

NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Kieselsäurelösungen

D. HOEBBEL*, I. PITSCH, H. JANCKE und B. COSTISELLA

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Zentralinstitut für Physikalische Chemie und Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht. ^{29}Si - und ^{14}N -NMR-Untersuchungen der Reaktion von Aminopropyltriethoxysilan (APTS) und Kieselsäure (KS) in sauren wäßrigen Lösungen (Molverhältnis APTS/KS = 1:1, $C_{\text{SiO}_2} = 0,45 \text{ M}$; pH = 2,3) zeigen, daß durch APTS die Kondensationsreaktionen der KS stark verlangsamt werden. Als Ursachen werden partielle Kokondensationsreaktionen des APTS mit der KS und das Vorliegen von $-\text{NH}_3^+ \dots \text{OSi}\equiv$ Bindungen diskutiert. Durch die Dominanz von $-\text{NH}_3^+$ gegenüber $-\text{NH}_2$ -Gruppen bis pH 10,1 liegen auch in neutralen und schwach basischen APTS/KS-Lösungen kondensationsbeständige Kieselsäuren bzw. Silicatanionen vor. Durch Konzentrieren der APTS/KS-Lösungen sind kieselsäurereiche, wasserlösliche Feststoffe darstellbar.

N.M.R. Spectroscopic Investigation on the Reaction of 3-Aminopropyltriethoxysilane with Silicic Acid Solutions

Abstract. ^{29}Si and ^{14}N NMR spectroscopic investigations on the reaction of aminopropyltriethoxysilane (APTS) and Silicic acid (KS) in an acidic water solution (molar ratio APTS/KS = 1:1; $C_{\text{SiO}_2} = 0.45 \text{ M}$; pH = 2.3) showed a strongly retarded condensation reaction of silicic acids. As motive cocondensation reactions of APTS with KS and the existence of $-\text{NH}_3^+ \dots \text{OSi}\equiv$ bonds are discussed. Due to the domination of $-\text{NH}_3^+$ against $-\text{NH}_2$ groups up to pH 10.1 there exist also in neutral and alkaline APTS/KS solutions silicic acids and silicate anions, resp., stable against condensation. By concentration of APTS/KS solutions water soluble solids rich in silicic acid can be prepared.

Das Aminopropyltriethoxysilan $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (APTS)¹⁾ spielt eine wichtige Rolle bei der Modifizierung von Kieselgelen für chromatographische Anwendungen und als Haftvermittler für Metalle, Silicatgläser und oxidische Materialien [1, 2]. In einer Reihe von Arbeiten [2–4] wurden die Reaktionen des APTS mit Kieselgeloberflächen eingehend untersucht. Über die Reaktionen des APTS mit wäßrigen Kieselsäurelösungen ist vergleichsweise wenig bekannt. Aus früheren Arbeiten [1] ist zu entnehmen, daß Aminotrialkoxysilane die Gelbildung von Silicat- und Kieselsäurelösungen verzögern.

¹⁾ Mit der Abkürzung APTS werden im folgenden auch die Ammoniumform der Verbindung sowie die Hydrolyse- und Kondensationsprodukte des 3-Aminopropyltriethoxysilans bezeichnet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mit Hilfe der ^{29}Si - und ^{14}N -NMR-Spektroskopie die Reaktionen des APTS mit Kieselsäurelösungen näher zu untersuchen, um Ursachen für die erhöhte Stabilität derartiger Lösungen zu ermitteln. Da das APTS basisch reagiert, wurde es stets vor der Zugabe zur Kieselsäurelösung angesäuert. Zur Charakterisierung des molekularen Zustandes der sauren wäßrigen APTS-Lösungen werden im folgenden zunächst die Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-Untersuchung dieser Lösungen beschrieben und anschließend auf die Mischungen saurer APTS-Lösungen mit Kieselsäurelösungen eingegangen.

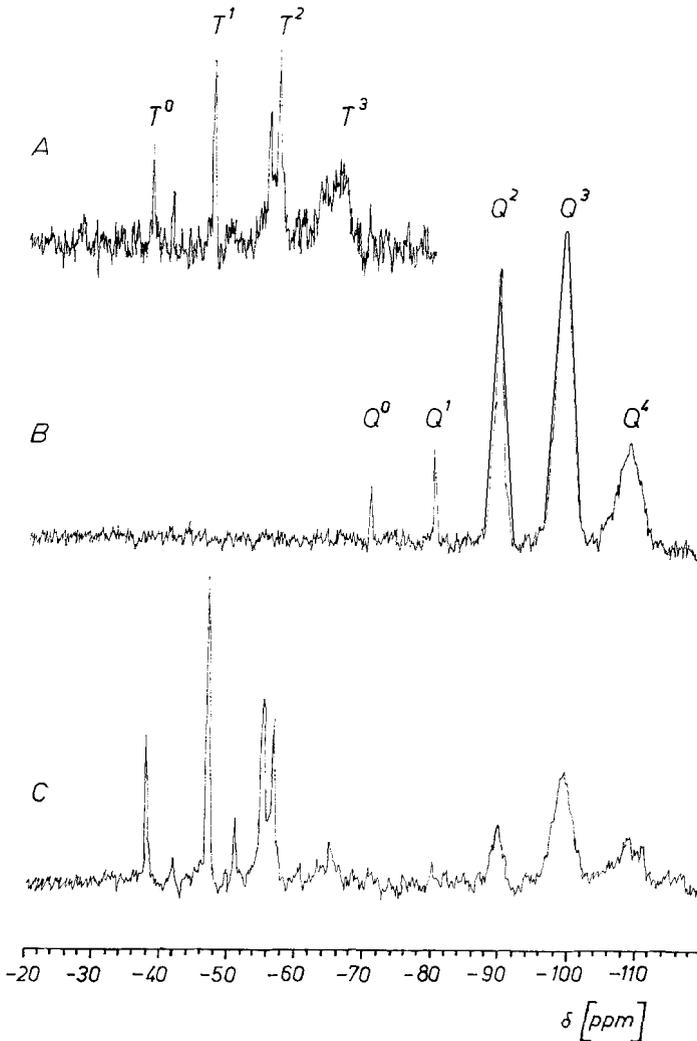


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektren: A. saure APTS-Lösung Nr. 1, B. Kieselsäurelösung Nr. 3, C. saure APTS/KS-Lösung Nr. 4 (s. Tab. 1)

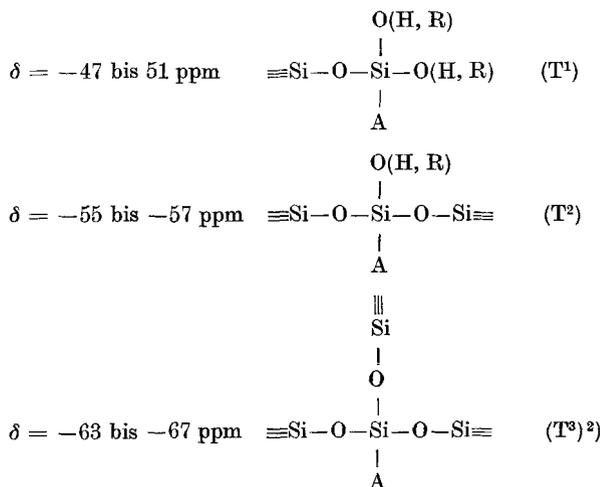
1. Reaktionen des APTS in saurem Medium

Beim Ansäuern des APTS mit 1 M HCl auf pH 2,3 wird eine klare ca. 0,45 M APTS-Lösung erhalten, die auch nach Monaten keine Gelbildung oder Ausflockung aufweist. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum einer 2 h bei Raumtemperatur aufbewahrten sauren APTS-Lösung (Abb. 1A) zeigt eine Vielzahl von Signalen, die sich in 5 Gruppen mit folgenden Bereichen der chemischen Verschiebung δ einteilen lassen:

1. $\delta = -37$ bis -39 ppm
2. $\delta = -41$ bis -42 ppm
3. $\delta = -47$ bis -51 ppm
4. $\delta = -55$ bis -57 ppm
5. $\delta = -63$ bis -67 ppm.

Das Signal des als Ausgangssubstanz verwendeten APTS mit $\delta = -43,4$ ppm ist im Spektrum nicht mehr nachzuweisen. Aus diesem Befund und dem Nachweis von fünf Signalgruppen ist zu schließen, daß das APTS Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen unter Bildung von Silanolen, Siloxanolen und Siloxanen eingegangen ist.

Auf der Grundlage der Untersuchungen von DE HAAN u. Mitarb. [3] sowie CARAVAJAL u. Mitarb. [4] werden die Signale mit einer chemischen Verschiebung größer -43 ppm (Gruppe 1 und 2) den primären Hydrolyseprodukten des APTS mit 1, 2 oder 3 $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen zugeordnet. Die Signale der Gruppen 3, 4 und 5 werden von den Kondensationsprodukten der Ammoniumpropylsilanole hervorgerufen und den folgenden Baueinheiten zugeschrieben (A = Ammoniumpropyl-, R = C_2H_5 -):



²⁾ Entsprechend den Abkürzungen in der Organosiliciumchemie werden die Si-Atome in verzweigungsfähigen Baugruppen mit T und in Vernetzungsgruppen mit Q bezeichnet. Die hochgestellte Zahl gibt die Anzahl der vom betrachteten Si-Atom ausgehenden Si—O—Si Bindungen an.

Die Aufspaltung der Gruppen in Einzelsignale wird durch die unterschiedlichen Liganden (H- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$) an den nichtverbrückten (terminalen) $\equiv\text{Si-O}$ -Einheiten und durch den unterschiedlichen Kondensationsgrad benachbarter Si-Atome hervorgerufen.

Tabelle 1 ^{29}Si -NMR-Baugruppenverteilung in APTS/HCl- bzw. APTS/KS-Lösungen

Proben- Nr.	Probe	Reaktions- zeit	Baugruppen (%Si)									
			T ⁰	T ¹	T ²	T ³	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	
1	0,45 M APTS/HCl	2 h	6	9	42	43						
2	0,9 M APTS/HCl	4 d	4	12	36	48						
3	1,0 M KS	1 h					1	2	24	50	23	
4	0,45 M APTS/KS	2 d	10	30	50	10	0	0	15	56	29	
5	0,45 M APTS/KS	9 d	7	16	47	30	0	0	10	60	30	
6	0,45 M APTS/KS	57 d	6	15	32	47	0	0	21	47	32	
7	APTS/KS-Festk., gelöst	2 d	8	11	30	51	0	0	15	55	30	
8	APTS/KS-Festk., gelöst	9 d	0	0	29	71	0	0	12	60	28	
9	0,45 M APTS/KS	6 h, 100°C	5	12	30	53	0	0	14	50	36	
10	0,45 M APTS/KS, pH 12,9	30 d	19	20	45	16	5	15	33	32	15	

Die quantitative Auswertung des ^{29}Si -NMR-Spektrums der sauren 2 h alten APTS-Lösung (Tab. 1, Nr. 1) zeigt, daß nach dieser kurzen Reaktionszeit bereits 43% des APTS zu Produkten mit verzweigten T³-Gruppen kondensiert ist. Eine ähnliche Baugruppenverteilung liegt in einer sauren 0,9 M APTS-Lösung vor, die 4 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde (Tab. 1, Nr. 2).

2. Reaktionen des APTS mit Kieselsäurelösungen

Zur Untersuchung der Reaktionen des APTS mit Kieselsäurelösungen wurde im folgenden stets von frisch hergestellten, ca. 0,5–1 h alten sauren APTS-Lösungen (pH = 2,3, c = 0,9 M) ausgegangen, die im Molverhältnis von 1:1 mit 1 M wäßrigen Kieselsäurelösungen (pH = 2,3) gemischt wurden.

Zur Charakterisierung der verwendeten 1 M Kieselsäurelösungen wurde 1 h nach ihrer Herstellung (s. exp. Teil) das ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgenommen. Aus Abb. 1B ist zu entnehmen, daß die Kieselsäurelösung analog früheren Untersuchungen [5] eine breite Verteilung unterschiedlich strukturierter Kieselsäurebaugruppen aufweist, die von monomeren Kieselsäuren (Q⁰-Baugruppe) bis zu hochvernetzten Q⁴-Baueinheiten²⁾ reicht (Tab. 1, Nr. 3).

Wird die 1 M Kieselsäurelösung mit einer sauren APTS-Lösung im Molverhältnis von 1:1 versetzt und die klare Mischung 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt, so ergibt sich von dieser Lösung das in Abb. 1C wiedergegebene ^{29}Si -NMR-Spektrum. Im Resonanzbereich zwischen $\delta = -37$ und -67 ppm sind die Signale der Si-Atome in T⁰- bis T³-Einheiten der Reaktionsprodukte des APTS und im Bereich $\delta = -89$ bis -109 ppm die Signale der Q²- bis Q⁴-Baugruppen der Kieselsäuren (KS) zu erkennen. Vergleicht man die Verteilung

der T-Baugruppen in der 2 Tage alten APTS/KS-Lösung (Tab. 1, Nr. 4) mit der einer gleichkonzentrierten, aber kieselsäurefreien, APTS/HCl-Lösung (Tab. 1, Nr. 1), so ist in letzterer Lösung trotz kürzerer Reaktionszeit ein signifikant größerer Anteil an hochkondensierten T³-Baugruppen enthalten. Daraus folgt, daß die Anwesenheit der Kieselsäuren in den APTS/KS-Lösungen die Kondensationsreaktionen des APTS deutlich verlangsamen. Aus den Baugruppenverteilungen in APTS/KS-Lösungen mit längeren Reaktionszeiten (9 und 57 Tage, Tab. 1, Nr. 5, 6) ergibt sich mit zunehmender Reaktionszeit ein deutlicher Anstieg der Konzentration an T³-Einheiten. In der APTS/KS-Lösung Nr. 6 wird erst nach 57 Tagen etwa ein Gehalt an T³-Einheiten erreicht, der in der kieselsäurefreien APTS-Lösung Nr. 1 bereits nach 2 h vorliegt.

Vergleicht man die Baugruppenverteilung der Si-Atome in der Kieselsäurekomponente (Q-Baugruppen) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit APTS, so zeigen sich nur vergleichsweise kleine Unterschiede im Q³- und Q⁴-Bereich, die auf einen sehr langsamen Kondensationsprozeß der Kieselsäuren hinweisen. Tab. 1, Nr. 4–6. Bemerkenswert ist, daß die APTS/KS-Lösung auch nach einer Reaktionszeit von 180 Tagen noch flüssig ist und keine Anzeichen einer Gelbildung zeigt. Eine im pH-Wert und in der SiO₂-Konzentration vergleichbare APTS-freie Kieselsäurelösung weist in Abhängigkeit vom zugesetzten Alkoholgehalt bereits Gelbildungszeiten zwischen 20 und 50 Tagen auf [6]. Ein weiterer Hinweis auf die stabilisierende Wirkung des sauren APTS auf Kieselsäurelösungen ist, daß von derartigen Mischungen z. B. nach 2 oder 9 Tagen Reaktionszeit die Lösungsmittel (Wasser, C₂H₅OH) abzudestillieren sind und der erhaltene feste Rückstand wieder problemlos in Wasser zu lösen ist. Die gleiche Prozedur auf wäßrige Kieselsäurelösungen angewandt, würde stets zu einem in Wasser unlöslichen Kieselgel führen.

Die Auswertung der ²⁹Si-NMR-Spektren der in Wasser gelösten APTS/KS-Festkörper, Tab. 1, Nr. 7 und 8, zeigt, daß im Resonanzbereich der Kieselsäure-Si-Atome (Q-Baugruppen) nur kleine Unterschiede zu den Lösungen vor der Trocknung (Nr. 4, 5) bestehen. Deutliche Änderungen zeigen sich jedoch im Resonanzbereich der T-Baugruppen der APTS/KS-Lösungen Nr. 7 und 8 im Vergleich zu den Proben 4 und 5. Durch das Eintrocknen der 2 bzw. 9 Tage alten APTS/KS-Lösungen erfolgte eine starke Zunahme der T³-Einheiten auf 51 bzw. 71%, was auf den Ablauf umfangreicher Eigenkondensationsreaktionen der APTS-Komponente hinweist.

3. Verhalten von APTS/KS-Lösungen in basischem Medium

Zur Umwandlung der in sauren APTS/KS-Lösungen vorliegenden Ammoniumpropylgruppen in Aminopropylgruppen wurden die Lösungen mit NaOH versetzt. Bei den 2- und 9-Tage alten sauren APTS/KS-Lösungen wurde bereits vor dem Erreichen des Neutralpunkts eine Ausfällung von Kieselgel beobachtet. Keine Ausfällung erfolgte, wenn APTS/KS-Lösungen mit Reaktionszeiten ≥ 3 Wochen verwendet wurden. Da es sich offensichtlich um einen Alterungs-

effekt handelt, wurde versucht, frisch hergestellte APTS/KS-Lösungen durch Erhitzen beschleunigt zu altern, d. h. eine schnellere Kondensation in diesen Lösungen zu erreichen. Die Versuche ergaben, daß bereits nach 6stündigem Erhitzen auf 100°C eine Lösung erhalten wird, die ohne Gelbildung bis auf pH 10,1 einzustellen ist. Lösungen mit pH Werten bis 10,1 zeigen auch nach Wochen keine Gelbildung. Dagegen sind Lösungen mit pH > 10,1 nur wenige Minuten oder Stunden beständig und erstarren schließlich zu einem Gel. Wird eine gealterte saure APTS/KS-Lösung schnell auf einen pH Wert > 12,5 eingestellt, so wird wieder eine stabile Lösung erhalten.

Zur Klärung der Ursachen des unterschiedlichen Gelbildungsverhaltens frisch hergestellter und gealterter APTS/KS-Lösungen wurde eine gealterte Lösung (6 h 100°C) mit der ²⁹Si-NMR untersucht und das Spektrum mit dem einer 2 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrten Lösung verglichen. Aus den Ergebnissen in Tab. 1, Nr. 4 und 9 sind keine wesentlichen Unterschiede in der Baugruppenverteilung der Kieselsäuren zu entnehmen; in der gealterten Probe 9 liegt jedoch ein signifikant größerer T³-Baugruppenanteil (53%) vor. Dieser T³-Anteil in einer 6 h auf 100°C erhitzten APTS/KS-Lösung entspricht etwa dem in einer 57 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrten Lösung. Beide Lösungen zeigen wie bereits erwähnt keine Gelbildung im neutralen und schwach basischen Medium. Demnach könnte der hohe Anteil an T³-Einheiten in einem Zusammenhang mit der Beständigkeit der APTS/KS-Lösungen im basischen Medium stehen. Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine frisch hergestellte Kieselsäurelösung mit einer gealterten sauren APTS-Lösung (Tab. 1, Nr. 2), die einen hohen Anteil an T³-Einheiten enthielt, versetzt und zu der Mischung nach 15 min bzw. 5 Tagen NaOH hinzugegeben. In beiden Fällen erfolgte bereits am Neutralpunkt die Bildung eines Niederschlags. Das zeigt, daß die Stabilität der Kieselsäuren noch unzureichend ist und der Kondensationsgrad des APTS nicht allein für die Stabilität der APTS/KS-Lösungen in basischem Medium verantwortlich sein kann. Sehr wahrscheinlich kommen den nur in kleinem Umfang erfolgenden Kondensationsreaktionen der Ammoniumpropylsilanole mit den Kieselsäuren, die NMR-spektroskopisch nicht von Eigenkondensationsreaktionen der Kieselsäuren zu unterscheiden sind, eine signifikante Bedeutung zu.

Zur Klärung der Beobachtung, daß gealterte APTS/KS-Lösungen bis pH ca. 10,1 beständig sind, bei größeren pH-Werten bis pH ca. 12,5 aber Niederschlagsbildung auftritt, wurden ¹⁴N-NMR-Untersuchungen in Abhängigkeit vom pH-Wert durchgeführt³⁾. In den ¹⁴N-NMR-Spektren der sauren und schwach basischen Lösungen bis pH 10,1 ist jeweils nur ein Signal mit $\delta = -348$ ppm zu beobachten, das entsprechend [7] den N-Atomen in Ammoniumgruppen zuge-

³⁾ ¹⁴N-NMR-Messungen wurden trotz der großen Signalhalbwertsbreiten gewählt, da im Vergleich zum ¹⁵N Kern nur kurze Meßzeiten erforderlich sind. Die Kontrolle einer Probe (pH 8,7) durch eine ¹⁵N Messung ergab ebenfalls nur 1 Signal mit identischer Chemischer Verschiebung wie im ¹⁴N-Spektrum.

ordnet wird. Das ^{14}N -NMR-Spektrum einer stark basischen APTS/KS-Lösung (pH 12,9) zeigt ebenfalls nur ein Signal, aber mit einer chemischen Verschiebung von -353 ppm. Dieses Signal ist gegenüber den ^{14}N -Signalen der sauren bzw. schwach basischen Lösungen deutlich zu höherem Feld verschoben (5 ppm), so wie es allgemein vom Übergang von Ammonium- zu Amingruppierungen beobachtet wird [7]. Aus den Spektren ergibt sich, daß in den stabilen sauren und schwach basischen APTS/KS-Lösungen stets Ammoniumgruppen und in den stark basischen Lösungen erwartungsgemäß Aminogruppen dominieren. In dem pH-Bereich von 10,1 bis 12,5 erfolgt demnach die Umwandlung von Ammonium- zu Aminogruppen. Parallel dazu wird in den APTS/KS-Lösungen eine Gelausfällung beobachtet, die auf eine Destabilisierung des Systems hinweist. Den Ammoniumgruppen kommen offensichtlich für die Stabilität der APTS/KS-Lösungen eine wichtige Rolle zu.

Zur Deutung der Stabilität stark basischer APTS/KS-Lösungen wurde die Lösung von pH = 12,9 mit der ^{29}Si -NMR untersucht. Das Spektrum zeigt durch seine vergleichsweise großen Signalintensitäten im Bereich von T^0 -, T^1 -, T^2 - bzw. Q^0 -, Q^1 -, Q^2 -Baugruppen (Tab. 1, Nr. 10), die vorzugsweise als Baueinheiten niedermolekularer Species anzusehen sind, deutliche Unterschiede zu denen saurer APTS/KS-Lösungen. Aus dem Spektrum ergibt sich, daß, bedingt durch den hohen Alkalihydroxidgehalt derartiger Lösungen (molares Na/Si-Verhältnis 1:1), bereits Hydrolysereaktionen zu niedermolekularen Silicatanionen abgelaufen sind und damit typische Silicatanionengleichgewichte stabiler Alkalisilicatlösungen gebildet wurden [8].

4. Diskussion und Zusammenfassung

Die NMR-Untersuchungen zeigen, daß in sauren APTS/KS-Lösungen die Kondensationsreaktionen der Ammoniumpropylsilanolgruppen und der Kieselsäurekomponente im Vergleich zu den reinen Ausgangsverbindungen APTS- bzw. Kieselsäurelösung stark verlangsamt sind. Die Kondensation der APTS-Komponente in den APTS/KS-Lösungen läuft jedoch schneller ab, als die der Kieselsäurekomponente, dies bedeutet, daß APTS kondensiert im wesentlichen mit sich selbst und geht nur in geringem Maße Kokondensationsreaktionen mit der Kieselsäure ein. Diese Kokondensationen sind jedoch wesentlich für die Stabilität neutraler und schwach basischer APTS/KS-Lösungen. Neben den Kokondensationsreaktionen spielen für die Stabilität der Lösungen auch die ionischen Bindungen zwischen den $-\text{NH}_3^+$ -Gruppen des APTS und den $\equiv\text{SiO}^-$ -Gruppen der Kieselsäuren eine wichtige Rolle, da sie die nukleophile Kondensation der Kieselsäuren entsprechend $\equiv\text{SiO}^- + \text{HOSi}\equiv \rightarrow =\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{OH}^-$ blockieren bzw. erschweren.

In basischen APTS/KS-Lösungen mit pH-Werten $>10,1$ liegen in zunehmendem Maße Aminopropylgruppen vor, die keine Ionenbindung mit den Silicatanionen eingehen können und somit keine Stabilisierung der Lösungen sondern Gelbildung erfolgt. Bei hohen pH-Werten ($\geq 12,9$) werden wieder stabile Lösungen erhalten. Die Ursache dafür ist jedoch nicht das APTS, sondern der hohe

Alkalihydroxidgehalt der Lösungen, der zu einem Abbau der kondensierten Silicatanionen und zur Bildung stabiler APTS-enhaltender Alkalisilicatlösungen führt.

Wie in Abschnitt 2 gezeigt, ist die Stabilität der Kieselsäurekomponente in sauren APTS/KS-Lösungen so beträchtlich, daß auch beim Entfernen der Lösungsmittel im festen Rückstand keine wesentlichen Kondensationsreaktionen der Kieselsäuren ablaufen und der kieselsäurehaltige Feststoff wieder in Wasser aufzulösen ist. Ein wasserlösliches Festprodukt wird auch beim Konzentrieren neutraler und schwach basischer APTS/KS-Lösungen erhalten. Mit diesen Feststoffen stehen somit wasserlösliche polymere Kieselsäureverbindungen zur Verfügung, die im sauren, neutralen und schwach basischen Medium eine hohe Beständigkeit gegenüber Kondensationsreaktionen aufweisen.

5. Experimentelles

Herstellung von sauren und basischen APTS/KS-Lösungen

Zu 134,8 ml einer sauren APTS-Lösung (pH = 2,3), die durch Zutropfen von 25,8 ml APTS (110 mM) zu 109 ml 1 M HCl zu erhalten ist, wurden 110 ml einer frischen 1 M Kieselsäurelösung (pH = 2,3) unter Rühren hinzugegeben. Die Kieselsäurelösung wurde aus verdünnter Natriumwasserglaslösung (Molverhältnis Na/Si = 0,63; $c_{\text{SiO}_2} = 2 \text{ M}$) mit Hilfe eines in 0,01 M HCl suspendierten Kationenaustauschers hergestellt.

Aus den APTS/KS-Lösungen wurden durch Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum bei $2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ und einer Badtemperatur von ca. 90°C das feste, APTS/KS-Produkt erhalten, das gut in Wasser löslich ist.

Die neutralen und basischen APTS/KS-Lösungen wurden durch 6stündiges Erhitzen einer sauren APTS/KS-Lösung und anschließendem tropfenweisem Zusatz 10,3 M NaOH hergestellt. Anstelle gekochter Lösungen sind auch bei Raumtemperatur gealterte (≥ 3 Wochen) saure APTS/KS-Lösungen einzusetzen. Die pH-Messungen erfolgten mit Hilfe einer Glas- bzw. Bismutelektrode.

NMR-Spektroskopie

Für die NMR-Messungen wurde ein Spektrometer vom Typ MSL 400 (Bruker) verwendet.

^{29}Si -NMR. Meßfrequenz 79,48 MHz, Sweepweite 200 ppm bei 16 K Datenpunkten, Akkumulation bis zu 4300 scans, Auswertung durch Quasi-Analog-Integration. Länge des 90° Pulses 17,5 μs , Pulsabstand 10 s, Lock: PE-Kapillare mit D_2O .

Die δ -Werte wurden auf Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4 , $\delta = -19,7 \text{ ppm}$) geeicht und auf δ (TMS) = 0 bezogen. Zur Vermeidung störender Signale wurde mit glasfreiem Meßkopf und Probenröhrchen aus Piacryl gearbeitet.

^{14}N -NMR. Meßfrequenz 28,994 MHz, Sweepweite 590 ppm bei 8 K Datenpunkten, Länge des 90° Pulses 12 μs , Pulsabstand 237,5 ms, Akkumulation zwischen 400 und 2500 scans, Linienhalbwertsbreiten: 75–600 Hz. Es wurde mit einer Doppelkapillare mit D_2O als Lock und CH_3NO_2 (3 ppm) als Standard gearbeitet.

Die Autoren danken Frau Ing. U. BÖTTCHER für die Mitarbeit.

Literatur

- [1] PLUEDDEMANN, E. P.: Chemistry of Silane Coupling Agents; New York-London: Plenum Press, 1982, p. 66.
- [2] ISHIDA, H.; NAVIROJ, S.; TRIPATHY, S. K.; FITZGERALD, J. F.; KOENIG, J. L.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20 (1982) 701.

- [3] DE HAAN, J. W.; VAN DEN BOGAERT, H. M.; PONJEE, J. J.; VAN DE VEN, L. J. M.: J. Coll. Interf. Sci. **110** (1986) 591.
- [4] CARAVAJAL, G. S.; LEYDEN, D. E.; QUINTING, G. R.; MACIEL, G. E.: Anal. Chem. **60** (1988) 1776.
- [5] HOEBBEL, D.; EBERT, R.: Z. Chem. **28** (1988) 41.
- [6] HOEBBEL, D.: Dissertation (B), ADW der DDR, Berlin 1983.
- [7] LEVY, G. C.; LICHTER, R. L.: ^{15}N -NMR-Spektroskopie; New York: J. Wiley, 1979.
- [8] ANDERSON, K. R.; DENT GLASSER, L. S.; SMITH, D. N.: ACS Symposium Series Nr. **194** (1982) 115.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1990.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Dipl.-Chem. I. PITTSCH, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW d. DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199

Dr. H. JANCKE, Zentralinst. f. Physik. Chemie d. AdW d. DDR, Dr. B. COSTISELLA, Zentralinst. f. Org. Chemie d. AdW d. DDR