

Tabelle 1 1-Thioacyl-3-aryl-selenoharnstoffe  $R_1-C(=S)-NH-C(=Se)-NH-R_2$  und ihre Metallchelate ( $NiL_2$ ,  $CoL_3$ ,  $CuL$ ,  $ZnL_2$ )

$R_1$	$R_2$	M	Schmp./°C	Farbe	Analyse ber.	N/% gef.
$CH_3$	$C_6H_5$	—	136–139	ocker	10,89	11,71
$CH_3$	$C_6H_5$	Ni	141–143	braun	9,81	10,28
$CH_3$	p-MeO- $C_6H_4$	—	138–141	hellbraun	9,75	9,76
$CH_3$	p-MeO- $C_6H_4$	Ni	160–162	dunkelbraun	8,88	7,91
$C_6H_5$	$C_6H_5$	Ni	108–110	braun	8,66	9,50
$C_6H_5$	p-Me- $C_6H_4$	Ni	121–123	braun	7,75	8,04
$C_6H_5$	p-MeO- $C_6H_4$	—	155–157	hellbraun	8,02	8,03
$C_6H_5$	p-MeO- $C_6H_4$	Ni	177–180	dunkelbraun	7,42	7,41
$C_6H_5$	p-MeO- $C_6H_4$	Co	174–176	dunkelbraun	Se 20,91 7,61	20,20 6,24
$C_6H_5$	p-MeO- $C_6H_4$	Cu	124–126	braun	Se 21,46 6,80	21,07 6,87
$C_6H_5$	p-MeO- $C_6H_4$	Zn	164–167	ocker	7,35	7,37

Tabelle 2 ESCA-Daten in eV von 1-Thioacylselenoharnstoffen ( $R_1-C(=S)-NH-C(=Se)-NH-R_2$ ) und 2-Selenobenzoylthioacetanilid ( $C_6H_5-C(=Se)-CH_2-C(=S)-NH-C_6H_5$ ) sowie ihren Metallkomplexen

1-Thioacyl-selenoharnstoffe N1s			S 2p/ Se 3p	Se 3d
$R_1$	$R_2$	M		
$CH_3$	$C_6H_5$	—	400,5	56,5
$CH_3$	$C_6H_5$	Ni	400,8 399,2	55,9
$C_6H_5$	$C_6H_5$	Ni	400,7 399,5	56,6
2-Selenobenzoylthioacetanilid*)				
—			400,7	56,7
Ni			400,0	55,2

\*) M nI Co 780,1 Ni 854,3 Cu 933,0

Als strukturanaloge Verbindung wurde 2-Selenobenzoylthioacetanilid (2) durch Anlagerung von Selenoharnstoff an das aus Phenylacetylen und Phenylisothiocyanat leicht zugängliche Phenylpropionsäurethioacetanilid [2] dargestellt. Dabei fällt in Gegenwart von p-Toluen-sulfonsäure das als Vorratsform geeignete Isoselenuroniumsulfonat an, aus dem der freie Ligand und seine Metallkomplexe durch Alkalisplaltung leicht zu erhalten sind.

Die Ergebnisse durchgeführter ESCA-Untersuchungen sind in Tab. 2 wiedergegeben. Bei den Metallchelaten von 1 wird als Ergebnis der Deprotonierung am N-Atom eine Aufspaltung des N-1s-Signals beobachtet. Da sich S-2p- und Se-3p-Signale überlagern, sind über die Art der Bindung nur schwer Aussagen zu erhalten. Der bei Schwermetallchelaten substituierter N-Acylselenoharnstoffe infolge dativer Bindung zwischen Selen- und Zentralatom im Komplex beobachteten positiven Verschiebung des Se-3p-Wertes [3] steht in den vorliegenden Fällen eine negative Verschiebung der Se-3d- und S-2p/Se-3p-Signalen gegenüber. Bei 2 deutet der gegenüber 1 noch erhöhte S-2p/Se-3p-Wert auf die Ausbildung eines Protonenchelates hin. Das kann als Erklärung für die Abnahme der Elektronenbindungsenergien an den Ligandatomen in den Komplexen gegenüber den Werten in den nichtkoordinierten Molekülen dienen.

Die erhaltenen S-2p/Se-3p- und M-nI-Werte stimmen mit Daten für Chelate von N-Acylthioharnstoffen und -selenoharnstoffen [3] gut überein. Aussagen über die relative Verschiebung dieser Signale und damit über die Elektronendichteverteilung zwischen Metall und Se- bzw. S-Ligandatomen ergeben sich nicht.

#### Experimentelles

**1-Thioacyl-3-aryl-selenoharnstoffe:** 0,01 mol des Thioamides und 0,01 mol gepulvertes KOH werden in 20 ml Acetonitril suspendiert und dazu unter Rühren 0,01 mol Arylisoselenocyanat [4] gegeben. Nach 8 min Rühren gibt man 50 ml Wasser zu und säuert unter Kühlung mit  $HCl_V$  an. Das entstehende braune Öl wird mit 30 ml Chloroform extrahiert und nach dem Trocknen durch Zugabe von Ether der Ligand ausgefällt. Zur Darstellung der Metallchelate wird die wie oben erhaltene Reaktionslösung mit 10%iger wässriger Metallchloridlösung bzw. einer Lösung von Metallnaphthenat

oder -octoat in 20 ml Petrolether versetzt. Man extrahiert mit 30 ml Chloroform und fällt die Metallchelate durch Zugabe von 100 ml Ether aus.

**2-Selenobenzoylthioacetanilid:** Eine Mischung von 2,37 g (0,01 mol) Phenylpropionsäurethioacetanilid [2] und 1,23 g (0,01 mol) Selenoharnstoff löst man bei leichtem Erwärmen unter Zugabe von 1,72 g (0,01 mol) p-Toluen-sulfonsäure in 20 ml Ethanol. Nach Stehen über Nacht haben sich gelbe Kristalle von 1-Phenyl-2(phenylthiocarbonyl)-vinyl-isoselenuronium-p-toluensulfonat (Schmp. 185–187°C) gebildet. 2 g des Isoselenuroniumsulfates trägt man in 80 ml 0,1 M NaOH ein. Nach Filtration eines unlöslichen Rückstandes wird der Ligand unter Kühlung mit 5 M Essigsäure ausgefällt.

Gelbe Kristalle; Schmp. 110–112°C; ber.: C 56,80; H 3,88; N 4,42; gef.: C 56,22; H 3,56; N 4,38.

Zur Darstellung von Metallchelaten setzt man der Reaktionslösung äquivalente Mengen an Metallacetat zu. Die ausgefallenen Komplexe werden aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Nickelchelate: braun, Schmp. 170–171°C; ber.: C 52,10; H 4,30; N 4,05; gef.: C 51,92; H 3,95; N 4,20.

Kupferchelate: braun, Schmp. 155°C; Cobaltchelate: schwarzbraun, Schmp. 127–128°C.

#### Literatur

- [1] Hartmann, H.; Uhlemann, E.; Hübner, W.; Ludwig, E.; Beyer, L.; Walter, M.; Hoyer, E.: Z. Chem. 21 (1981) 271
- [2] Worall, D. E.: J. Amer. chem. Soc. 39 (1917) 697
- [3] Salym, D. V.; Žumadilov, E. K.; Nefedov, V. I.; Scheibe, R.; Leonhardt, G.; Beyer, L.; Hoyer, E.: Z. anorg. allg. Chem. 432 (1977) 275
- [4] Ugi, I.; Meyer, R.: Chem. Ber. 93 (1960) 245

Erhard Uhlemann, Eberhard Ludwig, Wolfgang Hübner, Pädagogische Hochschule „Karl Liebknecht“ Potsdam, Sektion Chemie/Biologie, und

Rüdiger Szargan, Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie

eingegangen am 5. Oktober 1972

ZCM 7451

#### Zur Temperaturabhängigkeit der Silicatanionenverteilung in wässrigen Tetraalkylammonium-silicatlösungen

In früheren Arbeiten [1]–[3] wurde gezeigt, daß konzentrierte Tetraalkylammonium(TAA)-silicatlösungen bevorzugt käfigartige Doppelringsilicatanionen (DR) enthalten. So wurden in gesättigten Tetramethylammonium(TMA)-silicatlösungen mit molaren TMA/Si-Verhältnissen von 0,6 bis 20 Doppelvierringsilicatanionen (DVR)  $Si_4O_{15}^{6-}$  [2], in konzentrierten Tetraethylammonium(TEA)-silicatlösungen mit TEA/Si-Verhältnissen von 1 bis 2,8 dagegen Doppeldreiringssilicatanionen (DDR)  $Si_3O_{15}^{6-}$  [1] als Hauptkomponente nachgewiesen. Daneben werden je nach  $SiO_2$ -Konzentration und TAA/Si-Verhältnis geringere Mengen (0,5–3%) an Mono-

Tabelle  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Konzentrationsverteilung der Baugruppen bzw. Silicatanionentypen in Tetraalkylammonium- bzw. Na-Silicatlösungen (Angaben in % der gesamten im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nachgewiesenen  $\text{SiO}_2$ -Menge)

Baugruppe bzw. Anionentyp <sup>a)</sup>	0,5-M-TMA <sub>1</sub> Si <sup>b)</sup>		1,25-M-TMA <sub>1</sub> Si		1,68-M-TEA <sub>2</sub> Si		1,5-M-Na <sub>1</sub> Si	
	10°C	24°C	24°C	50°C	24°C	67°C	6°C	50°C
Q <sup>0</sup>	7	17	4	21	—	—	4	6
Q <sup>1</sup>	23	19	4	16	—	10	11	16
Q <sup>2</sup> <sub>cy-3</sub>	13	9	3	5	5	10	5	8
Q <sup>2</sup>	13	32	6	34	4	10	50	44
Q <sup>3</sup>	7	15	—	8	4	5	30 <sup>c)</sup>	26 <sup>c)</sup>
DR	37 <sup>d)</sup>	8 <sup>d)</sup>	83 <sup>d)</sup>	16 <sup>d)</sup>	87 <sup>e)</sup>	65 <sup>e)</sup>		

a) Bedeutung der Symbole siehe Text, b) Lösung 0,5 molar an  $\text{SiO}_2$ , molares TMA/Si-Verhältnis = 1, c) Summe aller Q<sup>3</sup>, einschließlich Doppelringanionen, d) Doppelvierring-silicatanion, e) Doppeldreiring-silicatanion

Di-, Tri-, Cyclotri-, Cyclo tetra- und weiteren cyclischen und polycyclischen Silicatanionen beobachtet. Die bevorzugte Bildung der DR-Silicatanionen wurde auf clathratähnliche Wasserstrukturen mit definierten Hohlräumen zurückgeführt, die nicht nur in den kristallinen Produkten, sondern unter dem Einfluß der TAA-Kationen bereits in der Lösung auftreten. Dabei wurde angenommen, daß in derartigen Hohlräumen, deren Größe von der Art des vorliegenden Alkylrests im TAA-Kation abhängig ist, DR-Silicatanionen geeigneter Struktur als „Gastmoleküle“ aufgenommen und damit stabilisiert werden [1], [2]. In vergleichbaren Alkalisilicatlösungen, in denen keine derartigen Wasserstrukturen ausgebildet werden, wurden DR-Silicatanionen nur in sehr geringen Gleichgewichtskonzentrationen neben zahlreichen anderen Silicatanionentypen nachgewiesen [2]–[4].

Ein wichtiges Kriterium für die Existenz von clathratähnlichen Wasserstrukturen in Lösung ist ihr rascher Abbau bei höherer Temperatur bzw. ihre Stabilisierung bei Temperaturniedrigung [5]. Für die TAA-Silicatlösungen sollte sich danach mit steigender Temperatur eine Abnahme des Gehaltes an DR-Silicatanionen zugunsten niederkondensierter Anionentypen ergeben. Zur Prüfung dieser Frage haben wir die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von drei ausgewählten TAA-Silicatlösungen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und aus den Intensitäten (Signalflächen) der für die einzelnen Silicatanionen bzw. Baugruppen charakteristischen Signale [1], [2] die relative Konzentrationsverteilung von Monosilicat (Q<sup>0</sup>), Disilicat und Endgruppen von Polysilicat (Q<sup>1</sup>), Mittelgruppen in Cyclotrisilicat (Q<sup>2</sup><sub>cy-3</sub>), Mittelgruppen in cyclischen und Polysilicaten (Q<sup>2</sup>), Doppelvierringsilicat in TMA-Silicatlösungen bzw. Doppeldreiringsilicat in TEA-Silicatlösungen (DR), sowie Verzweigungsgruppen, die nicht Bestandteil der DR-Anionen sind (Q<sup>3</sup>) bestimmt. Dabei wurde die Gesamtintensität aller Signale eines Spektrums gleich 100 gesetzt und aus den Einzelintensitäten der prozentuale Gehalt der vorhandenen Anionentypen bzw. Baugruppen berechnet. Die Ergebnisse, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, zeigen deutlich, daß sowohl im Falle der TMA-, als auch der TEA-Silicatlösungen mit steigender Temperatur ein merklicher Abbau der DR-Strukturen erfolgt, während sich die Konzentrationsverteilung der verschiedenen Anionentypen in einer zum Vergleich untersuchten Na-Silicatlösung nur unwesentlich ändert. Die beobachtete temperaturabhängige Änderung der Silicatanionenverteilung ist in allen Fällen voll reversibel. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen bestätigen damit die in den TAA-Silicatlösungen angenommenen clathratähnlichen Wasserstrukturen.

Analoge Abhängigkeiten der Silicatanionenverteilung von der Temperatur wurden qualitativ in einer 1-M-TMA<sub>1</sub>Si-Lösung bereits von Harris und Knight [3] festgestellt, dagegen wurden von den Autoren für eine 2-M-TMA<sub>1</sub>Si-Lösung im Temperaturbereich von -5 bis +34°C nur geringe Änderungen in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren beobachtet. Eine 2-M-TMA<sub>1</sub>Si-Lösung ist bei Raumtemperatur jedoch bereits übersättigt, so daß durch die hohe TMA-Konzentration die DVR-Silicatanionen stark stabilisiert werden und die angewandte Temperatur von +34°C noch nicht ausreicht, ihre Struktur zu brechen. Der Einfluß der TMA-Konzentration auf die Stabilisierung der DVR-Silicatanionen wird durch die 0,5-M-TMA<sub>1</sub>Si-Lösung bestätigt, in der erst bei Abkühlung auf 10°C DVR-Anionen als stärkste Komponente auftreten (s. Tab. 1).

## Literatur

- [1] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G.; Ebert, R.; Lippmaa, E.; Alla, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15
- [2] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G.; Vargha, A.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck
- [3] Harris, R. K.; Knight, C. T. G.: J. molecular Structure **78** (1982) 273
- [4] Engelhardt, G.; Zeigan, D.; Jancke, H.; Hoebbel, D.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 17
- [5] Symons, M. C. R.: Accounts chem. Res. **14** (1981) 179

Günter Engelhardt, Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof, und

Dagobert Hoebbel, Zentralinstitut für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin-Adlershof

eingegangen am 20. September 1982

ZCM 7447

## Charakterisierung einiger Braunkohlen der DDR mit Hilfe der hochauflösenden magnetischen Protonenresonanzspektroskopie in Festkörpern

Die zunehmende energetische und stoffwirtschaftliche Nutzung unserer einheimischen Braunkohlen erfordert vertiefte Kenntnisse ihrer chemischen Struktur. Neben chemischen Analysemethoden und der IR-Spektroskopie hat die NMR-Spektroskopie in den letzten zwei Jahrzehnten für die statistische Strukturgruppenanalyse von Kohlen eine erhebliche Bedeutung erlangt.  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen zur Bestimmung chemischer Verschiebungen, die Informationen über unterschiedliche Protonengruppen ermöglichen, waren bisher jedoch auf gelöste Kohleanteile beschränkt (siehe z.B. [1], [2]).

Mit Hilfe der hochauflösenden  $^1\text{H}$ -NMR in Festkörpern in der Kombination aus Vielimpulszyklus BR-24 und schneller Probenrotation unter magischem Winkel (MAS) gelang es Ryan et al. [3] bei einer Protonenresonanzfrequenz von 54 MHz andeutungsweise aromatische und aliphatische Protonenanteile in Steinkohlen zu unterscheiden. Detailliertere Aussagen bezüglich des überwiegend aromatischen Charakters als auch hinsichtlich der Unterscheidung der verbleibenden aliphatischen Anteile in einigen Kokslen konnten in unserem Labor mit der Kombination BR-24/MAS bei der Protonenresonanzfrequenz von 270 MHz erhalten werden [4]. Hier wird die gleiche Methode wie in [4] erstmalig zur Untersuchung von Kohlen eingesetzt.

Braunkohlen sechs unterschiedlicher Standorte wurden in wasserfreiem (wf) und zusätzlich auch entmineralisiertem Zustand (waf) vermessen.

Weiterhin sind zum Zweck der Bestimmung der phenolischen OH-Gruppen und der COOH-Gruppen die Mehrzahl der Proben in ihrer acetylierten und methylierten Form untersucht worden. Einzelheiten der NMR-Experimente sind in [5], [6] und [4] angegeben.

Ausgewählte Spektren einiger westelbischer Kohlen (waf) zeigt Bild 1 (a, b, c). Im Bild 1d ist das Spektrum einer ostelbischen Kohle (waf) wiedergegeben.