

Bild 1 Adsorptionsisothermen von 1,2-Dichlor-ethan an säure-aktivierte Tone;

1 FT, unbehandelt; 2 FT, 25%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 FT, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 4 LB, unbehandelt; 5 LB, 25%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6 LB, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

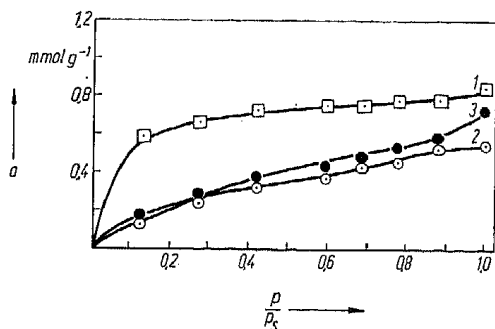


Bild 2 Adsorptionsisothermen von 1,2-Dichlor-ethan an Lausitzer Bentonit;

1 LB, unbehandelt; 2 LB:NMT — 1:1; 3 LB, 5% TMSA

wesentliche Rolle spielt. Bei Behandlung mit 25%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stieg die Adsorptionskapazität beim Lausitzer Bentonit auf das 3,5fache und beim Friedländer Ton auf das 2fache. Die Aktivierung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war weniger effektiv.

Sowohl der organophile Bentonit als auch das Gemisch aus Lausitzer Bentonit und Niedermoortorf (Bild 2) erzielten im Vergleich zur unbehandelten Probe keine Verbesserung des Adsorptionsvermögens für 1,2-DCE. Diese Ergebnisse und die bei der Säureaktivierung bestimmten zeigen, daß eine Steigerung des Adsorptionsvermögens für diesen Modellschadstoff im wesentlichen nur durch Veränderung der Kristallstruktur der Adsorbentien, wie im Fall der Säureaktivierung, zu erreichen ist. Bei der Säureaktivierung erfolgten eine Zerstörung der Struktur des Tonminerals und seine Umwandlung in eine dreidimensionale Substanz vom Typ des Kieselgels. Diese Produkte zeichnen sich durch großes Porenvolumen im Bereich der Mesoporen aus [1].

Tabelle 1 Adsorption von 1,2-Dichlor-ethan an unbehandelte und aktivierte Tone im Vergleich zur Aktivkohle R 4; adsorbierte Mengen in mmol/g bei  $p/p_s = 1$

Adsorbens	Unbehandelt	Aktiviert mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 25%ig	Aktiviert mit konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NMT:LB 1:1	Organophil 5% TMSA
LB	0,84	2,89	1,29	0,54	0,77
FT	0,55	1,05	0,57		
R4	5,90				

In Tab. 1 sind die adsorbierten Mengen der untersuchten Proben im Vergleich zur Aktivkohle R 4 bei  $p/p_s = 1$  dargestellt. Es kann festgestellt werden, daß das Adsorptionsvermögen der Aktivkohle durch die aktivierten Tone nicht erreicht werden konnte. Der effektivste Ton (LB, aktiviert mit 25%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) adsorbierte etwa die Hälfte der Menge der Aktivkohle. Trotz der geringeren Bindungskapazitäten, sicherlich auch für andere organische Substanzen, sprechen ökonomische Gründe für den zunehmenden Einsatz smektitreicher Tonmineralrohstoffe als Adsorbentien.

### Experimentelles

Die dynamische Adsorptionsapparatur erlaubt beliebige Adsorptionskonzentrationen einzustellen durch Zugabe von reinem N<sub>2</sub> zu dem mit 1,2-DCE gesättigtem N<sub>2</sub>-Strom. Die Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs wurde mit Hilfe der Durchbruchkurve gaschromatographisch (FID) ermittelt. Die Arbeitstemperatur betrug 20°C, der Gasvolumenstrom 8 l/h, die Schichthöhe 3 cm, die Adsorbensmenge 0,5–2,0 g und die Korngröße 0,63–1,25 mm. Die Granulate wurden aus pulverförmigen Tonen unter Verwendung von H<sub>2</sub>O (bei thermisch und säureaktivierten Proben) und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (bei der organophilen Probe) als Bindemittel hergestellt. Nach der Fraktionierung erfolgte eine Trocknung der Proben (8 h) bei 150°C.

### Literatur

- [1] Tarasevič, Ju. I.; Ovčarenko, F. D.: Adsorbicija na glinstych mineralach, Kiev, Naukova dumka, 1975, S. 352
- [2] Täglich, H.-J.; Balzer, L.: 1. Neubrandenburger Industriemineralsymp. Smektitreiche Tonmineralrohstoffe, 13. bis 15. 11. 86, Neubrandenburg
- [3] Vasil'ev, N. G.; Ovčarenko, F. D.: Proc. Intern. Conf. Colloid and Surface Sci., Vol. 1, Budapest, 1975, S. 19–26
- [4] Mitteilung des Instituts für mineralische Rohstoff- und Lagerstättenwirtschaft, Dresden, 25. 1. 1985
- [5] Landgraf, K. F.: Silikattechn. 30 (1979) 336

eingegangen am 21. März 1989

ZCM 9644

### Herstellung und Aufbau eines käfigartigen Kieselsäureesters mit funktionellen ≡SiH-Gruppen

Dagobert Hoebbel (1), Irene Pitsch (1), Arnd-Rüdiger Grimmer (1), Harald Jancke (2), Wolf Hiller (3), Robin K. Harris (4)

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Anorganische Chemie (1), Zentralinstitut für Physikalische Chemie (2), Zentralinstitut für Organische Chemie (3), Berlin, DDR-1199; University of Durham, Department of Chemistry, Durham DH1 3LE, Großbritannien (4)

Die Trimethylsilylierung von Silicaten und Kieselsäuren wird mit Erfolg zur Konstitutionsaufklärung und für die Herstellung organisch modifizierter Kieselsäureprodukte verwendet [1–3]. Die niedermolekularen trimethylsilylierten Kieselsäuren lösen sich in organischen Lösungsmitteln, sind im neutralen Medium beständig gegenüber Bindungsspaltungen und gehen im allgemeinen keine weiteren Reaktionen ein. Das Ziel unserer Arbeiten ist es, durch Silylierung reaktionsfähiger Kieselsäurederivate mit definiertem Aufbau herzustellen und zu charakterisieren, welche als Ausgangsverbindungen für anorganisch-organische Verbunde zu verwenden sind. Bisher beschrieben sind die vinyl- und allylsilylierten Doppelvierring- (D4R-) Kieselsäuren

[CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> (Q<sub>6</sub>M<sub>3</sub><sup>V</sup>) und [CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>6</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> (Q<sub>6</sub>M<sub>3</sub><sup>A</sup>), die durch einen käfigartigen Aufbau charakterisiert sind [4].

Im folgenden wird auf die Herstellung eines käfigartigen Kieselsäurederivats mit funktionellen ≡SiH-Gruppen eingegangen, dem eine Bedeutung für Additionsreaktionen an ungesättigten organischen Verbindungen zukommt.

Als Ausgangsverbindung wurde das Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub> · 69H<sub>2</sub>O [5] verwendet, das zu einem Silylierungsgemisch aus Heptan, Dimethylformamid

und Dimethyl-H-Chlorsilan gegeben wurde. Als Reaktionsprodukt wurden in organischen Lösungsmitteln (u.a. Heptan, Toluol,  $\text{CCl}_4$ ) lösliche Kristalle erhalten, die sich bei Temperaturen oberhalb 470 K zersetzen. Das Kapillargaschromatogramm des Kieselsäurederivats zeigt nur einen Peak, was auf den molekulareinheitlichen Aufbau der Verbindung hinweist. Die relative Retention<sup>1)</sup> beträgt 0,87 und liegt damit deutlich unter den Werten der trimethylsilylierten D4R-Kieselsäure  $\text{Q}_8\text{M}_8$  (1,0) und der vinyl-dimethyl- bzw. allyldimethylsilylierten D4R-Kieselsäuren ( $\text{Q}_8\text{M}_8^V = 1,40$ ;  $\text{Q}_8\text{M}_8^A = 2,05$ ). Mit Hilfe der Massenspektroskopie wurde auf der Basis des  $\text{M}-\text{CH}_3$ -Fragments die Molmasse der Verbindung zu 1016 g/mol bestimmt [6], die genau mit der für eine vollständig dimethyl-H-silylierte D4R-Kieselsäure  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Q}_8\text{M}_8^H)$  berechneten Molmasse übereinstimmt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der im  $\text{CDCl}_3$  gelösten Substanz zeigt ein Dublett für die Methylprotonen bei  $\delta = 0,18$  ppm und für die Protonen der SiH-Gruppen ein Heptett bei  $\delta = 4,68$  ppm infolge der Kopplung mit den beiden benachbarten Methylgruppen mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J = 2,8$  Hz. Das Intensitätsverhältnis der Signale der Methyl- zu den SiH-Protonen beträgt erwartungsgemäß 6:1.

Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der in Heptan gelösten Substanz weist bei  $\delta = -2,08$  ppm ( $\text{M}^H$ -Silyl-Baugruppen) und bei  $\delta = -109,36$  ppm (Q-Kieselsäure-Baugruppen) jeweils ein Signal im Intensitätsverhältnis von  $\text{M}^H:\text{Q} = 1:1$  auf. Das Auftreten eines Dubletts im Protonen gekoppelten Spektrum beweist das Vorliegen einer Si-H-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{SiH}} = 215$  Hz.

Der Nachweis nur jeweils eines Signals im Q- und M-Resonanzbereich weist auf chemisch äquivalente Si-Atome im Kieselsäurerüst bzw. in den Silylgruppen hin. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Konstitution einer vollständig dimethyl-H-silylierten D4R-Kieselsäure, die im Bild 1 schematisch wiedergegeben ist.

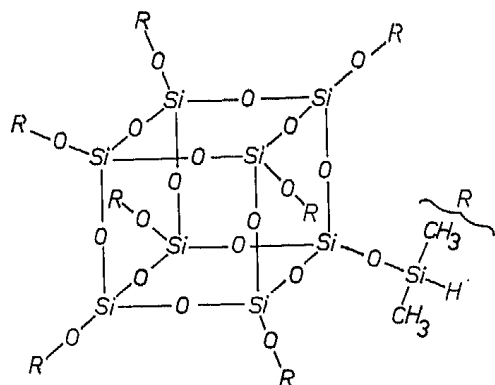


Bild 1 Konstitutionschema der Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$

Das <sup>29</sup>Si-CP-MAS-NMR-Festkörperspektrum zeigt im Bereich der Q-Baugruppen nur 1 Signal mit  $\delta = -109,2$  ppm; im Bereich der  $\text{M}^H$ -Gruppen sind 2 Signale bei  $-2,3$  bzw.  $-3,2$  ppm im Intensitätsverhältnis von 3:1 zu erkennen. Das Gesamtintensitätsverhältnis der Q- und  $\text{M}^H$ -Baugruppen beträgt wieder 1:1. Unter Berücksichtigung der kleinen Linienbreite (7 Hz) des Signals der Si-Atome der Q-Gruppe ergibt sich, daß die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder des Kieselsäurerüsts nicht nur chemisch äquivalent sind, sondern auch eine gleiche kristallographische Anordnung haben. Im Unterschied dazu sind von den acht Silylgruppen je Formeleinheit nur sechs in ihrer Anordnung sehr ähnlich, während zwei Silylgruppen signifikant davon abweichen.

Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse [6], derzufolge zwei diagonal gegenüberliegende terminale Si-O-Si-Bindungen den relativ seltenen Winkel von etwa  $180^\circ$  und die entsprechenden sechs übrigen terminalen Bindungen Winkel zwischen  $162^\circ$  und  $167^\circ$  aufweisen.

#### Experimentelles

$[(\text{CH}_3)_2\text{HSi}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ : 7,05 g  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 69 \text{H}_2\text{O}$  wurden gemörsert und unter Rühren innerhalb von 10 min zu einer auf  $15^\circ\text{C}$  temperierten Mischung aus 150 ml Heptan, 300 ml Dimethyl-

formamid und 150 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$  gegeben. Nach 15minütigem Rühren wurde mit 750 ml Eiswasser hydrolysiert und die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck ( $2 \cdot 10^3$  Pa) wurden 2,5 g (88% Ausbeute) des kristallinen Kieselsäureesters erhalten. C 19,1% (ber. 18,9%), H 5,7 (5,5)%; IR (KBr)  $\nu(\text{SiH}) = 2140 \text{ cm}^{-1}$ .

NMR: Die Messungen in Lösung wurden mit einem 400-MHz-Spektrometer MSL 400, Bruker, durchgeführt, wobei für die <sup>1</sup>H-Messungen Hexamethyldisiloxan und für die <sup>29</sup>Si-Untersuchungen Octamethylcyclotetrasiloxan ( $\delta = -19,71$  ppm, bezogen auf TMS) als interne Standards verwendet wurden. Die <sup>29</sup>Si-CP-MAS-Messungen erfolgten an einem 200-MHz-Spektrometer CXP 200 bei 39,75 MHz. Als sekundärer Standard diente  $\text{Q}_8\text{M}_8$  (M-Signal 11,5 ppm, bezogen auf TMS).

Die Autoren danken den Herren Dr. T. Reiher und Dipl.-Chem. K. Újzdszj für die gaschromatographischen und massenspektroskopischen Untersuchungen.

#### Literatur

- [1] Lentz, C. W.: Inorg. Chem. **3** (1964) 574
- [2] Hoebbel, D.: Berlin, AdW der DDR, Dissertation B, 1983
- [3] Currell, B. R.; Parsonage, J. R.: J. macromol. Sci. Chem. **A 16** (1981) 141
- [4] Hoebbel, D.; Pitsch, I.; Reiher, T.; Hiller, W.; Jancke, H.; Müller, D.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1989)
- [5] Hoebbel, D.; Wieker, W.: Z. anorg. allg. Chem. **384** (1971) 43
- [6] Levin, A. A.; Šepelev, Ju. F.; Smolin, Ju. I.; Újzdszj, K.; Hoebbel, D.: in Vorbereitung

eingegangen am 14. Februar 1989

ZCM 9603

#### Photochemische Primärprozesse von Xanthenfarbstoffen;<sup>1)</sup> Zur Wechselwirkung von Sulfobetain-Mizellen mit anionischen und kationischen Xanthenfarbstoffen

Wolfgang Ortmann, Egon Faghänel

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, Merseburg, DDR-4200

Sulfobetain SB14 (N-Tetradecyl-N,N-dimethylammonio-3-propan-sulfonat) ist ein zwitterionisches Tensid. Im Bereich der Mizellen dieses Tensids sollten aufgrund der positiven und negativen Ladungen in der Sternregion entweder sowohl Kationen als auch

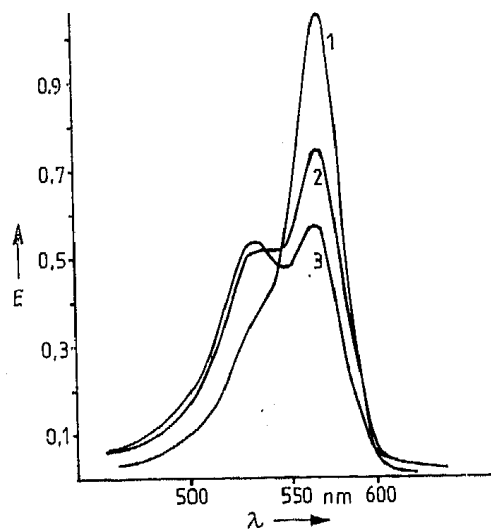


Bild 1 VIS-Spektren von Thiopyronin ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l);  $d = 1$  mm; 1 Wasser; 2 Wasser + SB 14 ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l); 3 Wasser + NDS ( $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l)

<sup>1)</sup> relative Retention: Standard  $(\text{C}_{14})\text{-X}/\text{C}_{14}\text{-Q}_8\text{M}_8$ ; ( $\text{Q}_8\text{M}_8 = 1,0$ )

<sup>1)</sup> XII. Mitteilung; XI. Mitteilung vgl. [1]