

^{29}Si -NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. IV [1]

Untersuchungen zur Kondensation der Monokieselsäure [2]

Von G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, D. HOEBBEL und W. WIEKER

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

Inhaltsübersicht. Die Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure, die durch Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in verd. HCl hergestellt wurde, werden mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Es wird gezeigt, daß als erstes, über längere Zeit stabiles Kondensationsprodukt nicht Di-, sondern Cyclotriokieselsäure gebildet wird. Der weitere Verlauf der Kondensation führt über höhere mono- und polycyclische Kieselsäuren zu verzweigten und vernetzten hochmolekularen Produkten. Die Kinetik der Kondensationsreaktionen wird in Abhängigkeit von SiO_2 -Konzentration und pH-Wert untersucht und der Kondensationsmechanismus besonders im niedermolekularen Bereich diskutiert.

^{29}Si -NMR Spectroscopy of Silicate Solutions. IV. Investigations on the Condensation of Monosilicic Acid

Abstract. Condensation reactions of the monosilicic acid prepared by hydrolysis of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ in diluted HCl are investigated by ^{29}Si -n.m.r. spectroscopy. It is shown that the first product of the condensation, which is stable for some time, is not di- but cyclotrisilicic acid. The condensation then proceeds via higher monocyclic and polycyclic acids to branched and crosslinked polymer products. The kinetics of the condensation reactions is investigated in the dependence on SiO_2 concentration and pH value. The mechanism of the condensation, particularly that in the low molecular range, is discussed.

Einführung

Wie wir in den vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe [1, 3, 4] zeigen konnten, steht mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eine informative Untersuchungsmethode zur Verfügung, die es gestattet, besonders im niedermolekularen Bereich zu detaillierten Aussagen über den Aufbau kondensierter Silicatanionen in Lösung zu gelangen. Da trotz zahlreicher Arbeiten (s. [5, 6] und dort zitierte Literatur) noch keine vollständige Klarheit über die bei der Kondensation der Monokieselsäure auftretenden Reaktionen und deren Kinetik besteht, haben wir die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zur weiteren Klärung dieser Probleme eingesetzt. Gegenüber den meisten der bisher verwendeten Untersuchungsmethoden, von denen besonders die Molybdat- und Silylierungsmethode sowie die Papierchromatographie [5] wesentliche Ergebnisse lieferten, hat die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie den Vorteil, daß sie den direkten, selektiven Nachweis der Kieselsäurebaugruppen und in

einfachen Fällen auch von definierten Kieselsäuretypen gestattet und zur Durchführung der Messung keine die Kondensationsreaktion beeinflussenden Eingriffe in das zu untersuchende System erforderlich sind. Von Nachteil ist dagegen die relativ geringe Nachweisempfindlichkeit der Methode und damit die Notwendigkeit, möglichst konzentrierte Lösungen zu untersuchen, sowie die geringe Aussagekraft im Bereich hochmolekularer Kieselsäuren. Detaillierte Informationen über den gesamten Kondensationsbereich lassen sich somit nur durch einen kombinierten Einsatz der genannten Untersuchungsverfahren erhalten. Da in der vorliegenden Arbeit vorwiegend über ^{29}Si -NMR-spektroskopische Messungen berichtet werden soll, betreffen die erhaltenen Ergebnisse besonders die ersten Kondensationsschritte, in denen noch relativ niedermolekulare Kieselsäuren vorliegen. Der direkte Vergleich mit den anderen Methoden bleibt einer folgenden Mitteilung dieser Reihe vorbehalten.

Durchführung der Messungen und Signalzuordnung

Die Monokieselsäurelösungen wurden durch Hydrolyse von Tetramethoxysilan in verdünnter HCl bei 0°C hergestellt und sofort auf Temperaturen wenig oberhalb des Gefrierpunktes der Lösungen abgekühlt, um die Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäuren möglichst gering zu halten. Anschließend wurden bei dieser Temperatur in definierten Zeitabständen die ^{29}Si -NMR-Spektren aufgenommen. Da zur Erzielung eines ausreichenden Signal-Rauschverhältnisses eine Spektrenakkumulation über Meßzeiten von 6 min bis etwa 1 h (für höherkondensierte Proben z. T. noch länger) erforderlich war, wurde bei der Auswertung als „Reaktionszeit“ t jeweils die Zeit zwischen Hydrolyse und Mitte der Meßzeit jedes Spektrums angesetzt. Damit wurde dem Umstand Rechnung getragen, daß im Spektrum der über die Meßzeit integral erfaßte Zustand des Kondensationsvorganges wiedergegeben wird. Der hierbei eingeführte Fehler wird jedoch dadurch eingeschränkt, daß die kürzeren Meßzeiten für den Beginn der Meßreihe, d. h. für die Beobachtung der niedermolekularen Kieselsäuren, die längsten für den höhermolekularen Zustand angewandt werden müssen, in dem nur noch langsame zeitliche Änderungen im Spektrum beobachtet werden. In Tab. 1 sind Konzentration, pH-Wert und Reaktionstemperatur der untersuchten Kieselsäurelösungen zusammengestellt.

Tabelle 1 Konzentration, pH-Wert und Reaktionstemperatur der untersuchten Kieselsäurelösungen

Nr.	Konzentration	pH-Wert	Temperatur
I	1,56 m	2	-13°C
II	1,56 m	1	-15°C
III	1,56 m	0	-20°C
IV	0,50 m	2	-2°C

Als typisches Beispiel soll zunächst die Signalzuordnung in den Spektren der Lösung I (1,5 m Kieselsäure, $\text{pH} = 2$, -13°C) diskutiert werden. Kinetik und Mechanismus der Kondensationsreaktionen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

In Abb. 1 sind einige der nach verschiedenen Zeiten erhaltenen ^{29}Si -NMR-Spektren wiedergegeben, die besonders charakteristisch für die während des Kondensationsvorganges beobachteten Änderungen sind.

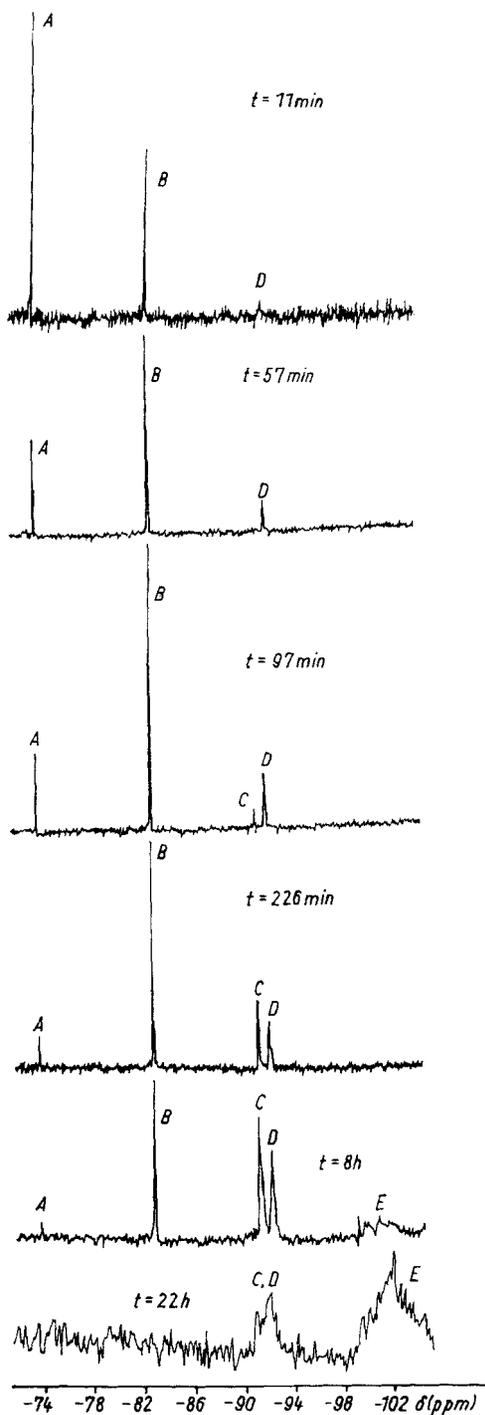
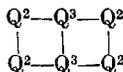


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektren der 1,56 m Monokieselsäure bei $\text{pH} = 2$ und $T = -13^\circ\text{C}$ nach verschiedenen Reaktionszeiten t . (δ bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld)

Das Resonanzsignal A mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = -73,5$ ppm¹⁾, dessen Intensität mit steigender Reaktionszeit stark abnimmt, ist der Mono-KS²⁾ zuzuordnen. In Übereinstimmung damit tritt in salzsauren Lösungen der Monosilikate $\text{BaH}_2\text{SiO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (pH 1–2, $c_{\text{SiO}_2} = 0,5$ m) das Signal der Mono-KS bei $\delta = -73,0$ ppm auf. Damit ergibt sich im Vergleich zum δ -Wert der Monosilikatanionen in stark alkalischen Na-Silikatlösungen [4] eine Verschiebung von 2–3 ppm nach höherem Feld, was auf die in [4] diskutierte Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom pH-Wert zurückzuführen ist. Analoge Verschiebungen werden für die übrigen Signale beobachtet.

Das zweite, ebenfalls als scharfes Singulett auftretende Signal B bei $\delta = -82,9$ ppm kann überraschenderweise nicht der als Produkt der Kondensation zweier Monokieselsäuremoleküle primär zu erwartenden Di-KS [5, 6] zugeordnet werden, da deren ²⁹Si-NMR-Signal in salzsauren Lösungen (pH 1–2) der Disilikate $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ und $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bei $\delta = -78,5$ ppm beobachtet wird. Frühere Untersuchungen an Alkalisilikatlösungen [4] hatten ergeben, daß die Signale der Mittelgruppen-Si-Atome (Q²)³⁾ von Cyclotrisilikatanionen gegenüber solchen von größeren Ring- bzw. Kettensilikatanionen um etwa 8–10 ppm nach tieferem Feld verschoben sind und etwa 2–3 ppm oberhalb der Endgruppen Q¹ von Disilikatanionen auftreten. Wir ordnen deshalb das Signal B bei $\delta = -82,9$ ppm der Cyclotriokieselsäure zu, was auch durch das Spektrum einer sauren Bariumcyclotrisilikatlösung ($\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) bestätigt wird, das neben der Di-KS bei $\delta = -78,3$ ppm das der Cyclotri-KS entsprechende Signal bei $\delta = -82,2$ ppm zeigt.

In dem für Mittelgruppen typischen Bereich werden zwei weitere Signale bei $\delta = -91,5$ (C) und $\delta = -92,6$ ppm (D) beobachtet, die zunächst nur sehr geringe, mit zunehmender Reaktionszeit aber deutlich steigende Intensität aufweisen. Da in keinem der aufgenommenen Spektren Endgruppen nachgewiesen werden konnten, müssen diese Signale von Kieselsäuren mit cyclischer oder sehr langkettiger Struktur hervorgerufen werden. In Analogie zu den Ergebnissen an cyclischen Organosiloxanen [7, 8] ist das Signal C bei $\delta = -91,5$ ppm der Cyclotetra-, Signal D bei $\delta = -92,6$ ppm Cyclopenta-, Cyclohexa- und eventuell höheren Cyclo-Kieselsäuren oder hochmolekularen kettenförmigen Polykieselsäuren zuzuordnen. Beide Signale zeigen mit steigender Reaktionszeit deutliche Verbreiterungen bzw. Aufspaltungen, woraus geschlossen werden kann, daß sich hier die Signale verschiedenartiger cyclischer bzw. polycyclischer Kieselsäuretypen überlagern. Der in der Signalgruppe C deutlich ausgeprägte Peak geringerer Intensität bei $\delta = -91,8$ ppm könnte z. B. den Q²-Gruppen der Bicyclohexa-KS der Konstitution



zugeschrieben werden. Die Zuordnung des Signals C zur Cyclotetra-KS wird durch das ²⁹Si-NMR-Spektrum einer salzsauren Lösung des Bleicyclotetrasilikats $(\text{Pb}_2\text{O})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ [9] gestützt, das einen δ -Wert von $-91,0$ ppm aufweist. Die auch in dieser Lösung einsetzende Kondensation zu höheren Cyclo-KS zeigt sich an den mit geringer Intensität auftretenden Signalen bei $\delta = -92,1$ und $-100,5$ ppm.

Mit steigender Reaktionszeit treten im Bereich um $\delta = -100$ ppm weitere Signale (E) auf, die Verzweigungsgruppen Q³ zugeordnet werden. In Übereinstimmung damit zeigt die aus acht Q³-Gruppen aufgebaute Doppelvierring-KS des Tetramethylammoniumsilicats [10] in 0,6 n HCl-Lösung eine chemische Verschiebung von $\delta = -100,6$ ppm. Wie bereits bei den Alkalisilikatlösungen [4], werden im Signal E starke Linienverbreiterungen beobachtet, die auf das Vorhandensein verschiede-

1) Alle chemischen Verschiebungen δ sind auf Tetramethylsilan bezogen, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld.

2) KS wird im folgenden als Abkürzung für Kieselsäure verwendet.

3) In Übereinstimmung mit der in der Organosiloxanchemie gebräuchlichen Symbolik werden die SiO_4 -Baugruppen der Kieselsäuren mit Q bezeichnet, der hochgestellte Index gibt die Zahl der von der betrachteten Gruppe ausgehenden SiOSi-Verknüpfungen an.

ner Q³-Gruppen mit unterschiedlicher Umgebung hinweisen. Die einzelnen Peaks sind hier gezielt nur schwer zuzuordnen, möglicherweise kann das zuerst auftretende Signal bei δ = -100,3 ppm den beiden äquivalenten Q³-Si-Atomen der Bicyclohexa-KS zugeschrieben werden.

Die für hochkondensierte, vernetzte Kieselsäure zu erwartenden Signale der Vernetzungsgruppen Q⁴ können im Spektrum nicht eindeutig nachgewiesen werden, da sie zu stark verbreiterten, wenig charakteristischen Peaks führen. Nach langen Reaktionszeiten wird im Bereich von etwa δ = -11,0 ppm ein sehr breites Signal beobachtet, das jedoch stark von dem des Glases aus dem HF-Spulenträger des Spektrometermeßkopfes bzw. des Probenröhrchens überlagert wird und demzufolge nicht zur Auswertung herangezogen werden kann.

In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen der im Verlauf der Kieselsäurekondensation sowie in den untersuchten sauren Lösungen der Modellsilikate auftretenden Signale und ihre Zuordnung zusammengestellt. Da auch in den angesäuerten Silikatlösungen Kondensationsreaktionen ablaufen, werden hier ebenfalls stets mehrere Kieselsäuretypen unterschiedlicher Struktur beobachtet.

Tabelle 2 ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen (δ in ppm gegen TMS, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld) von Kieselsäuren und defizienten Silikaten (CSiO₄ 0,3–0,5 m; pH 1–2; T -3°C)

	Mono-KS	Di-KS	Cyclo- tri-KS	Cyclo- tetra-KS	Cyclo- poly-KS	Verzweigungs- gruppen Q ³
Kieselsäurelösung	-73,5	—	-82,9	-91,5	-92,6	-100,3/-101,3
Ba ₂ H ₂ SiO ₄ · 5 H ₂ O	-73,0	—	-82,3	-90,9	-91,8	—
γ-Ca ₃ SiO ₄	-73,0	—	-82,2	-90,8	-92,0	—
Na ₂ H ₂ SiO ₄ · 8 H ₂ O	—	-78,4	-82,1	—	—	—
Na ₆ Si ₂ O ₇	—	-78,5	-82,2	—	—	—
Ca ₂ Na ₂ Si ₂ O ₇	—	-78,5	-82,2	—	—	—
Ba ₃ Si ₃ O ₉	—	-78,3	-82,2	—	—	—
[Pb ₂ O] ₄ Si ₄ O ₁₂	—	—	—	-91,0	-92,1	-100,5
[N(CH ₃) ₄] ₆ Si ₆ O ₂₀	-73,2	—	—	—	—	-99,4/-100,5/ -100,7
Ca ₄ Na ₄ Si ₆ O ₁₈	—	—	—	-90,4/ -91,0	-91,9	-97,8/-99,4

Kinetik und Mechanismus der Kondensationsreaktionen

Die an den Kieselsäurelösungen I–IV (s. Tab. 1) durchgeführten Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [5, 6], daß die Kondensation in allen vier Fällen über gleichartige Zwischenstufen erfolgt und die Kieselsäurekonzentration bzw. der pH-Wert im wesentlichen nur die Geschwindigkeit der auftretenden Kondensationsreaktionen beeinflussen. Die zeitlichen Konzentrationsänderungen der während der Kondensation auftretenden Kieselsäuretypen bzw. Baugruppen wurde anhand der Intensitätsänderungen der beobachteten Signale verfolgt⁴⁾ (Abb. 2–4). Die %-Angaben beziehen sich auf den Anteil am Gesamt-Si-Gehalt, der sich aus der Summe aller auftretenden Signalintensitäten ergibt.

Am langsamsten verläuft die Kondensation erwartungsgemäß in Lösung IV (KS-Konzentration 0,5 m, pH = 2, T = -2°C s. Abb. 2), die die geringste KS-Konzentration besitzt und mit einem pH = 2 im Bereich des Stabilitätsoptimums

⁴⁾ Zur Anwendbarkeit der Signalintensitäten als Konzentrationsmaß siehe experimenteller Teil.

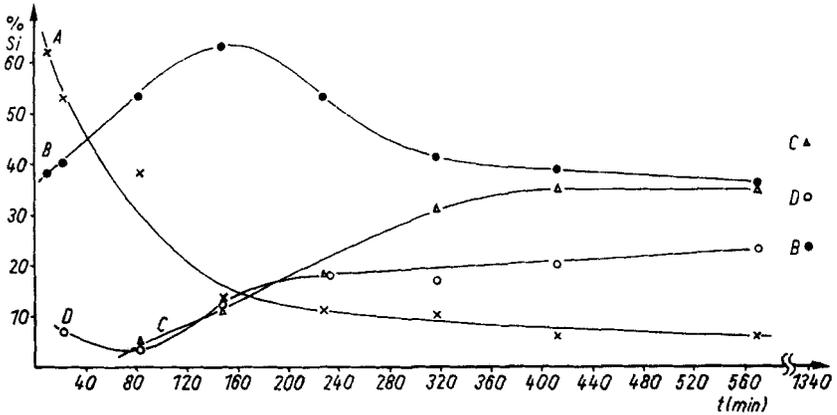


Abb. 2 Relative Konzentrationsänderungen (in % Si) der Mono-(A), Cyclotri-(B), Cyclotetra-(C) und höheren Cyclokieselsäuren (D) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t für Lösung IV ($C_{\text{SiO}_2} = 0,5 \text{ m}$, $\text{pH} = 2$, $T = -2^\circ\text{C}$)

der Mono-KS liegt [6]. Die erste Messung ($t = 10 \text{ min}$) ergibt hier 62% Mono- und 38% Cyclotri-KS, dagegen keinen Hinweis auf Di-KS oder höherkondensierte Spezies. Mit zunehmender Zeit nimmt die Konzentration der Mono-KS (Kurve A) stetig ab, beträgt nach 570 min nur noch 6% und ist nach 22 h nicht mehr nachweisbar. Die Konzentration der Cyclotri-KS (Kurve B) nimmt dagegen zunächst deutlich zu, zeigt mit 63% nach 148 min ein Maximum und sinkt anschließend ebenfalls deutlich ab, ist jedoch nach 22 h noch mit 23% am Kondensationsgleichgewicht beteiligt. Bei $t = 22 \text{ min}$ wird mit dem Signal D das Auftreten von etwa 7% Cyclo-KS mit mehr als vier Si-Atomen im Ring beobachtet, deren Konzentration zunächst auf etwa 4% abnimmt ($t = 82 \text{ min}$), um dann auf 33% nach 22 h anzusteigen. Die Cyclotetra-KS (einschließlich Vierringen in polycyclischen Strukturen) (Kurve C) tritt bei $t = 82 \text{ min}$ zunächst mit nur etwa 5% in Erscheinung und erreicht nach zunächst stärkerem, dann schwächerem Anstieg bei 22 h mit 44% die höchste Konzentration aller beobachteten Kieselsäuretypen. Verzweigungsgruppen werden in der Lösung IV auch nach 22 h noch nicht beobachtet.

Die Untersuchung der Lösung I (KS-Konzentration 1,5 m, $\text{pH} = 2$, $T = -13^\circ\text{C}$) zeigt ein ganz analoges Bild (Abb. 3). Allerdings ist zu erkennen, daß hier die Kondensationsreaktionen bedeutend schneller ablaufen. So werden z. B. bereits im ersten Spektrum nach $t = 11 \text{ min}$ neben Mono- und Cyclotri-KS auch Cyclo-KS mit mehr als vier Si-Atomen im Ring beobachtet und die Konzentrationsabnahme der Mono-KS (Kurve A) sowie die Zunahme der Cyclo-tri-KS (Kurve B) erfolgt bedeutend schneller. Der Anteil an höheren Cyclo-KS (Kurve D) erreicht bei $t = 1320 \text{ min}$ mit 27% seinen größten Wert, die bei $t = 57 \text{ min}$ beobachtete Bildung von Cyclotetra-KS und polycyclischen KS (Kurve C) steigt zunächst linear an, fällt aber bei längerer Reaktionszeit wieder merklich

ab. Nach $t = 154$ min werden etwa 2% Verzweigungsgruppen festgestellt, deren Konzentration schnell ansteigt und nach 22 h mit 67% die höchste Konzentration erreicht (Kurve E).

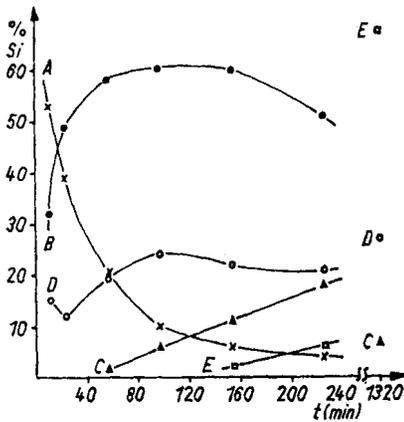


Abb. 3 Relative Konzentrationsänderungen (in % Si) der Mono-(A), Cyclotri-(B), Cyclotetra-(C), höheren Cyclo Kieselsäuren (D) und Verzweigungsgruppen (E) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t für Lösung I ($C_{SiO_2} = 1,56$ m, $pH = 2$, $T = -13^\circ C$)

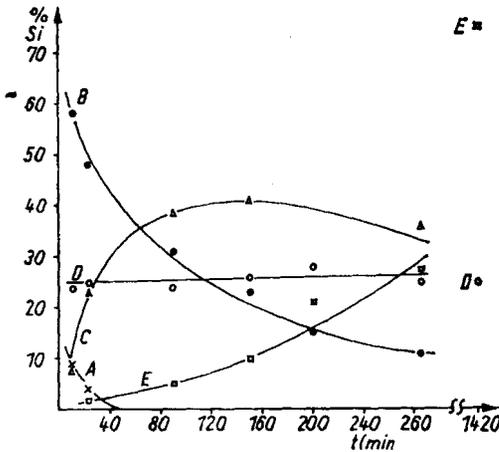


Abb. 4 Relative Konzentrationsänderungen (in % Si) der Mono-(A), Cyclotri-(B), Cyclotetra-(C), höheren Cyclo Kieselsäuren (D) und Verzweigungsgruppen (E) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t für Lösung II ($C_{SiO_2} = 1,56$ m, $pH = 1$, $T = -15^\circ C$)

Wie Abb. 4 zeigt, bewirkt die Änderung des pH-Werts der 1,56 m KS-Lösung von 2 auf 1 (Lösung II) eine weitere, starke Beschleunigung des Kondensationsablaufes. Bei $t = 11$ min werden in diesem System nur noch 9% Mono-KS, aber bereits 58% Cyclotri-, 9% Cyclotetra- und 23% höhere Cyclo-KS gefunden. Die Konzentration der Mono-KS nimmt schnell ab (Kurve A) und liegt bei $t = 90$ min

schon unter der Nachweisgrenze, auch die Cyclotri-KS (Kurve B) zeigt nicht mehr das in den Lösungen I und IV beobachtete Maximum, sondern eine stetige Konzentrationsabnahme. Der Anteil an Cyclotetra-KS und polycyclischen KS mit Vierringstrukturen (Kurve C) steigt zunächst rasch an, nimmt jedoch bereits nach 150 min wieder ab, während die Konzentration an höheren Cyclo-KS (Kurve D) über die gesamte Beobachtungsdauer mit etwa 25% nahezu konstant bleibt. Den stärksten Anstieg zeigt auch hier die Konzentration der Verzweigungsgruppen (Kurve E), die mit etwa 75% nach 22 h den mit Abstand größten Anteil der erfaßten kondensierten Kieselsäuren darstellen.

In Lösung III (1,5 m, pH = 0, T = -20°C) verläuft die Kondensation bereits so schnell, daß sie bei den erforderlichen Meßzeiten im Einzelnen nicht mehr verfolgt werden kann. Bei t = 22 min ist Mono-KS nur noch in sehr geringer Konzentration (etwa 1%) vorhanden, die Konzentration an Cyclotri-KS hat ebenfalls bereits stark abgenommen. Den größten Anteil bilden zu diesem Zeitpunkt die niedermolekularen Cyclo-KS und auch Verzweigungsgruppen sind in merklicher Konzentration vorhanden. Nach 33 bzw. 66 min Reaktionszeit erreichen diese die größte Konzentration, zusätzlich wird hier im Bereich der Vernetzungsgruppen ein deutliches, stark verbreitertes Signal beobachtet. In geringer Konzentration (etwa 10%) sind jedoch noch niedermolekulare Cyclo-KS nachweisbar.

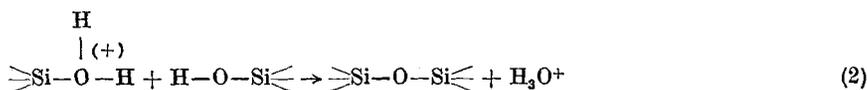
Zur weiteren Charakterisierung des Kondensationsvorganges wurde für die Lösung I und IV die Reaktionsordnung des ersten Reaktionsschrittes, der Kondensation der Mono-KS, bestimmt. Die Darstellung von $1/c$ über t ergibt in beiden Fällen mit guter Näherung eine Gerade, d. h. die Kondensation der Mono-KS kann als Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden. Die lineare Regression ergab Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $k_2 = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{s}$ für Lösung I und $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{s}$ für Lösung IV. Daraus berechnen sich mit den entsprechenden Ausgangskonzentrationen (1,56 m bzw. 0,50 m) Halbwertszeiten von $\tau_{1/2} = 583 \text{ s}$ für Lsg. I bzw. $\tau_{1/2} = 1935 \text{ s}$ für Lösung IV. Die analoge Auswertung der Konzentrationskurven der übrigen Spezies wurde nicht durchgeführt, da diese durch komplexe Folgereaktionen bestimmt werden und so keine direkten Aussagen über den Reaktionsablauf gestatten.

Zusammenfassende Diskussion des Kondensationsverlaufs

Da die Abnahme der Mono-KS-Konzentration einer Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung folgt, kann angenommen werden, daß im ersten Schritt der Kondensationsreaktion zunächst zwei Molekeln Mono-KS zu einer Molekel Di-KS reagieren. Da letztere jedoch in keinem Falle in den untersuchten KS-Lösungen nachgewiesen werden konnte, muß weiter gefolgert werden, daß die Di-KS sofort nach ihrer Bildung mit einer weiteren Molekel Mono-KS Cyclotri-KS bildet. Die Bildung von Cyclotrikieselsäure als erstes nachweisbares Kondensationsprodukt steht im Gegensatz zu früheren Arbeiten [5, 6], in denen unter ähnlichen Reaktionsbedingungen das Auftreten von über längere Zeit stabiler Di-KS diskutiert wird. Bei diesen Untersuchungen wurden, mit Ausnahme der Papierchromato-

graphie, Methoden eingesetzt, die keinen selektiven Nachweis der einzelnen auftretenden KS-Typen gestatten, sondern nur den summarischen Zustand des Systems beschreiben (Molybdatmethode [5], Kryoskopie [6]). Bei der Papierchromatographie ist die Cyclotri-KS nicht eindeutig von der Mono- bzw. Di-KS zu trennen. Es erscheint deshalb durchaus möglich, daß die Meßergebnisse dieser Arbeiten auch auf der Grundlage des oben diskutierten, über die Cyclotri-KS laufenden, Kondensationsmechanismus interpretiert werden können.

Da in den NMR-Spektren auch im weiteren Verlauf der Kondensationsreaktionen keine $-\text{Si}(\text{OH})_3$ -Endgruppen beobachtet werden, sind diese unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen offensichtlich nicht stabil, sondern erst die nach ihrer Kondensation gebildeten $>\text{Si}(\text{OH})_2$ -Mittelgruppen weisen die erforderliche Beständigkeit auf, um stabilere Produkte zu bilden. Dies dürfte im wesentlichen auf eine sterische Beeinflussung des in saurer Lösung überwiegenden protonenkatalysierten Kondensationsmechanismus nach Gl. (1–2) zurückzuführen sein.



Da an den $>\text{Si}(\text{OH})_2$ -Mittelgruppen bereits zwei raumfüllende SiO_4 -Tetraeder gebunden sind, wird im Vergleich zur $-\text{Si}(\text{OH})_3$ -Endgruppe mit nur einer benachbarten SiO_4 -Gruppe sowohl die Protonenanlagerung nach Gl. (1), als auch der nucleophile Angriff des SiOH-Sauerstoffs auf das Si-Atom des Reaktionspartners nach Gl. (2) erschwert und damit die Kondensation der Mittelgruppen verlangsamt. Derartige sterische Substituenteneffekte wurden bei der Kondensation von Organosilanolen eindeutig nachgewiesen [11, 12].

Der auf die Bildung der Cyclotri-KS folgende Schritt im Kondensationsablauf führt zunächst entweder zur Entstehung von Cyclohexa-KS z. B. aus drei Molekeln Di-KS oder zur Cyclopenta-KS aus 2 Di- und einer Mono-KS-Molekel. Erst danach ist Cyclotetra-KS nachweisbar, die durch Kondensation zweier Di-KS-Molekeln oder von Cyclotri- mit Mono-KS gebildet werden kann. Mit abnehmender Konzentration der Mono-KS und damit sinkender Bildungswahrscheinlichkeit intermediärer Di-KS verringert sich mit steigender Reaktionszeit auch die Konzentration an Cyclotri-KS, zugunsten einer verstärkten Bildung von höheren mono- und polycyclischen bzw. höhermolekularen offenkettigen KS mit steigendem Gehalt an Verzweigungsgruppen. Die diesen Kondensationschritten zugrundeliegenden Reaktionen dürften sehr komplexer Natur sein und können nicht im Einzelnen beschrieben werden. Doch zeigen die beobachteten Konzentrationsänderungen, daß der Anteil an Mittelgruppen in höher kondensierten cyclischen KS im Untersuchungszeitraum relativ konstant bleibt, Cyclotri- und Cyclotetra-KS jedoch deutlich abnehmen. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Verzweigungsgruppen der höherkondensierten Kieselsäuren im wesentlichen durch Kon-

densation von $>\text{Si}(\text{OH})_2$ -Mittelgruppen gebildet werden. Die weitere Kondensation der Kieselsäuren kann mit Hilfe der vorliegenden Untersuchungen nicht mehr detailliert beschrieben werden. Sie führt zu einem starken Ansteigen der Verzweigungsgruppen, die im letzten Kondensationsschritt dann Vernetzungsgruppen bilden und damit zur Entstehung sehr hoch kondensierter Kieselsäuren führen. Untersuchungen über Konstitution und Molekulargewicht dieser hochmolekularen KS sind im Gange und werden Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein.

Experimenteller Teil

Die KS-Lösungen wurden durch Zugabe von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ zu wäßriger HCl entsprechender Normalität bei 0°C unter kräftigem Schütteln hergestellt, sofort auf die in Tab. 1 angegebene Temperatur abgekühlt, bei dieser Temperatur gehalten und in Abhängigkeit von der Zeit ^{29}Si -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Aufnahmen der ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgten mit einem NMR-Spektrometer Typ PS-100/PFT-100 der Fa. Jeol/Tokio nach der Fourier-Transform-Technik (Computer Nicolet 1085) bei einer Meßfrequenz von 19,86 MHz in Probenröhrchen von 8 mm Durchmesser. Als Standard diente $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (δ (TMS) = -79,20 ppm), das in einer getrennten Probe vermessen wurde, zur Feldstabilisierung wurde auf das ^{19}F -Signal einer in der Untersuchungsprobe befindliche CFCl_3 -Kapillare gelockt. Die verwendete Pulsbreite lag bei 12,5 μs ($\cong 45^\circ$), die Pulsabstände bei 5 s. Die Sweepbreite betrug 1500 Hz, der Speicherumfang für den FID 8 K. Die Auswertung der Signalintensitäten erfolgte über die vom Computer ausgegebenen Analogintegralkurven, die weniger empfindlich gegen Störungen durch Signalverbreiterungen oder Änderungen im Untergrundrauschen sind, als die direkt digital integrierten Intensitäten. Wie orientierende Messungen der ^{29}Si -Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 mit Hilfe der Inversion-recovery-Technik zeigten, liegen diese für die untersuchten Kieselsäuren bei etwa 5-s und damit in vergleichbarer Größenordnung zu den an Alkalisilikatlösungen gemessenen Werten [1]. Die unter den angewandten Meßbedingungen ermittelten Signalintensitäten sind somit weitgehend proportional der Zahl der Si-Atome, die das Signal hervorrufen und können als relatives Konzentrationsmaß für die auftretenden Kieselsäuretypen verwendet werden.

Literatur

- [1] III. Mitteilung: G. ENGELHARDT, Z. Chem. **15**, 495 (1975).
- [2] Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **425**, 289 (1976).
- [3] G. ENGELHARDT, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. Chem. **14**, 109 (1974).
- [4] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **418**, 17 (1975).
- [5] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **400**, 148 (1973).
- [6] G. SCHOTT u. E. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 179 (1959).
- [7] G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, J. Organomet. Chem. **54**, 115 (1973).
- [8] H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, Z. Chem. **13**, 393 (1973).
- [9] J. GÖTZ, C. R. MASSON u. L. M. CASTELLIZ in "Amorphous Materials", S. 317, Herausg. R. W. DOUGLAS u. B. ELLIS, Wiley, London 1972; J. GÖTZ, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **416**, 163 (1975).
- [10] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **384**, 43 (1971).
- [11] S. CHRZCZONOWICZ u. J. CHOJNOWSKI, Roczn. Chem. **36**, 1293 (1962).
- [12] L. H. SOMMER u. L. J. TYLER, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1030 (1954).

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1976.

Anschr. d. Verf.: Dr. habil. G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
 Prof. Dr. W. WIEKER, Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5