

bis 2.27 Å ist von zwei Komplexen mit planaren 15gliedrigen Makrocyclen mit fünf sp²-hybridisierten N-Donorzentren bekannt^[9]. Auch dieser Ligand enthält Terpyridin-Einheiten, aber der Abstand zwischen den endständigen Stickstoffatomen beträgt in diesen Fällen nur 4.13 Å gegenüber 4.81 Å im [1₂ · Li₂(H₂O)₃]²⁺. Im Durchschnitt sind Li-N-Bindungen in Komplexen mit N-haltigen Arenliganden und im Bipyridin-Komplex von Lithiumpikrat 2.08^[4] bzw. 2.13 Å^[8] lang. Dies lässt vermuten, daß Lithium zu klein ist, um symmetrisch an die Terpyridin-Einheit von **1** zu koordinieren.

Eine Reihe von Lithium-Kronenetherkomplexen ist bekannt^{[4], [10]}, und [1₂ · Li₂(H₂O)₃]²⁺ ähnelt den 1:2-Komplexen von Lithiumsalzen mit [12]Krone-4. Das [Li([12]Krone-4)]⁺-Ion findet zur Charakterisierung freier Anionen im Festkörper Anwendung^[10a]; [1₂ · Li₂(H₂O)₃]²⁺ zeigt nicht die für Komplexe von Lithiumpikrat übliche Koordination des Anions^{[4], [8]}. Von Bedeutung sind auch die Strukturen von [Li₂([18]Krone-6)(H₂O)₄]X₂ (X = Cl oder Br)^[10b], in denen ein Lithium-Ion drei unterschiedlich lange Bindungen zu drei aufeinanderfolgenden Sauerstoffatomen des Kronenethers eingeht. Auch in den 1:2-Komplexen von 18,18'-Spirobi([19]Krone-6) mit LiI(H₂O)₂ ist das Metall-Ion unsymmetrisch an drei aufeinanderfolgende Sauerstoffatome koordiniert^[10c].

In Salzen zeigen Lithium-Ionen eine ausgeprägte Tendenz, sich zu größeren Verbänden mit Hydrathülle zusammenzulagern, wie bei den schon erwähnten ([18]Krone-6)-Komplexen^[10b, c] und [Li₂(H₂O)₆]²⁺^[11]. In beiden Fällen sind die Lithium-Ionen tetraedrisch koordiniert und jeweils zwei Lithium- und zwei Sauerstoffatome bilden viergliedrige Ringe. Lineare Ketten hydratisierter Natrium-Ionen sind bekannt^[12], aber eine lineare Anordnung aus zwei Lithium-Ionen und drei Wassermolekülen, wie sie in diesem Torand-Komplex vorliegt, ist neu. Es ist daher vorstellbar, daß künftige Lithium-selektive Wirtverbindungen auch Teile von dessen Hydrathülle beherbergen. Die Struktur von [1₂ · Li₂(H₂O)₃]²⁺ lässt überdies vermuten, daß auch längere lineare Torand-Ketten hergestellt werden können, indem bei der Synthese das Verhältnis verbrückender Ligand:Metall verringert wird. Dies könnte zu neuartigen, potentiell leitfähigen Polymeren führen.

Experimentelles

Eine Lösung aus 30 mg (0.039 mmol) **1** [1,2] in 3 mL CHCl₃ wurde mit einer Lösung aus 30 mg (0.11 mmol) Lithiumpikrat und 35 mg (0.83 mmol) LiOH · H₂O in 7 mL H₂O gewaschen. Die CHCl₃-Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand in einer Mischung aus Ethylacetat und CH₂Cl₂ gelöst. Nach langsamer Verdunstung des Lösungsmittels kristallisierte **1** · Li⁺(Pikrat⁻) · 1.5H₂O in gelben Nadeln, welche bei Raumtemperatur und 0.1 Torr 12 h getrocknet wurden. Ausbeute 32 mg (71%).

¹H-NMR (10⁻³ M in D₂O-gesättigtem CDCl₃, 300 MHz) δ = 8.312 (s, 2H; Pikrat), 7.515 (s, 3H; Pyridin), 3.044 (s, 24H; ArCH₂CH₂Ar), 2.777 (t, 6H CH₂Pr), 1.5–1.6 (m, 12H; CH₂CH₂Me), 1.020 (t, J = 7 Hz, 9H; CH₃). IR(KBr): ν [cm⁻¹] = 3400(br), 3080(w), 2940(m), 2840(m), 1630(s), 1600(m), 1540(s), 1510(m), 1485(m), 1450(m), 1430(m), 1375(m), 1350(m), 1320(m), 1290(s), 1270(m), 1250(s), 1210(m), 1150(m), 1095(w), 1060(m), 1030(w), 960(m), 910(m), 900(w), 780(m), 720(m), 700(m). Korrekte C,H,N-Analyse. Der für die Röntgenstrukturanalyse benutzte Kristall (0.6 × 0.3 × 0.05 mm) wurde aus einer mit Ethylacetat/Hexan im Volumenverhältnis 10:1 überschichteten CH₂Cl₂-Lösung gezüchtet.

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4928]

CAS-Registry-Nummer:
[1₂ · Li₂(H₂O)₃]²⁺, 138877-19-7.

- [1] T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1902–1904.
- [2] a) A. Firestone, *Dissertation*, State University of New York at Stony Brook, **1988**, S. 923–925; b) T. W. Bell, P. J. Cragg, A. Firestone, D.-I. A. Kwok, R. Ludwig, unveröffentlicht.
- [3] [1₂ · Li₂(H₂O)₃](Pikrat)₂: C₁₂₀H₁₁₈N₁₈O₁₇Li₂, M_r = 2098.2, triklin, $a = 16.818(2)$, $b = 18.692(2)$, $c = 19.392(2)$ Å, $\alpha = 118.145(8)$, $\beta = 95.72(1)$, $\gamma = 95.82(1)$ °, $V = 5272(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.322$ g cm⁻³, Raumgruppe P1,

$Z = 2$, Cu_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit einer Vollmatrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert; alle Nicht-H-Atome anisotrop. H-Atome in berechneten Lagen auf den entsprechenden Kohlenstoffatomen „reitend“ im Abstand (d C-H = 0.95 Å) in die Verfeinerung einbezogen. 11 630 Reflexe, ($\theta_{\text{max.}} = 50$ °), davon 6816 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, bis zu $R = 0.071$ ($R_w = 0.086$) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge, CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. Wir danken R. Subramanian für seine Hilfe.

- [4] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 137–164.
- [5] a) S. M. Doughty, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Polyhedron* **1985**, 4, 567–573; b) J. D. Owen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, 40, 246–248; c) J. A. Hamilton, M. N. Sabesan, L. K. Steinrauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5880–5885; d) I. R. Hanson, J. D. Owen, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 1606–1615; e) V. W. Bhagwat, H. Manohar, N. S. Poonia, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1981**, 17, 207–210; f) *ibid.* **1980**, 16, 373–375; g) D. L. Hughes, C. L. Mortimer, M. R. Truter, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 83–89.
- [6] a) S.-I. Yamaguchi, M. Goto, H. Takayanagi, H. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1026–1028; b) H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 253–257; c) E. N. Duesler, J. H. Engelmann, D. Y. Curtin, I. C. Paul *Cryst. Struct. Commun.* **1978**, 7, 449–453; d) F. H. Herbstein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 387–396.
- [7] M. Badertscher, M. Welti, P. Portmann, E. Pretsch, *Top. Curr. Chem.* **1986**, 136, 17–80.
- [8] M. S. Hundal, G. Sood, P. Kapoor, N. S. Poonia, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1991**, 21, 201–204.
- [9] a) E. C. Constable, L. Y. Hung, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1719–1720; b) E. C. Constable, M. J. Doyle, J. Healy, P. R. Raithby, *ibid.* **1988**, 1262–1264.
- [10] a) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 147–153; b) T.-L. Chang, M. Zhao, N.-H. Hu, Z.-S. Jin, *Rev. Chim. Miner.* **1987**, 24, 382–390; c) M. Czugler, E. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 472–473.
- [11] C. L. Raston, C. R. Whitaker, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1988**, 41, 413–416.
- [12] B. Hedman, *Acta Crystallogr. Sect B* **1977**, 33, 3077–3083.

Quantifizierung der Reaktivität von 3-Aminopropyltriethoxysilan-Monoschichten mit der Quarzmikrowaage**

Von Dirk G. Kurth und Thomas Bein*

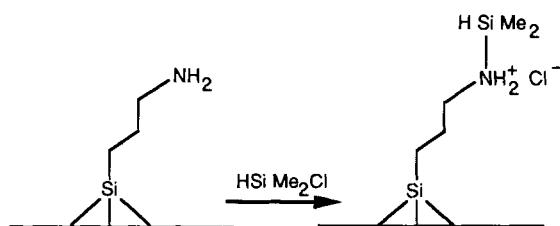
Oberflächenreaktionen wurden verwendet, um gut geordnete, dreidimensionale Strukturen auf Oberflächen aufzubauen und um Oberflächenphänomene in selbstorganisierenden Filmen zu untersuchen^[1]. Eine wichtige Frage der Oberflächenchemie ist, in welchem Umfang bekannte Reaktionen der hochentwickelten organischen und anorganischen Synthesescheme auf Oberflächen genutzt werden können. Ein bedeutender Aspekt ist die chemische Ausbeute einer Reaktion bei konventioneller Reaktionsführung verglichen mit der bei einer Umsetzung auf einer Oberfläche. Aufgrund ihrer großen Gewichtsempfindlichkeit werden piezoelektrische Apparaturen, d.h. Schwingquarzmethoden, zur Untersuchung von Oberflächenphänomenen eingesetzt^[2]. Die Methode basiert auf der Verschiebung der Resonanzfrequenz des Kristalls aufgrund von Massenabscheidung an der Elektrodenoberfläche. Für geringe Massen ist die Beziehung

[*] Prof. Dr. T. Bein, Dipl.-Chem. D. G. Kurth
Purdue University
Department of Chemistry
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8706167 und DMR-900695) und dem Department of Energy (New Mexico WERC Programm) gefördert. Wir danken Herb Tardy von den Sandia National Laboratories für aufschlußreiche Diskussionen und seine Hilfe bei den ellipsometrischen Messungen an einem Gerät im Center for High Technology Materials der University of New Mexico, Albuquerque. Außerdem danken wir Alfonso Torres für seine Unterstützung.

von Masse und Frequenz linear und gehorcht der Sauerbrey-Gleichung^[3]. In-situ-elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen^[4] und die Adsorptionskinetik von Thiolen auf Gold^[5] wurden zwar mit Schwingquarzmethode untersucht; der Einsatz einer Quarzmikrowaage (QCM, Quartz Crystal Microbalance) zur Quantifizierung von Folgereaktionen auf der Oberfläche wurde jedoch noch nicht erprobt.

In dieser Mitteilung zeigen wir, daß eine Oberflächenreaktion mit einer QCM verfolgt werden kann. Wird 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) auf einem Träger aus oxidiertem Aluminium immobilisiert und mit Chlordinmethyldisilan umgesetzt, so entsteht ein immobilisiertes Dimethylsilylaminium-Salz (Schema 1). Im Gegensatz zur spontanen Selbstorganisation mancher Molekülverbände^[6] bildet APS keine wohlgeordneten, kristallinen Monoschichten^[7]. Wir fanden nun, daß monomolekulare APS-Schichten durch Gasphasenabscheidung auf einem Träger hergestellt werden können.



Schema 1. Schematische Darstellung der Reaktion von immobilisiertem APS mit Chlordinmethyldisilan.

Zusätzlich zur QCM haben wir IR-Absorptionsspektroskopie in Reflexion (RAIR), Ellipsometrie und Kontaktwinkel-Messungen eingesetzt, um zu klären, welche Reaktanten und Produkte auf der Oberfläche vorliegen und wie sie angeordnet sind. Bei unseren Versuchen wurde der vorgeeinigte Träger, Glasplättchen mit einer Schicht aus oxidiertem Aluminium^[8], in speziellen Glasgefäßen bei Raumtemperatur unter getrocknetem Stickstoff einige Minuten bis zu einigen Stunden gasförmigem APS ausgesetzt. Nach Anlegen eines Vakuums wurden die so präparierten Plättchen 15 Minuten lang mit gasförmigem Chlordinmethyldisilan behandelt; die Proben wurden evakuiert und bis zum Ende der Messungen unter Stickstoff gehandhabt.

Abbildung 1 zeigt das RAIR-Spektrum einer APS-Monoschicht auf oxidiertem Aluminium^[9]. Die Dicke der Probe wurde mit optischer Ellipsometrie zu 0.6 ± 0.1 nm bestimmt^[10]; der fortschreitende Kontaktwinkel θ_a betrug $52 \pm 2^\circ$. Das RAIR-Spektrum zeigt zwei Maxima bei 1610 cm^{-1} und 1583 cm^{-1} , die assoziierten bzw. freien Aminogruppen zugeordnet werden können. Das Amin kann Wasserstoffbrückenbindungen zur Ethoxy-, Silanol- oder zu Oberflächen-Hydroxygruppen bilden, wodurch die Frequenz der N-H-Deformationsschwingung zunimmt^[11]. Die Wasserstoffbrückenbindung könnte die Aminogruppe zur Oberfläche ziehen und dadurch die gesamte Filmdicke verringern.

Abbildung 2 zeigt das QCM-Signal für die Adsorption von APS bei rigorosem Feuchtigkeitsausschluß^[12]. Bei der Einwirkung von gasförmigem APS nimmt die Frequenzverschiebung stetig zu. Um physisorbiertes Material zu entfernen, wurde das Reaktionsgefäß mehrere Male evakuiert und mit Stickstoff gespült. Nach den QCM-Ergebnissen entspricht die verbleibende Masse einer chemisorbierten APS-Monoschicht; die Frequenzanzeige der QCM ist nach Anlegen des Vakuums für einige Tage stabil. Die Frequenzänderung ΔF , die in mehreren Experimenten gemessen wurde,

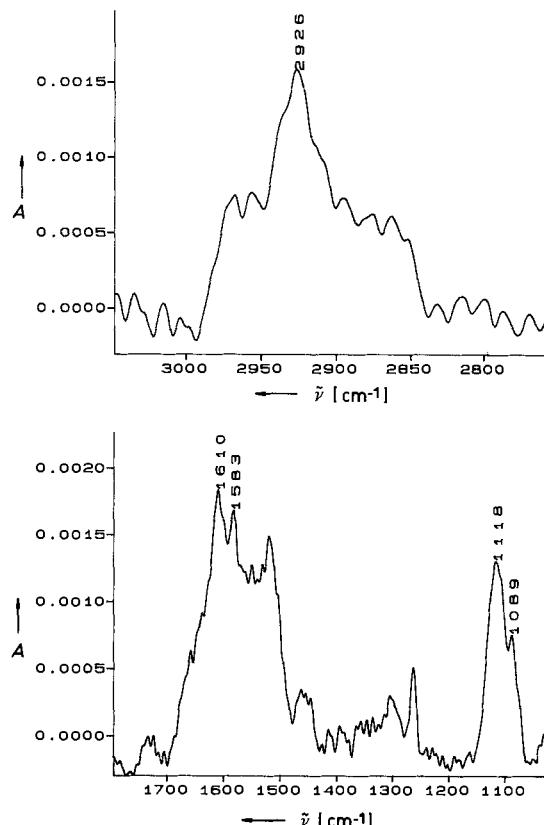


Abb. 1. RAIR-Spektrum einer APS-Monoschicht auf oxidiertem Aluminium. A: Absorption (willkürliche Einheiten).

beträgt im Durchschnitt 48 ± 2 Hz. Dies ist äquivalent mit einer Belegung von 5.2 ± 0.2 APS-Molekülen pro nm^2 , wenn man annimmt, daß $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_2$ -Spezies an der Oberfläche angelagert sind^[13]. Bei diesem Bedeckungsgrad besetzt jedes APS-Molekül im Durchschnitt 1.9 nm^2 ^[14]. Diese Daten stimmen mit der Anlagerung von ungefähr einer Monoschicht APS durch Gasphasenabscheidung auf der Aluminiumoberfläche überein.

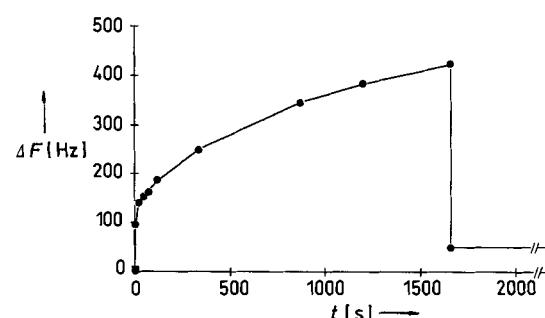


Abb. 2. QCM-Signal der Adsorption von APS unter rigorosem Feuchtigkeitsausschluß. Nach der Evakuierung verbleibt nur eine Monoschicht auf der Elektrodenoberfläche der QCM.

Zur weiteren Umsetzung mit gasförmigem Chlordinmethyldisilan wurden die Plättchen bei Raumtemperatur 15 Minuten unter Stickstoff in einem mit 0.5 mL des Silans gefüllten Reaktionsgefäß belassen. Nach dieser Behandlung hatte die Dicke der Monoschicht um 0.5 ± 0.1 nm zugenommen.

Das dazugehörige RAIR-Spektrum ist in Abbildung 3 dargestellt. Nun treten intensivere Banden bei 2962 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} und 1259 cm^{-1} auf, die den C-H-Streck- und Deformationsschwingungen der neu gebundenen Dimethyl-

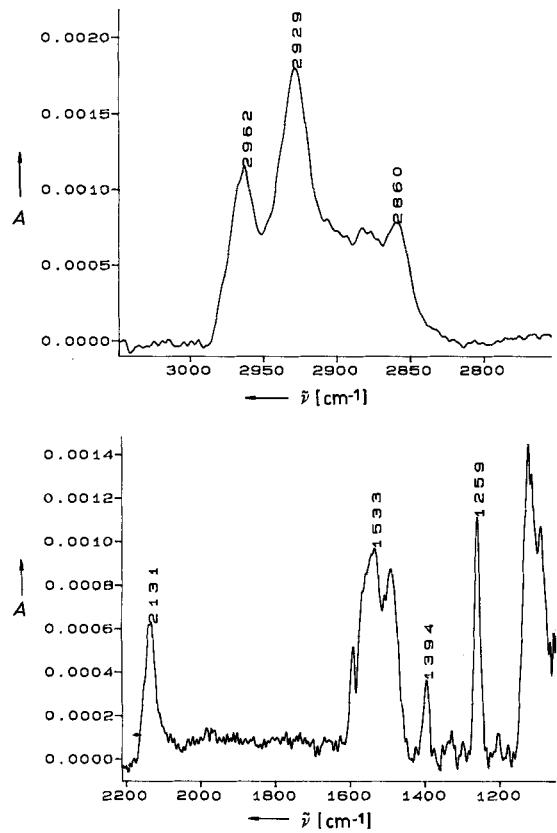


Abb. 3. RAIR-Spektrum nach der Reaktion der APS-Monoschicht mit Chlordimethylsilan. A: Absorption (willkürliche Einheiten).

silylgruppe zugeordnet werden können. Die Bande bei 2860 cm^{-1} überlappt mit der CH_2 -Streckschwingung der Propylgruppe von APS. Die Bande bei 2131 cm^{-1} ist für die Si-H-Streckschwingung charakteristisch. Diese Bande ist verglichen mit der entsprechenden Bande von flüssigem Chlordimethylsilan (2175 cm^{-1} , Transmissionsspektrum) um ungefähr 40 cm^{-1} verschoben. Diese Verschiebung wird auf die veränderte elektronische Umgebung nach Austausch des Chloratoms zurückgeführt^[15]. Die Bande bei 1394 cm^{-1} ist nach der Reaktion viel stärker und wird der Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppe, die der NH_2^+ -Gruppe direkt benachbart ist, zugeordnet, die Bande bei 1533 cm^{-1} der NH_2^+ -Deformationsschwingung. Der fortschreitende Kontaktwinkel nimmt von $52 \pm 2^\circ$ für den APS-Film auf $41 \pm 3^\circ$ nach der Reaktion ab. Die verstärkte Benetzbartigkeit der Probe nach der Reaktion ist in Übereinstimmung mit der Bildung eines Ammonium-Salzes, wie bereits aus den RAIR-Daten folgt. Die neu gebildete oberste Schicht aus Dimethylsilan-Einheiten scheint fehlgeordnet zu sein, was das Eindringen von Wasser in den Film ermöglicht. Dies ist in Einklang mit anderen Berichten, nach denen auch kurzketige *n*-Alkylthiole keine wohlgeordneten Monoschichten bilden^[16].

Die mittlere Frequenzverschiebung aus einer Vielzahl von QCM-Messungen beträgt $33 \pm 2\text{ Hz}$, was 5.3 ± 0.2 zusätzlichen HMe_2SiCl -Molekülen pro nm^2 entspricht; innerhalb der Meßgenauigkeit haben somit alle immobilisierten Aminogruppen mit gasförmigem Chlordimethylsilan reagiert. Im Gegensatz zu Umsetzungen an dicht gepackten, selbstorganisierten Monoschichten ist diese Umsetzung quantitativ, da der APS-Film nicht hochgeordnet ist.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4948]

CAS-Registry-Nummern:
 Me_2SiHCl , 1066-35-9; $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 919-30-2.

- [1] a) A. Ulman, N. Tillman, *Langmuir* **1989**, *5*, 1418; b) H. Lee, L. J. Kepley, H. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618; c) R. Maoz, J. Sagiv, *Langmuir* **1987**, *3*, 1034; d) S. R. Wasserman, Y. Tao, G. M. Whitesides, *ibid.* **1989**, *5*, 1074.
- [2] a) C. Lu, A. W. Czanderma in *Applications of Quartz-Crystal Microbalance, Methods and Phenomena*, Vol. 7, Elsevier, New York, **1984**; b) M. D. Ward, D. A. Buttry, *Science* **1990**, *249*, 1000; c) R. Schumacher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 329; d) R. R. McCaffery, S. Bruckenstein, P. N. Prasad, *Langmuir*, **1986**, *2*, 228.
- [3] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206.
- [4] M. R. Deakin, T. Li, O. R. Melroy, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 343.
- [5] R. C. Thomas, L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Langmuir* **1991**, *7*, 620.
- [6] a) C. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 506; *Adv. Mater.* **1989**, *110*; b) R. Russo, E. Korenic, L. Dubois, *J. Phys. Chem.* **1990**, *93*, 767; c) J. Gun, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *112*, 457.
- [7] D. Kurth, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, eingereicht.
- [8] Ultrareines Aluminium (99.999 %) wurde bei einem Basisdruck von 10^{-6} Torr auf Glasplättchen aufgedampft. Die Aluminiumplättchen wurden in Stickstoff- oder Sauerstoffplasma gereinigt und Wasserdampf ausgesetzt. Auf diese Weise bildet sich eine amorphe Aluminium-Hydroxid-Oxid-Schicht von 5–10 nm Schichtdicke, wie durch optische Ellipsometrie gezeigt wurde (P. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211, zit. Lit.). So hergestellte Plättchen wurden vollständig mit Wasser benetzt (M. E. Schrader, *Surf. Contam. Genesis Detect. Control. Proc. Symp.* **1978**, *1979*, *2*, 541).
- [9] RAIR-Spektren wurden an einem Mattson-Polaris-FT-IR-Spektrometer mit einem Harrick-Zusatz und einem MCT-Detektor unter einem Einfallswinkel von 86° aufgenommen. 1000 Scans wurden registriert. Die Spektren der Probe wurden mit einem vorgereinigten Goldplättchen als Referenz ausgewertet. Die Grundlinie der Spektren wurde elektronisch mit zwei oder drei Basispunkten für höhere und niedrigere Frequenz korrigiert.
- [10] Ellipsometrische Messungen wurden an einem Rudolf-Research-Ellipsometer (43603-200E) mit einem He-Ne-Laser unter einem Einfallswinkel von 70° und einem Azimuth von $45^\circ/135^\circ$ des Kompensators durchgeführt. Die Schichtdicke wurde unter Verwendung des komplexen Brechungsindex des Substrats, der vor der Derivatisierung bestimmt wurde, und dem Gesamtbrechungsindex des Films mit einem an den Sandia National Laboratories entwickelten Algorithmus berechnet (H. L. Tardy, *Ellipse User's Manual and Program Reference*, Report No. 89-0008, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, **1989**).
- [11] K. Nakanishi, P. H. Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2. Aufl., Holden-Day, San Francisco, **1977**.
- [12] Die QCM-Messungen wurden an polierten AT-geschnittenen Kristallen (AT: Schnittlage bezüglich der Kristallachsen) mit Aluminiumelektroden bei einer Frequenz von 9 MHz durchgeführt. Eine Oberflächenrauhigkeit von 15 %, bestimmt über die Stickstoffadsorptionsisotherme, wurde berücksichtigt.
- [13] Die Banden bei 2975 , 2888 und 1390 cm^{-1} in dem RAIR-Spektrum spiegeln das Auftreten von Ethoxygruppen innerhalb der an der Oberfläche verankerten APS-Einheit wider. Die Banden bei 1089 und 1118 cm^{-1} sind für oligomere Siloxane charakteristisch und zeigen die Abspaltung von Ethoxygruppen und teilweise Quervernetzung auf der Oberfläche an.
- [14] C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *Langmuir*, **1990**, *6*, 682.
- [15] D. Anderson in *Analysis of Silicones* (Hrsg.: A. Smith), Wiley, New York, **1974**, Kap. 10.
- [16] a) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559; b) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *ibid.* **1988**, *110*, 5897.

Kristalline Stickstoffoxide – Struktur von N_2O_3 mit einer Anmerkung zur Struktur von N_2O_5

Von Arndt Simon*, Jörg Horakh, Axel Obermeyer und Horst Borrmann

Die Kenntnis der Strukturen der kristallinen Stickstoffoxide N_2O , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 ist noch lückenhaft. So wird die Aufklärung der Strukturen von $\text{N}_2\text{O}_3^{[1]}$ und $\text{N}_2\text{O}_2^{[2]}$ durch die Lagefehlordnung der Moleküle erschwert. Raman-Spektren^[3] widersprechen der für N_2O_5 im Kristall ermittelten Struktur $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$ mit linearen NO_2^+ -Ionen^[4].

[*] Prof. Dr. A. Simon, J. Horakh, A. Obermeyer, Dr. H. Borrmann
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80