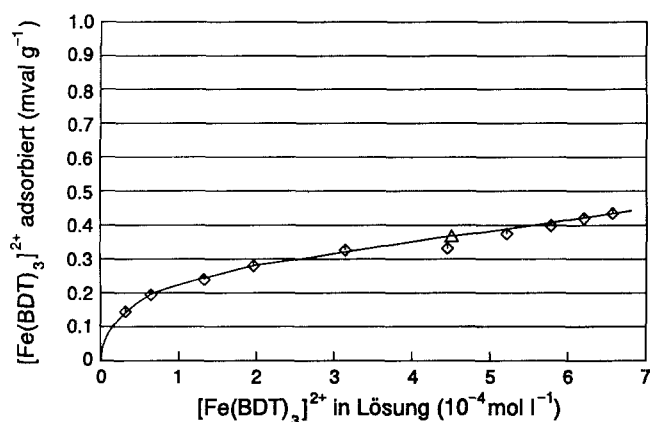


Abb. 6. Adsorptionsisotherme für $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ an Probe 4° in Acetonitril, \diamond = Racemat; Δ = Enantiomer

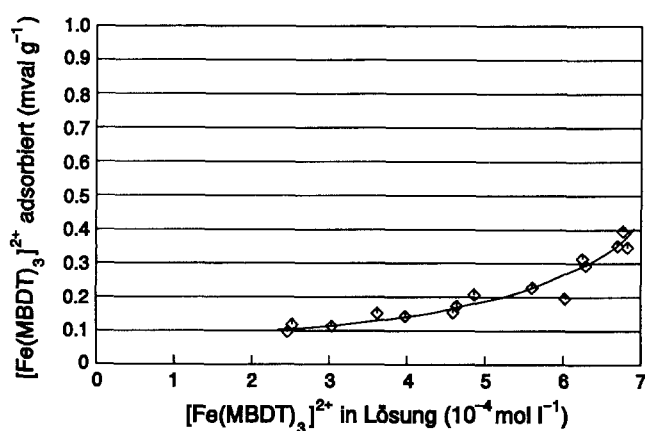


Abb. 7. Adsorptionsisotherme für $[\text{Fe}(\text{MBDT})_3]^{2+}$ an Probe 4° in Acetonitril

Diskussion

Die Tatsache, daß bei Adsorptiven, die zu spontaner Racemattrennung neigen und/oder für die die Adsorption in Doppelschichten energetisch nicht realisierbar ist, die Adsorptionskapazitäten für das Racemat und die Enantiomeren gleich sind, unterstützt den Ansatz, die beobachteten Phänomene von chiraler Erkennung bei der Adsorption von dissymmetrischen Trischelat-Metallkomplexen einzig auf die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten zurückzuführen.

Aus der Schichtladungsbestimmung nach Lagaly und Weiss ergibt sich für den verwendeten Montmorillonit eine mittlere Äquivalentfläche von 132.9 \AA^2 pro zweifach geladenem Kation.

Der sich aus der Kristallstruktur ergebende Platzbedarf pro Komplekation für die zweidimensionale Packung beträgt für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ 96.2 \AA^2 und für $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ 163.3 \AA^2 [15].

Die maximal erreichbare Ladungsdichte wäre für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ -Schichten wesentlich höher als die mittlere Ladungsdichte des verwendeten Montmorillonits. Obwohl die Oberfläche also nicht der die Adsorption limitierende Faktor sein kann, wird trotzdem nur eine Adsorption bis zur ungefähren Adsorptionskapazität der Zwischenschichten (0.89 mval g^{-1}) beobachtet, und nicht bis zur Kationenaustauschkapazität (1.04 mval g^{-1}).

Die in der Literatur beschriebenen Adsorptionsisothermen von Trisbipyridyl- und Trisphenanthrolin-Komplexen gehen jedoch immer mindestens bis zu einer Grenzbelegungsdichte in Höhe der Kationenaustauschkapazität, was nur durch die energetisch ungünstige Adsorption an die Kristallkanten oder Intersalation, unter Beibehaltung der ursprünglichen Kationen an den Kanten, zu bewerkstelligen ist. Folgende Ursachen kommen prinzipiell für die im Vergleich dazu niedrigere Grenzbelegungsdichte bei $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ in Frage:

- Die Geometrie des Komplexkations wird durch die Adsorption soweit gestört, daß der aus der Kristallstruktur abgeschätzte Platzbedarf zu klein ist.
- Die Adsorption der größeren Komplexkationen bleibt auf die Basisflächen beschränkt, an den Kanten verbleiben die ursprünglichen Gegenionen oder Hydrolyseprodukte der Komplexanionen.
- Da die Bildung natürlicher Tonminerale eher kinetisch, denn thermodynamisch kontrolliert ist, liegt wahrscheinlich keine homogene Adsorptionsoberfläche vor. Die Ladungsdichte variiert nicht nur von Schicht zu Schicht, sondern vermutlich auch innerhalb einer Schicht. Neben IR-spektroskopischen Hinweisen [36] deutet sich eine inhomogene Ladungsverteilung in den Silicatschichten vor allem in der Spezifität katalytischer Eigenschaften an [29, 37]. Aus der Ladungsinhomogenität resultieren bezüglich der Adsorption aktivierte Zentren und die lokale Ladungsdichte des Adsorbens ist stellenweise höher als die in dichter Packung erreichbare Ladungsdichte des Komplexkations.
- Der Energieaufwand, der mit der Aufweitung der am höchsten geladenen Schichten verbunden ist, ist zu hoch. Dadurch stehen nicht mehr alle inneren Oberflächen zur Adsorption zur Verfügung.

Alle diese Punkte lassen sich jedoch experimentell nur schlecht verifizieren. Spiccia et al. beobachteten bei der Intercalation von Chrom(III)-Oligomeren in Montmorillonit mit einer Kationenaustauschkapazität von 1.01 mval/g ebenfalls nur einen Austausch von 0.78 mmol der Zwischenschichtkationen [40]. Die 23% nicht austauschbarer Na^+ -Ionen vermuten sie fest gebunden in den hexagonalen Lücken der Tetraederschicht.

Die maximale, bei dichter Packung, erreichbare Ladungsdichte für eine zweidimensionale Packung von $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ ist niedriger als die ermittelte mittlere Ladungsdichte des Adsorbens. In diesem Fall wird erwartet, daß die Grenzbelegungsdichte durch die zur Verfügung stehende Oberfläche limitiert wird. D.h. nicht mehr die gesamte Kationenaustauschkapazität der Zwischenschichten (0.89 mval g^{-1}) kann durch den Komplex abgesättigt werden. Aus dem Verhältnis der Äquivalentflächen pro zweifachgeladenem Kation $[(132.9/163.3) = 0.81]$ würde man eine maximale Grenzbelegungsdichte von $0.81 \times 0.89 = 0.72 \text{ mval g}^{-1}$ erwarten, ein Wert, der wieder signifikant über dem tatsächlich beobachteten liegt.

Aufgrund der nicht mehr integralen Diffraktogramme kann für die Intercalate von $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ - und $[\text{Fe}(\text{MBDT})_3]^{2+}$ eine Segregation von Na^+ -Zwischenschichten und Komplexkationen-Zwischenschichten in statistischer Wechsellagerung angenommen werden. Welche Auswirkungen die oben angesprochenen Ladungsinhomogenitäten und die in TEM-Aufnahmen von Smectiten an den Kristallrändern fast immer zu beobachtende Verkippung der Silicatschichten weg von der parallelen

Anordnung [38] auf die zu erwartenden Diffraktogramme hätte, wurde jedoch leider bisher noch nicht durchgerechnet.

Der Rückzug auf homogene und besser kristalline synthetische Materialien und die Computersimulation [39] von Intercalationsverbindungen scheinen vielversprechende Lösungsansätze, um die beschriebenen Schwierigkeiten zu überwinden und ein besseres Verständnis der Struktur von Einlagerungsverbindungen und des Mechanismus der chiralen Erkennung zu entwickeln.

Literatur

- [1] 2. Mitt.: Breu J., Range K.-J. (1993) *Monatsh. Chem.* **125**: 141
- [2] Yamagishi A. (1981) *J. Am. Chem. Soc.* **103**: 4640
- [3] Yamagishi A. (1987) *J. Coord. Chem.* **16**: 131
- [4] Kamat P. V., Gopidas K. R., Mukherjee T., Joshi V., Kotkar D., Pathak V. S., Ghosh P. K. (1991) *J. Phys. Chem.* **95**: 10009
- [5] Villemure G. (1991) *Clays Clay Min.* **39(6)**: 580
- [6] Nakamura Y., Yamagishi A., Iwamoto T., Koga M. (1988) *Clays Clay Min.* **36(6)**: 530
- [7] Joshi V., Kotkar D., Ghosh P. K. (1990) *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **102(3)**: 203
- [8] Yamagishi A. (1985) *Inorg. Chem.* **24**: 1689
- [9] Villemure G. (1990) *Clays Clay Min.* **38(6)**: 622
- [10] Villemure G., Bard A. J. (1990) *J. Electroanal. Chem.* **283**: 403
- [11] Slade P. G., Stone P. A. (1983) *Clays Clay Min.* **31(3)**: 200
- [12] Slade P. G., Stone P. A. (1984) *Clays Clay Min.* **32(3)**: 223
- [13] Slade P. G., Dean C., Schultz P. K., Self P. G. (1987) *Clays Clay Min.* **35(3)**: 177
- [14] Slade P. G., Schultz P. K., Tiekink E. R. T. (1989) *Clays Clay Min.* **37(1)**: 81
- [15] 1. Mitt.: Breu J., Range K.-J., Herdtweck E. (1993) *Monatsh. Chem.* **125**: 119
- [16] Die Aufbereitung und Charakterisierung des für die Adsorptionsexperimente verwendeten Montmorillonits wurde von M. Hofer im Rahmen einer Diplomarbeit (1986) am Institut für Angewandte Mineralogie und Geochemie der TU München durchgeführt
- [17] Lagaly G., Weiss A. (1971) *Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde* **130(1)**: 9
- [18] Köster H. M. (1979) *Die chemische Silikatanalyse. Spektralphotometrische, komplexometrische und flammenspektrometrische Analysenmethoden.* Springer, Berlin–Heidelberg–New York
- [19] Hashimoto I., Jackson M. C. (1960) *Clays Clay Min.* **7**: 102
- [20] Roth C. B., Jackson M., Syers J. K. (1969) *Clays Clay Min.* **17**: 253
- [21] Milder S. J., Gold J. S., Kliger D. S. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **108**: 8295
- [22] Basolo F., Pearson R. G. (1973) *Mechanismen in der anorganischen Chemie.* Thieme, Stuttgart, Wiley, Frankfurt
- [23] Jaynes W. F., Bigham J. M. (1981) *Clays Clay Min.* **35**: 440
- [24] Stucki J. W. (1988) *NATO ASI Ser.* **C217**: 625
- [25] Lagaly G. (1981) *Clay Min.* **16**: 1
- [26] Mott C. J. B. (1988) *Catal. Today* **2**: 199
- [27] Lagaly G. (1991) In: Tributh H., Lagaly G. (eds.) *Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen.* Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e.V., Giessen, S. 86
- [28] Lagaly G., Weiss A. (1971) *Kolloid-Z. und Z. Polym.* **243**: 48
- [29] Lagaly G., Weiss A. (1975) In: Bailey S. W. (ed.) *Proceedings of the International Clay Conference 1975.* Applied Publ. Wilmette, S. 157
- [30] Vogt K., Köster H. M. (1978) *Clay Min.* **13**: 25
- [31] Laird D. A., Scott A. D., Feuton T. E. (1989) *Clays Clay Min.* **37(1)**: 41
- [32] Berkheiser V. E., Mortland M. M. (1977) *Clays Clay Min.* **25**: 105
- [33] Traynor F. S. E. M. F., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. (1978) *Clays Clay Min.* **26(5)**: 318

- [34] Loeppert R. H., Mortland M. M., Pinnavaia T. J. (1979) *Clays Clay Min.* **27(3)**: 201
- [35] Taniguchi M., Yamagishi A., Iwamoto T. (1991) *Inorg. Chem.* **30**: 2462
- [36] Decarreau A., Grauby O., Petit S. (1992) *Appl. Clay Sci.* **7**: 147
- [37] Weiss A. (1981) *Angew. Chem.* **93**: 843
- [38] Vali H., Köster H. M. (1986) *Clay Min.* **21(5)**: 827
- [39] Gale J. D., Cheetham A. K., Jackson R. A., Catlow R. A., Thomas J. M. (1990) *Adv. Mater.* **2(10)**: 487
- [40] Drljaca A., Anderson J. R., Spiccia L., Turney T. W. (1992) *Inorg. Chem.* **31**: 4894

Eingegangen 5. Juli 1993. Angenommen 14. Juli 1993