

Über die Silicatanionenkonstitution in Tetraethylammonium-silicaten und ihren wäßrigen Lösungen

Von D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, R. EBERT, E. LIPPMAN und M. ALLA

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

Budapest (Ungarische VR), Forschungslaboratorium für Anorganische Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

Tallinn (UdSSR), Institut für Kybernetik der Estnischen Akademie der Wissenschaften

Inhaltsübersicht. Untersuchungen mit Hilfe der Papierchromatographie, ^{29}Si -NMR und Trimethylsilylierungsmethode ergaben, daß in konzentrierten Tetraethylammoniumsilicatlösungen mit molaren TEA:Si-Verhältnissen von 2,8 bis 1 neben geringen Konzentrationen an Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Doppelvierring- und weiteren polycyclischen Silicatanionen, vorwiegend Doppeldreiring-silicatanionen vorliegen. Bei tieferen Temperaturen kristallisiert aus diesen Lösungen ein Doppeldreiring-silicat der Formel $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_6[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 57 \text{H}_2\text{O}$ aus. Konzentrierte Lösungen mit TEA:Si = 0,8 bis 0,6 enthalten hauptsächlich Doppeldrei-, Doppelvier-, Doppelfünf- und wahrscheinlich auch Doppelsechtring-silicatanionen. Aus diesen Lösungen kristallisiert stets das TEA-Doppelvierring-silicat aus. Die möglichen Ursachen für die bevorzugte Bildung von Doppeldreiring-silicatanionen in TEA-Silicatlösungen und deren Kristallisation werden diskutiert.

On the Constitution of Silicate Anions in Tetraethylammonium Silicates and their Aqueous Solutions

Abstract. Investigations by paperchromatography, ^{29}Si -NMR spectroscopy and trimethylsilylation method show that concentrated solutions of tetraethylammonium (TEA) silicates with molar TEA:Si ratios from 2.8 to 1 contain mainly double three-ring silicate anions. Besides of these small amounts of mono-, di-, tri-, tetra-, cyclotri-, cyclotetra-, double four-ring- and other polycyclic silicate anions are present. From these solutions a crystalline double three-ring silicate of the formula $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_6[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 57 \text{H}_2\text{O}$ could be obtained by crystallization at low temperature. Concentrated solutions with TEA:Si ratios of 0.8 to 0.6 contain mainly double three-, double four-, double five- and probably double six-ring silicate anions. From such solutions always the solid TEA-double four-ring silicate is obtained by crystallization. The reasons for the preferred formation of double ring silicate anions in TEA-silicate solutions and their crystallization are discussed.

Tetraalkylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen kommt neben der wachsenden Bedeutung in der Industrie [1, 2] ein erhebliches wissenschaftliches Interesse zu, da diese Gruppe von Silicaten durch ihre leichte Synthese, ihre Löslichkeit in Wasser und Säuren und die Möglichkeit einer gezielten Veränderung

der Kationengröße günstige Voraussetzungen für die Untersuchung der Eigenschaften und des Aufbaus dieser Silicate bietet.

In früheren Arbeiten [3—6] wurde bereits über den Anionenaufbau von Tetramethylammoniumsilicaten (TMASi) und Tetra-n-butylammoniumsilicaten (TBASi) berichtet. Die Untersuchungen zeigten, daß das TMASi der molaren Zusammensetzung 1 TMA:1 SiO₂:8,5 H₂O aus Doppelvierringsilicatanionen [Si₈O₂₀]⁸⁻ aufgebaut ist [3, 6], das TMASi 1,43:1:10,7 aus überwiegend Tricycloheptasilicatanionen [Si₇O₁₉]¹⁰⁻ besteht [4] und im TBASi 0,81 TBAOH:1 SiO₂:26,9 H₂O hauptsächlich Doppelfünfringsilicatanionen [Si₁₀O₂₅]¹⁰⁻ enthalten sind [5]. Erste Untersuchungen mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode an einem Tetraethylammoniumsilicat (TEASi) der Zusammensetzung 1 TEA:1 SiO₂:10,5 H₂O ergaben Hinweise auf Bicyclohexasilicatanionen [Si₆O₁₇]¹⁰⁻ [7].

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Konstitution des TEASi mit verbesserten Untersuchungsmethoden zu überprüfen und in Abhängigkeit vom TEA:Si-Verhältnis den Anionenaufbau von konzentrierten TEASi-Lösungen und ihren Kristallisationsprodukten aufzuklären.

Versuche zur Herstellung von Tetraethylammoniumsilicaten wurden bereits von SCHWARZ [8], GLIXELLI [9] und MERRILL [10] durchgeführt. Die Arbeiten enthalten keine gesicherten Angaben zur Konstitution der Silicate.

Herstellung und Zusammensetzung der untersuchten TEA-Silicatlösungen und -Silicate

Die TEA-Silicatlösungen wurden durch Auflösen gefällter Kieselsäure in wäßrigen etwa 1 m TEA-Hydroxidlösungen (TEAOH) hergestellt. Die klaren Silicatlösungen wurden analysiert und mit TEAOH auf ein bestimmtes molares TEA:SiO₂-Verhältnis eingestellt. Anschließend wurden die Lösungen über CaCl₂ soweit konzentriert, daß bei ihrer Aufbewahrung bei +4°C eine Kristallisation erfolgte und das Kristallvolumen zum Lösungsvolumen etwa 1:3 betrug. Die Analysen der konzentrierten TEA-Silicatlösungen vor der Kristallisation, der

Tabelle 1 Zusammensetzung der TEASi-Lösungen, -Kristalle und -Mutterlaugen und Schmelzpunkte der TEA-Silicate

Lösung	Kristalle	Mutterlauge	Fp. Kristalle °C	
			a)	b)
0,9 m TEA _{3,7} Si	—	—		
1,37 m TEA _{2,6} Si	TEA _{1,26} Si · 7,7 H ₂ O	0,59 m TEA ₆ Si	20	37
1,68 m TEA _{1,93} Si	TEA _{1,05} Si · 7,7 H ₂ O	0,96 m TEA _{3,2} Si	20	38
1,98 m TEA _{1,55} Si	TEA ₁ Si · 9,2 H ₂ O	1,46 m TEA _{1,93} Si	18	21
2,45 m TEA _{1,0} Si	TEA ₁ Si · 9,5 H ₂ O	2,47 m TEA _{1,02} Si	18	21
3,07 m TEA _{0,81} Si	TEA _{0,67} Si · 6,8 H ₂ O	3,0 m TEA _{0,82} Si	28	57
3,95 m TEA _{0,62} Si	TEA _{0,62} Si · 6,1 H ₂ O	4,0 m TEA _{0,62} Si	38	58
5,12 m TEA _{0,25} Si	—	—		

a) Schmelzbeginn b) Klare Schmelze

Kristallisationsprodukte und ihrer Mutterlaugen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Aus dem Vergleich der Analysen der Ausgangslösungen mit denen der entsprechenden Kristallisationsprodukte ist zu entnehmen, daß nur aus den $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}^{-1}$) und $\text{TEA}_{1,0}\text{Si}$ -Lösungen Kristalle mit den in den Ausgangslösungen vorliegenden molaren TEA:Si-Verhältnissen erhalten werden. Aus $\text{TEA}_{0,81}\text{Si}$ -Lösungen und Lösungen mit TEA:Si-Verhältnissen $\geq 1,5:1$ kristallisieren Silicate mit einem stets geringeren TEA:Si-Verhältnis aus, als in der Originallösung vorgegeben ist. Aus den Analysen ergeben sich erste Hinweise dafür, daß TEASi -Kristalle mit molaren TEA:Si-Verhältnissen von 0,62:1 und 1:1 bevorzugt gebildet werden und auf Grund der unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzung möglicherweise verschiedene Anionenkonstitutionen zu erwarten sind. Die von den molaren Verhältnissen 0,62:1 und 1:1 abweichenden Analysen anderer Kristallisationsprodukte sind möglicherweise auf anhaftende bzw. eingeschlossene Mutterlaugenanteile oder Mischungen von Kristallen unterschiedlicher Zusammensetzung zurückzuführen.

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß für die isolierten TEA-Silicate zwei unterschiedliche Schmelzbereich existieren. Kristalle mit TEA:Si-Verhältnissen von 1 besitzen einen Schmelzpunkt zwischen 18° und 21°C , während die TEA-Silicate mit molaren Verhältnissen zwischen 0,6 und 0,7 Schmelzpunkte um 58°C aufweisen. Somit deutet auch der Vergleich der Schmelzpunkte auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Kristallisationsprodukte hin. Das Schmelzverhalten der TEA-Silicate mit $\text{TEA:Si} > 1$ ähnelt dem des kristallinen Tetraethylammoniumhydroxidhydrats. Aus TEASi -Lösungen mit molaren Verhältnissen $\leq 0,5$ wurden bisher keine Kristalle erhalten.

Untersuchung der Konstitution der Silicatanionen

Zur Untersuchung des Aufbaus der TEA-Silicate und deren Lösungen wurden die Papierchromatographie [11], Molybdatmethode [12], Trimethylsilylierungsmethode [13, 14] und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Wegen methodischer Einzelheiten wird auf den experimentellen Teil und die zitierte Literatur verwiesen.

a) Papierchromatographische Untersuchungen

Erste Hinweise auf die Silicatanionenkonstitution in TEA-silicatlösungen und deren Kristallisationsprodukte wurden durch papierchromatographische Untersuchungen erhalten. Abb. 1 zeigt als Beispiel Chromatogramme von $\text{TEA}_{1,93}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösungen und der aus diesen Lösungen erhaltenen Kristalle. Aus den Chromatogrammen ist zu entnehmen, daß in der $\text{TEA}_{1,93}\text{Si}$ -Lösung und den daraus erhaltenen Kristallen überwiegend hexamere Silicatanionen enthalten

1) Im folgenden werden die Molverhältnisse TEA:SiO_2 in den Lösungen und Kristallen in einer verkürzten Schreibweise angegeben. Die Abkürzung 1 m $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ steht z. B. für eine Tetraethylammoniumsilicatlösung mit einem molaren TEA-SiO₂-Verhältnis von 0,62:1 und 1 m SiO₂-Konzentration.

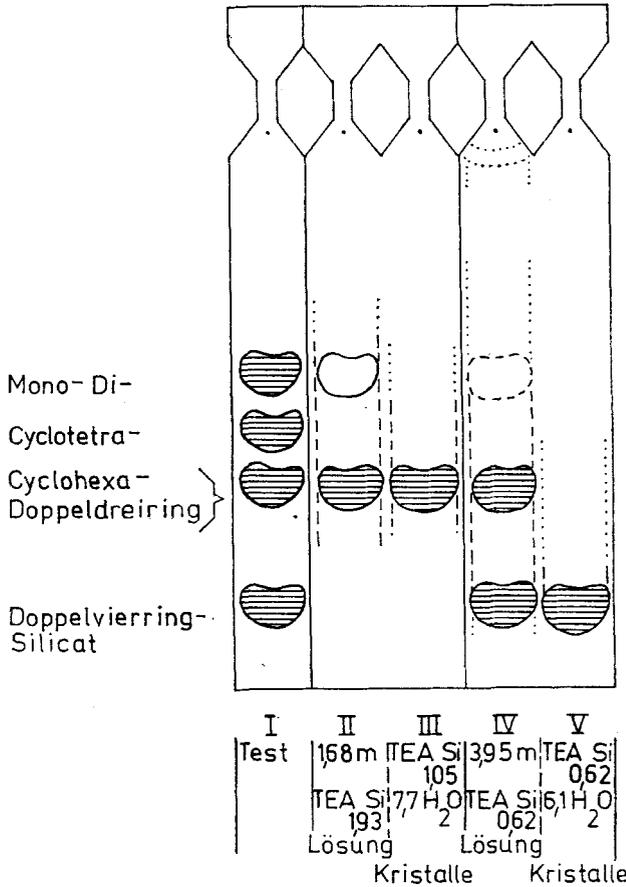


Abb. 1 Papierchromatogramme einer 1,68 m $\text{TEA}_{1,93}\text{Si}$ - und 3,95 m $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösung und ihrer Kristallisationsprodukte

sind, deren genaue Konstitution mit dieser Methode jedoch nicht zu ermitteln ist. Die Bandausbildung auf den Chromatogrammen weist möglicherweise auf die Existenz auch höhermolekularer Anionen unterschiedlichen Kondensationsgrades hin.

Aus den Papierchromatogrammen ergibt sich ferner, daß auch in einer konzentrierten $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösung hexamere Silicatanionen enthalten sind, die Hauptkomponente ist jedoch das Doppelvierring-(DVR)-Silicatanion $[\text{Si}_6\text{O}_{20}]^{8-}$. Auch die Kristalle aus einer $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösung bauen sich vorwiegend aus DVR-Anionen auf. Die Papierchromatogramme der Lösungen mit $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnissen zwischen 1,93:1 und 0,62:1 stellen im wesentlichen Übergangszustände der in Abb. 1 wiedergegebenen Chromatogramme dar.

b) ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Frühere Untersuchungen an Alkalisilicat- [15] und Kieselsäurelösungen [14] haben gezeigt, daß mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie detaillierte Informa-

tionen über die in den Silicatanionen vorliegenden Baugruppen und damit über die Konstitution der Silicatanionen in den Lösungen zu erhalten sind. Die Anwendung der ^{29}Si -NMR wird jedoch durch die relativ geringe Nachweisempfindlichkeit und die besonders bei höhermolekularen Silicaten auftretenden starken Signalüberlappungen eingeschränkt. Im allgemeinen können deshalb nur die in höheren Konzentrationen vorliegenden Hauptkomponenten nachgewiesen werden. Bei Lösungen mit vorwiegend höhermolekularen Anionen beschränken sich die Aussagen auf die Konzentrationsverteilungen von Monosilicat, End-(Q^1)²), Mittel-(Q^2), Verzweigungs-(Q^3) und Vernetzungsgruppen-(Q^4).

Zur Bestimmung der Konstitution der in den TEA-Silicaten und ihren Lösungen vorliegenden Silicatanionen wurden die ^{29}Si -NMR-Spektren der gesättigten Lösungen, der kristallinen Produkte sowie ihrer Mutterlaugen aufgenommen.

Gesättigte Lösungen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren der gesättigten TEA-Silicatlösungen sind schematisch in Abb. 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, daß in allen Lösungen stets mehrere Signale auftreten; deren Zahl mit fallendem TEA:Si-Verhältnis stark zunimmt und deren Überlagerung im Falle der $\text{TEA}_{0,25}\text{Si}$ -Lösung zu vier unstrukturierten, stark verbreiterten Signalen führt.

Die Untersuchungen zeigen, daß in allen TEA-Silicatlösungen nicht nur eine spezifische Anionenkonstitution, sondern eine Verteilung verschieden strukturierter Anionentypen mit unterschiedlichem Kondensationsgrad vorliegt. In den Lösungen mit einem TEA:Si-Verhältnis von 3,7 bis 0,81 dominiert eindeutig ein scharfes Signal bei $\delta = -88,7 \pm 0,2$ ppm, das in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Papierchromatographie und Trimethylsilylierungsmethode (siehe unten) dem als Hauptkomponente vorliegenden hexameren Silicatanion zugeordnet wird. Für die Konstitution dieses hexameren Anions ergeben sich aus den ^{29}Si -NMR-Spektren zwei wichtige Hinweise:

— Da weitere starke Signale in den Spektren der $\text{TEA}_{3,7}\text{Si}$ - bis $\text{TEA}_{1,0}\text{Si}$ -Lösungen fehlen, muß das hexamere Silicatanion aus sechs gleichartigen Baugruppen aufgebaut sein.

— Die Lage des Signals bei $\delta = -88,7 \pm 0,2$ ppm ist charakteristisch für Mittelgruppen-Si-Atome (Q^2) in langen Ketten bzw. Ringen mit mehr als 4 Si-Atomen oder für Verzweigungsgruppen in Cyclotristrukturen ($\text{Q}_{\text{cy}-3}^3$) [15].

Daraus ergibt sich, daß die Hauptkomponente der Lösungen mit einem TEA:Si-Verhältnis 3,7 bis 0,81 entweder ein Cyclohexasilicatanion aus 6 Q^2 -Gruppen oder aber ein Doppeldreiringssilicatanion aus 6 $\text{Q}_{\text{cy}-3}^3$ -Gruppen ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturen ist allein aus den ^{29}Si -NMR-Spektren zur Zeit nicht möglich.

Mit weiter abnehmenden TEA:Si-Verhältnissen verstärken sich die bereits bei den Lösungen mit $\text{TEA:Si} > 0,8$ auftretenden schwächeren Signale für Mono-

²) In Anlehnung an die in der Siliconchemie verwendeten Kurzbezeichnungen bedeutet $\text{Q} = \text{Si}(\text{O}_{0,5})_4$ und der hochgestellte Index gibt die Zahl der vom betrachteten Si-Atom ausgehenden Si—O—Si-Verknüpfungen an.

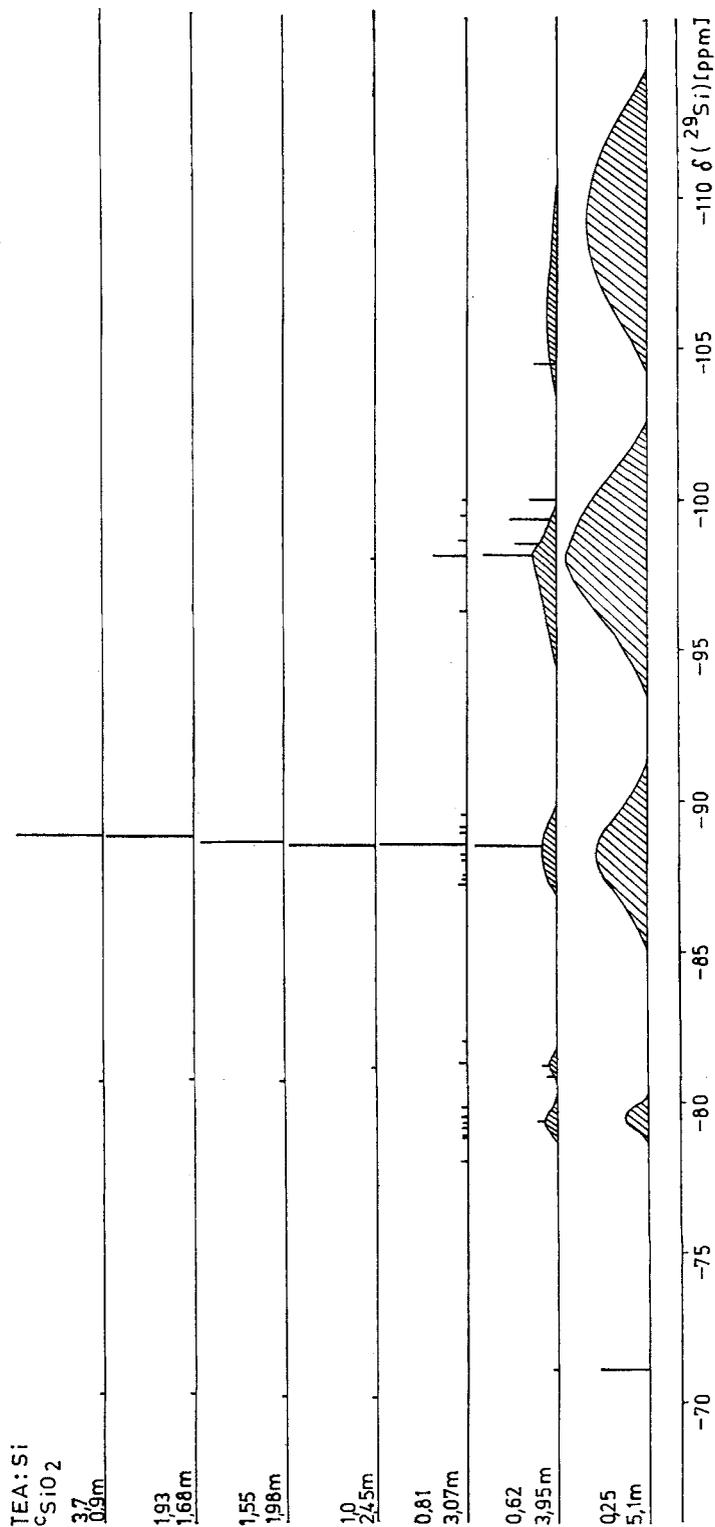


Abb. 2 Schematische Darstellung der ^{29}Si -NMR-Spektren von TEA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom molaren TEA: Si-Verhältnis

silicat ($\delta = -70$ ppm), Endgruppen Q^1 (δ etwa -79 ppm), Mittelgruppen in Cyclostruktur $Q_{\text{cy-3}}^2$ (δ etwa -81 ppm), Mittelgruppen in Kettenstrukturen und Ringen mit mehr als 3 Si-Atomen Q^2 (δ etwa -87 bis -90 ppm) sowie Verzweigungsgruppen Q^3 (δ etwa -96 bis -100 ppm). Bei den $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,25}\text{Si}$ -Lösungen tritt weiterhin ein stark verbreitertes Signal für Vernetzungsgruppen Q^4 (δ etwa -105 bis -125 ppm) auf, das auf die Anwesenheit auch hochmolekularer Silicatanionen in diesen Lösungen hinweist. Scharfe und relativ starke Signale werden besonders im Bereich der Verzweigungsgruppen beobachtet ($\delta = -98,2$; $-98,6$; $-99,5$; $-100,0$ ppm), deren Intensität beim Übergang von $\text{TEA}:\text{Si} = 0,81$ zu $0,62$ deutlich zunimmt. Unter Berücksichtigung der papierchromatographischen Ergebnisse wird das intensitätsstarke Signal mit $\delta = -98,2$ ppm den Doppelvierringsilicatanionen zugeordnet, was in guter Übereinstimmung mit dem in TMASi -Lösungen für den Doppelvierring beobachteten Signal ($\delta = -98,6$ ppm) steht [16]. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die drei übrigen Signale auch Doppelringstrukturen zuzuordnen, deren Molekülgröße jedoch auf Grund der nach höherem Feld verschobenen Signale größer sein muß, als die des Doppelvierrings.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß in den TEA -Silicatlösungen mit einem $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnis $\geq 1,0$ zu 75 – 95% ein definierter hexamerer Anionentyp (Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringsilicat) vorliegt, der sich bei weiter abnehmendem $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnis in andere Anionentypen vielfältiger Konstitution umwandelt, wobei im Bereich von $\text{TEA}:\text{Si} = 0,8$ bis $0,6$ bevorzugt Doppelvierring- und auch höhermolekulare Doppelringstrukturen gebildet werden. In $\text{TEA}_{0,25}\text{Si}$ -Lösungen sind dagegen keine bevorzugten definierten Anionentypen mehr nachzuweisen, hier liegt neben geringen Mengen Monosilicat eine breite Verteilung verschiedenartigster, relativ hochkondensierter Silicatanionen aus End-, Mittel-, Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen vor.

Mutterlaugen. Die ^{29}Si -NMR-Spektren der nach der Kristallisation verbliebenen Mutterlaugen unterscheiden sich nur unwesentlich von den gesättigten Lösungen vor der Kristallisation. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich Änderungen im $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnis und der SiO_2 -Konzentration nach der Kristallisation nur für die Lösungen mit hohem $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnis, d. h. im Bereich von $\text{TEA}:\text{Si} = 2,8$ bis $1,5$ ergeben (s. Tab. 1) und durchweg ein Anstieg des $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnisses festgestellt wird. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, unterscheiden sich aber die Spektren in diesem Bereich des $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnisses praktisch nicht mehr, so daß auch für die Mutterlaugen keine wesentlichen Änderungen in den Spektren zu erwarten sind.

Kristalline TEA -Silicate. Zur Bestimmung der Anionenkonstitution der aus den Lösungen kristallisierten TEA -Silicate wurden kristalline Produkte der Zusammensetzung $\text{TEA}:\text{Si} = 0,67$ und $1,26$ mit Hilfe der hochauflösenden Festkörper- ^{29}Si -NMR nach dem Verfahren der ^{29}Si - ^1H -Kreuzpolarisation mit starker ^1H -Entkopplung und Rotation um den magischen Winkel [16] untersucht. Für die Probe $\text{TEA}_{0,67}\text{Si}$ wurde ein einzelnes intensitätsstarkes und scharfes Signal

mit einer Linienbreite von nur 0,3 ppm bei $\delta = -99,5$ ppm beobachtet (s. Abb. 3a), das dem Doppelvierringsilicat zugeordnet wird. Diese Zuordnung wird durch das für den Doppelvierring in kristallinem Tetramethylammoniumsilicat der Zusammensetzung $\text{TMA}_1\text{Si} \cdot 69 \text{H}_2\text{O}$ unter gleichen Bedingungen erhaltene Signal bei $\delta = -99,3$ ppm bestätigt [17].

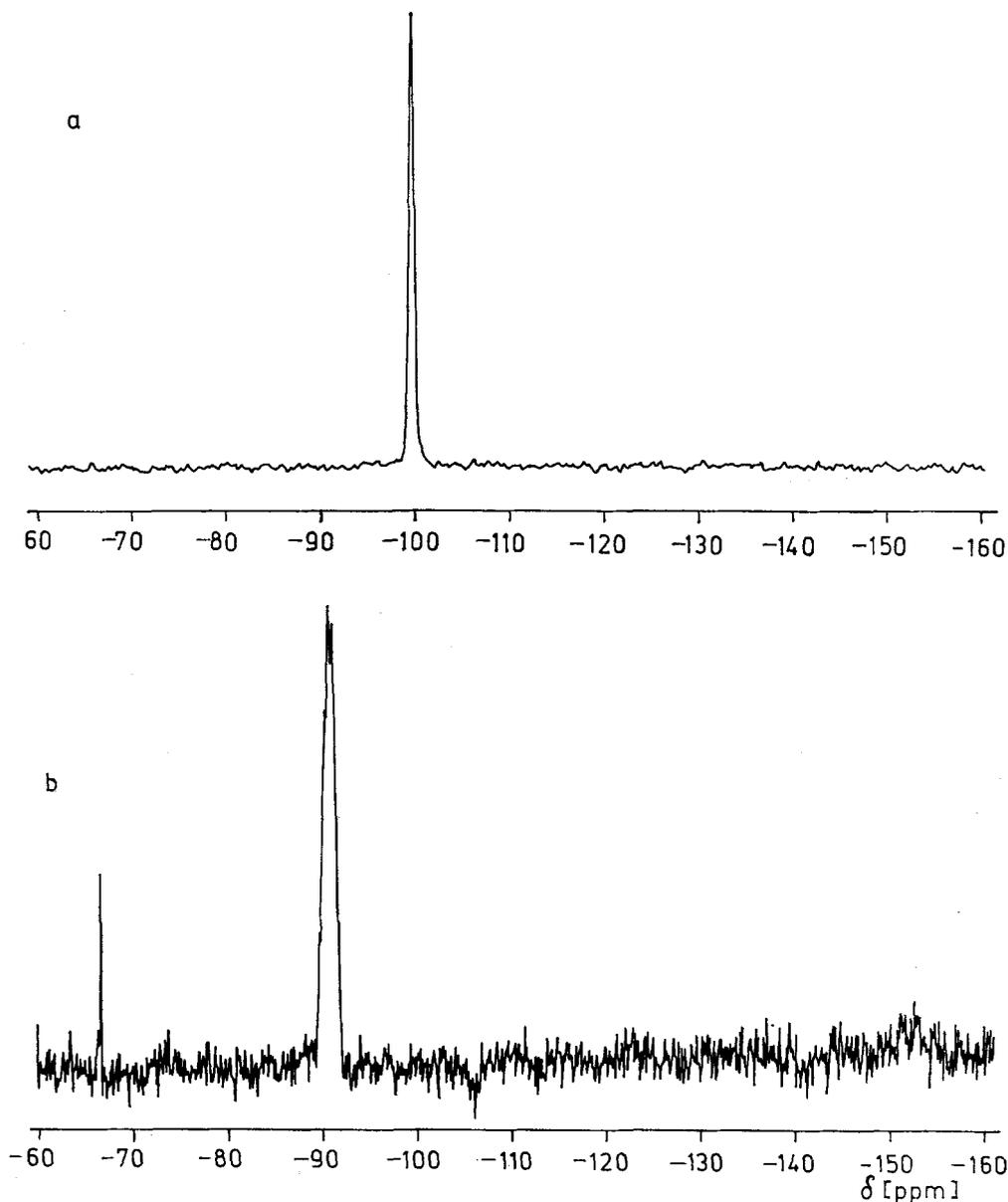


Abb. 3 ^{29}Si -NMR-Spektren der kristallinen TEA-Silicate $\text{TEA}_{0,67}\text{Si} \cdot 6,8 \text{H}_2\text{O}$ (a) und $\text{TEA}_{1,26}\text{Si} \cdot 7,7 \text{H}_2\text{O}$ (b)

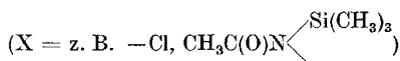
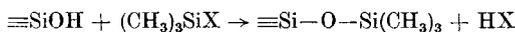
Für die Probe $\text{TEA}_{1,26}\text{Si}$ wird neben einem schwachen Signal bei $\delta = -66,1$ ppm (Monosilicat) ein starkes, leicht verbreitertes Signal mit deutlich sichtbarer Aufspaltung bei $\delta = \text{etwa } -90,5$ ppm erhalten, das in Analogie zu den an den Lösungen erhaltenen Ergebnissen der hexameren Silicatstruktur (Cyclohexa- bzw. Doppeldreiring) zugeschrieben werden muß. Die exakte Deutung der Signalaufspaltung ($\delta = -90,3$ und $-90,6$ ppm) und der intensitätsschwachen Schulter-signale muß zur Zeit noch offen bleiben.

Sowohl für das hexamere als auch für das Doppelvierringsilicat unterscheiden sich die im festen Zustand erhaltenen ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebungen nur um etwa 1 ppm von den in Lösungen beobachteten Werten. Damit zeigt sich erneut [16], daß die Signallagen auch in den hier untersuchten festen Silicaten im wesentlichen von der individuellen Struktur der Einzelmoleküle bzw. -ionen bestimmt werden und Festkörpereffekte in dieser Substanzklasse nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die hochauflösende ^{29}Si -NMR am Festkörper erweist sich somit als eine wichtige neue Methode zur Untersuchung des Aufbaus von festen Silicaten, die wesentliche Ergänzungen zu den an Silicatlösungen erhaltenen Ergebnissen liefern kann.

Mit der nur im Festkörper beobachtbaren Anisotropie der chemischen Verschiebung liefert das Verfahren einen weiteren strukturabhängigen Meßparameter, der zusätzliche Informationen über Fragen der Molekülgeometrie ermöglichen sollte, zur Zeit allerdings noch nicht vollständig erklärt werden kann. Für die hier untersuchten kristallinen TEA-Silicate wurde durchweg ein weitgehend axialsymmetrischer Tensor der chemischen Verschiebung beobachtet, die Größe der Anisotropie der chemischen Verschiebung $|\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}|$ ist für das Doppelvierringsilicat mit etwa 60 ppm ($\text{TEA}_{0,6}\text{Si}$) deutlich kleiner als für das hexamere Silicat mit 110 ppm ($\text{TEA}_{1,26}\text{Si}$), woraus eventuell auf eine stärkere Verzerrung der SiO_4 -Tetraeder in letzterem zu schließen ist.

c) Trimethylsilylierungsmethode

Die TMS-Methode beruht auf der Umwandlung der Silicatanionen in ihre Trimethylsilylester nach folgendem Reaktionsschema:



Die Silylierung der TEASi -Lösungen und -Kristalle wurde nach der Methode von TAMÁS [13] ohne Amberlyst-15 Behandlung durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen mit der BSA-(Bistrimethylsilylacetamid-) Methode [14] ergaben eine befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TAMÁS-Methode, so daß letztere auf Grund ihrer einfacheren Durchführung bevorzugt wurde. Die Überprüfung der Eignung der Silylierungsmethoden nach LENTZ [18] und GÖRTZ-MASSON [19] ergab, daß sowohl mit als auch ohne Amberlystbehandlung erhebliche Nebenreaktionen der Silicatanionen ablaufen.

Die Reaktionsprodukte der Trimethylsilylierung wurden gaschromatographisch getrennt, die Mehrzahl der Hauptkomponenten durch Testsubstanzen bzw. massenspektroskopische Untersuchungen identifiziert und mit Hilfe eines inneren Standards quantitativ bestimmt.

Abb. 4 zeigt als Beispiel Kapillargaschromatogramme einer silylierten $\text{TEA}_{1,93}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösung und deren silylierte Kristallisationsprodukte. Die Peaks der TMS-Ester des Monosilicatanions(1), Di-(2), Cyclotri-(3), Cyclotetra-(6), Tri-(7), Doppelvierring-(8), Doppelfünfring-(9), Bicyclohexa-(10) und Tetrasilicatanions(11) wurden durch Testsubstanzen identifiziert. Die eindeutige Zuordnung der Peaks 5 und 12 durch massenspektroskopische Untersuchungen steht noch aus. Für Peak 5 wird ein TMS-Tricyclohexakieselsäureester der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_6\text{O}_{16}]$ angenommen. Diese Annahme beruht auf der Retentionszeit des Esters von $\text{RT} = 9,9$ min, die im Bereich von TMS-Estern mit 8 TMS-Gruppen pro Molekül liegt [20] und auf Untersuchungen der katalytischen Umwandlung der TMS-Doppeldreiringkieselsäure in Gegenwart von HMDSO, deren primäres Produkt einen GC-Peak gibt, der identisch mit dem Peak 5 ist [23]. Peak 12 wird auf Grund der Übereinstimmung der beobachteten und nach der Homologenregel berechneten Retentionsdaten wahrscheinlich durch den TMS-Ester der Doppelsechsringskieselsäure $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{12}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ verursacht.

Außer den beschriebenen Peaks sind einige intensitätsschwache bisher nicht identifizierte Peaks vor allem in den RT-Bereichen von 9, 11, 13 und 16 min zu beobachten.

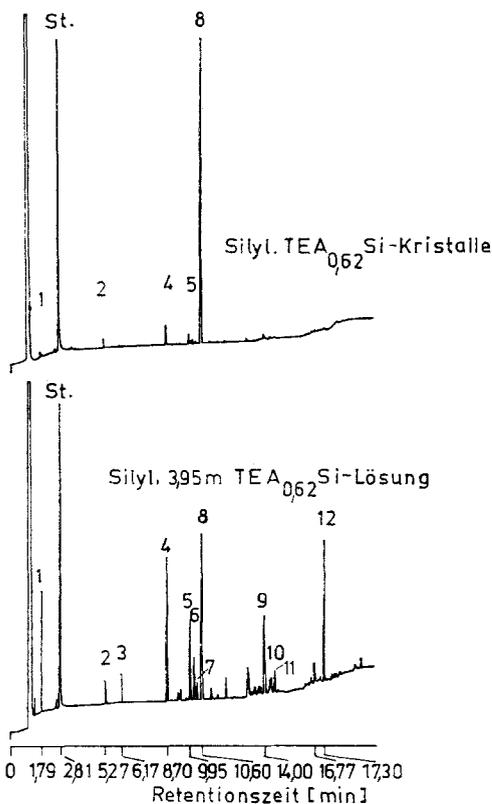


Abb. 4a

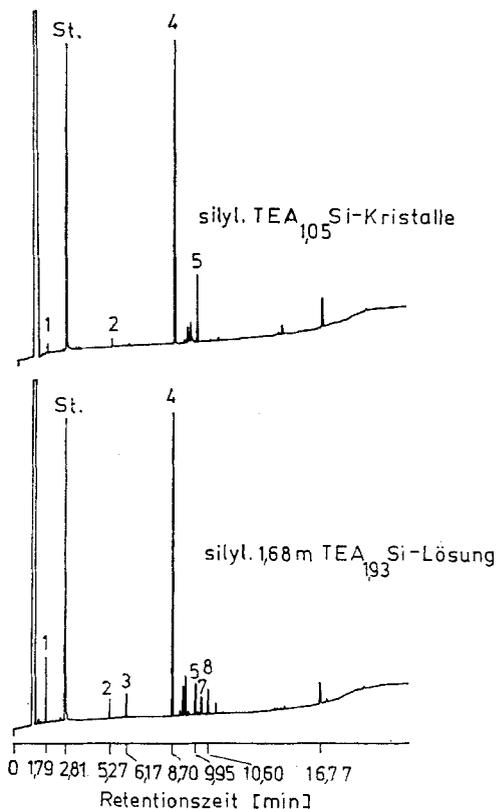


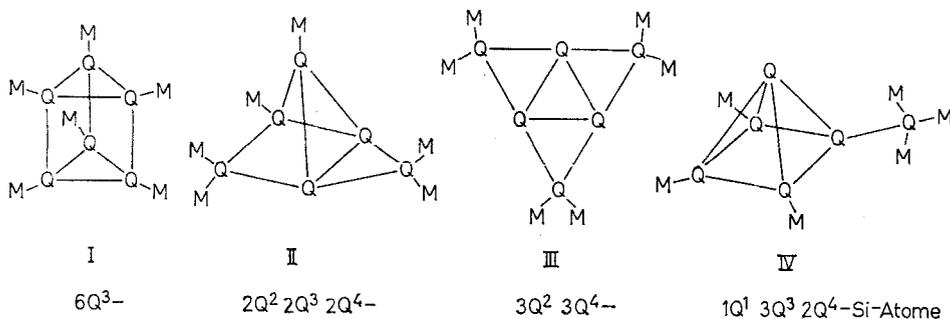
Abb. 4b

Abb. 4 Kapillargaschromatogramme trimethylsilylierter TEA-Silicatlösungen und ihrer trimethylsilylierten Kristallisationsprodukte

1 Mono-, 2 Di-, 3 Cyclotri-, 4 Doppeldreiring-, 5 Tricyclohexa(?)-, 6 Cyclotetra-, 7 Tri-, 8 Doppelvierring-, 9 Doppelfünfring-, 10 Bicyclohexa-, 11 Tetra-, 12 Doppelsechsring(?)-Kieselsäure-ester, St.: Standard

Konstitutionsaufklärung des hexameren Silicatanions

Die hexamere Hauptkomponente des Silylierungsprodukts der TEA_{1,93}Si-Lösung und vor allem der aus dieser Silicatlösung erhaltenen Kristalle (Abb. 4, Peak 4) ist ein TMS-Ester mit einer Retentionszeit von 8,7 min. Diese bisher unbekannte Verbindung liegt in einem für Kieselsäureester mit 6 TMS-Gruppen pro Molekül charakteristischen Retentionsbereich [20]. Die massenspektroskopische Untersuchung dieses Esters ergab ein Molekulargewicht von 846. Beide Daten entsprechen der Konstitution eines trimethylsilylierten Doppeldreiringssilicatanions (I) bzw. einer seiner mehr als 10 isomeren Strukturen, von denen drei als Beispiel angegeben sind³⁾.



Alle isomeren Strukturen bauen sich im Gegensatz zu der nur aus identischen Q³-Si-Atomen bestehenden Doppeldreiringstruktur I aus unterschiedlich gebundenen Si-Atomen auf. Wie bereits durch die ²⁹Si-NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, besteht die hexamere Silicatkomponente in TEA-Silicatlösungen und -kristallen aus sechs gleichartig gebundenen Si-Atomen, so daß nur die Doppeldreiringstruktur I mit allen Untersuchungsergebnissen in Übereinstimmung steht. Eine Bestätigung dafür ergibt sich aus dem ²⁹Si-NMR-Spektrum des TMS-Esters des hexameren Silicats, der durch Trimethylsilylierung von TEA₁Si-Kristallen erhalten wurde. Das Spektrum zeigt die für die Doppeldreiringstruktur zu erwartenden Signale bei $\delta = +13,1$ ppm für die M-(Trimethylsilylgruppen) und $\delta = -99,2$ ppm für die Q³-Si-Atome. Die Lage des letzteren Signals spricht eindeutig für eine Cyclotristruktur aus Q³-Gruppen, die des ersteren für M in Doppeldreiringester [7].

Neben diesen Signalen wurden im Si-NMR-Spektrum nur noch einige Peaks mit sehr kleiner Intensität beobachtet, die auf geringe Anteile anderer niedermolekularer TMS-Ester hinweisen. Ein weiteres Argument für die Doppeldreiringstruktur ist die Tatsache, daß alle isomeren Strukturen stets zwei oder mehrere aneinanderkondensierte Dreiringe mit gemeinsamen Kanten aufweisen. An Kalottenmodellen wurde gezeigt, daß derartige Strukturen aus sterischen Gründen nicht möglich sind [21, 22].

³⁾ Die monofunktionelle (CH₃)₃SiO_{0,5}-Gruppe der Trimethylsilylkieselsäureester wird mit M bezeichnet und die Si(O_{0,5})₄-Gruppe des Kieselsäuregrundgerüsts mit Q.

Das Beispiel der Identifizierung der Doppeldreiringstruktur zeigt anschaulich, daß nur durch eine kombinierte Anwendung unterschiedlichster Methoden (Papierchromatographie, ^{29}Si -NMR, TMS-Methode) eindeutige Aussagen zur Konstitution von Silicatanionen möglich sind.

Quantitative Auswertung der Gaschromatogramme

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme mit Hilfe eines inneren Standards ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$) ergab, daß die SiO_2 -Ausbeute (bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge) nach der Silylierung der TEA-Silicate und -Silicatlösungen ($\text{TEA}:\text{Si} \geq 1$) im allgemeinen zwischen 50 und 70% liegt. Tab. 2. Bei der Silylierung der $\text{TEA}_{0,81}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösungen wurden nur Ausbeuten von 37% bzw. 10% erhalten. Die Ausbeuteverluste können ihre Ursachen haben:

a) in einem Gehalt an polymeren Silicatanionen in den ursprünglichen Lösungen bzw. Silicaten, deren TMS-Ester gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar sind;

b) in der Bildung polymerer TMS-Kieselsäureester während der Silylierungsreaktion;

c) in einem unvollständigen Umsatz der TEA-Silicate bzw. -Lösungen bei der Silylierung.

Tabelle 2 Silicatanionenverteilung in gesättigten TEA-Silicatlösungen und Silicaten in Abhängigkeit vom TEA:Si-Verhältnis (TMS-Methode)

	% $\text{SiO}_2^{\text{a)}$					Umsatz % $\text{SiO}_2^{\text{b)}$
	DDR- Silicatanionen	DVR-	DFR-	DSR(?)-	Rest-	
1,37 m $\text{TEA}_{2,8}\text{Si}$ -Lsg.	77	5	—	—	18	70
Kristalle $\text{TEA}_{1,26}\text{Si}$	85	4	—	—	11	62
1,68 m $\text{TEA}_{1,93}\text{Si}$ -Lsg.	76	5	—	—	19	59
Kristalle $\text{TEA}_{1,05}\text{Si}$	86	—	—	—	14	56
1,98 m $\text{TEA}_{1,55}\text{Si}$ -Lsg.	84	3	—	—	13	86
Kristalle $\text{TEA}_{1,0}\text{Si}$	87	—	—	—	13	60
2,45 m $\text{TEA}_{1,0}\text{Si}$ -Lsg.	67	8	5	—	20	52
Kristalle $\text{TEA}_{1,0}\text{Si}$	96	—	—	—	4	58
3,07 m $\text{TEA}_{0,81}\text{Si}$ -Lsg.	44	20	11	6	19	37
Kristalle $\text{TEA}_{0,67}\text{Si}$	4	94	—	—	2	68
3,95 m $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lsg.	20	26	20	19	15	10
Kristalle $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$		98			2	58

^{a)} % SiO_2 der gaschromatographisch nachweisbaren SiO_2 -Menge

^{b)} % SiO_2 der zur Silylierung eingesetzten SiO_2 -Menge

DDR Doppeldreiring-Silicatanionen

DVR Doppelvierring-Silicatanionen

DFR Doppelfünfring-Silicatanionen

DSR Doppelsechsring-Silicatanionen

Da die ^{29}Si -NMR-Spektren von Lösungen mit $\text{TEA}:\text{Si} \geq 1$ und den kristallinen Silicaten keine für polymere Silicatanionen charakteristische starke Signale, vor allem im Resonanzbereich für Q^3 und Q^4 Si-Atome zeigen, ist für diese Lösungen und Silicate die Möglichkeit a) auszuschließen. Nicht auszuschließen ist auf Grund der Spektren die Anwesenheit polymerer Silicatanionen in $\text{TEA}_{0,81}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösungen, die die Ursache besonders niedriger Ausbeuten dieser Lösungen sein kann. Sehr wahrscheinlich sind die Ausbeuteverluste von 30–50% auf Nebenreaktionen während der Silylierung b) oder auf einen unvollständigen Umsatz c) zurückzuführen. Die Klärung des Ausbeuteproblems ist Gegenstand weiterer Arbeiten.

Um die wesentlichsten Tendenzen des Silicatanionenaufbaus von TEA-Silicatlösungen und -Silicaten darzustellen, bleibt im folgenden der gaschromatographisch nicht nachweisbare SiO_2 -Anteil unberücksichtigt. In Tab. 2 wurde die Summe der SiO_2 -Gehalte der gaschromatographisch nachweisbaren TMS-Kieselsäureester auf 100% bezogen.

Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß in gesättigten Lösungen mit $\text{TEA}:\text{Si} \geq 1$ 67 bis 84% der gaschromatographisch nachweisbaren SiO_2 -Menge als Doppeldreiring- und 3–8% als Doppelvierringsilicatanionen vorliegen. Der Anteil der Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Bicyclohexa- und Tricyclohexa(?) Silicatanionen liegt jeweils zwischen 0,5 und 3%; der Anteil unbekannter Silicatanionen beträgt insgesamt etwa 1–3%. Die Summe der SiO_2 -Gehalte dieser Silicatanionen (ohne Doppelringanionen) wird in Tab. 2 mit „Rest“ bezeichnet.

Unter Berücksichtigung, daß die mit der Gaschromatographie ermittelten Silicatanionen geringer Konzentration mit der ^{29}Si -NMR nicht mehr nachweisbar sind, ergibt sich für die Konzentration der Doppelringsilicatanionen in den Lösungen eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden.

Die TEA-Silicate, die aus Lösungen mit $\text{TEA}:\text{Si} \geq 1$ auskristallisieren, sind stets Silicate mit Doppeldreiringstruktur (s. Tab. 2). Dem TEA-Silicat aus einer TEA_1Si -Lösung kommt somit die Formel $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_6[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 57 \text{H}_2\text{O}$ zu.

In einer früheren Untersuchung [7] an einem Silicat der Zusammensetzung $\text{TEA}_1\text{Si} \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}$ wurde die hexamere Hauptkomponente als zwei isomere Bicyclohexasilicatanionen der Formel $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ identifiziert. Die Ursachen für diese von dem jetzigen Ergebnis abweichende Aussage sind in der damals verwendeten Silylierungsmethode und vorallem in der Nachbehandlung des Silylierungsprodukts mit dem Ionenaustauscher Amberlyst-15 zu suchen. Wie Untersuchungen zur Wirkung von Amberlyst auf TMS-Kieselsäureester zeigten [23], bewirkt der saure Ionenaustauscher nicht nur die Nachsilylierung unvollständig silylierter Kieselsäureester, sondern verändert auch die Struktur primär gebildeter TMS-Ester. Die Untersuchungen ergaben, daß der nach der Silylierung der TEA_1Si -Kristalle vorliegende Doppeldreiring-Kieselsäureester durch eine Amberlyst-Behandlung unter bestimmten Bedingungen nahezu vollständig in die in [7] beschriebenen isomeren Bicyclohexakieselsäureester umgewandelt wird.

Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß mit fallendem $\text{TEA}:\text{Si}$ -Verhältnis der Lösungen ($\text{TEA}:\text{Si} < 1$) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^{29}Si -NMR eine starke Abnahme der Doppeldreiring-Konzentration, möglicherweise zugunsten polymerer Silicatanionen, erfolgt. Die Konzentration der Doppelvierring-, Doppelfünfring-

und Doppelsechsring(?) -Silicatanionen nimmt mit abnehmendem TEA:Si-Verhältnis der Lösungen deutlich zu. In einer $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösung liegen die verschiedenen Doppelringanionen in vergleichbaren Konzentrationen vor. Beim Abkühlen der $\text{TEA}_{0,81}\text{Si}$ - und $\text{TEA}_{0,62}\text{Si}$ -Lösungen kristallisieren stets Silicate mit Doppelvierringstruktur aus.

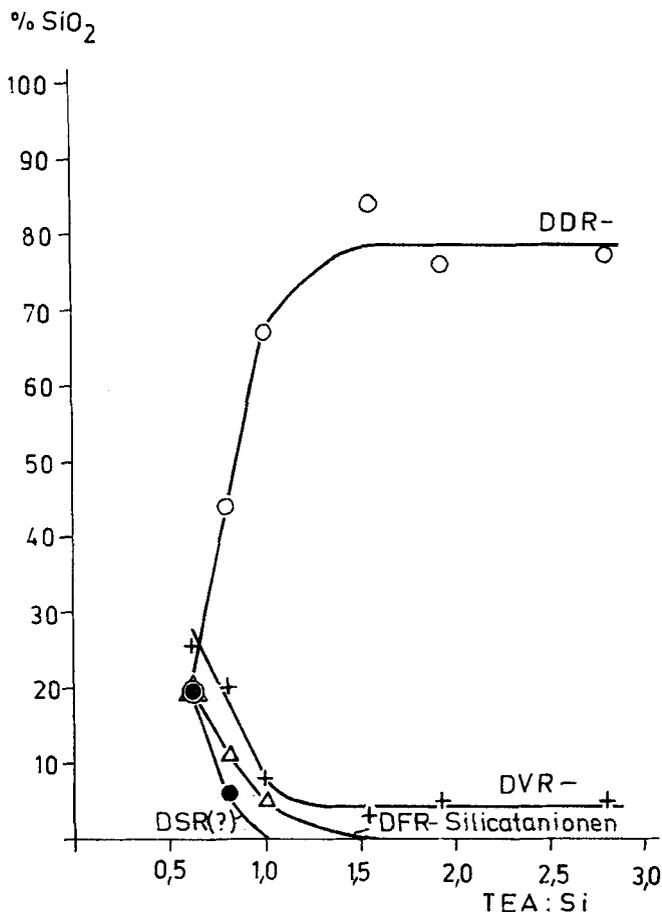


Abb. 5 Verteilung der Doppelringsilicatanionen in gesättigten TEA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom molaren TEA:Si-Verhältnis

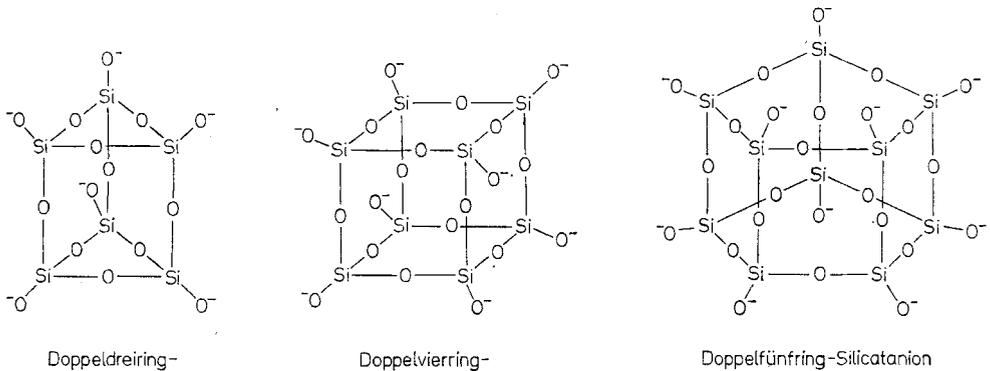
DDR-: Doppeldreiring-, DVR-: Doppelvierring-, DFR-: Doppelfünfring-, DSR-: Doppelsechsring(?) -Silicatanionen

Diskussion

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen an TEA-Silicaten mit denen an Tetramethylammoniumsilicaten, so zeigt sich, daß in beiden Systemen Silicate mit gleichem molarem Alkylammonium: SiO_2 : H_2O -Verhältnis von 1:1:8

bis 10 zu isolieren sind, die jedoch strukturell verschieden sind. Während aus TMA₄Si-Lösungen ein Doppelvierringsilicat der Formel $[N(CH_3)_4]_8[Si_8O_{20}] \cdot 69 H_2O$ auskristallisiert [3], wird aus TEA₄Si-Lösungen ein Doppeldreiringilicat der Formel $[N(C_2H_5)_4]_6[Si_6O_{15}] \cdot 57 H_2O$ erhalten. Hier zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit der Silicatanionenstruktur von der Art der Alkylammonium-Kationen. Die Bildung unterschiedlicher Silicatanionenstrukturen ist wahrscheinlich nicht direkt durch die verschiedene Größe der Tetraalkylammonium-Kationen bedingt, da sich keine einfache Korrelation zwischen letzterer und den auftretenden Silicatanionenstrukturen nachweisen läßt. Es ist jedoch bekannt, daß Tetraalkylammoniumsalze beim Auskristallisieren aus wäßrigen Lösungen Clathratstrukturen ausbilden können, deren Gitter aus über H-Brücken gebundenen Wassermolekülen mit definierten Hohlraumstrukturen besteht [24, 25]. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die Hohlraumgrößen abhängig von der Art der Alkylgruppen der Alkylammonium-Kationen und es ist denkbar, daß Größe und Struktur der aus den TEASi- bzw. TMA₄Si-Lösungen auskristallisierenden Silicatanionen durch Größe und Struktur der Hohlräume bestimmt werden.

Wie aus den bisherigen Untersuchungen an TMA-, TEA- und TBA-silicaten hervorgeht, werden möglicherweise durch die definierten Hohlraumstrukturen in den kristallinen, stark wasserhaltigen Silicaten bevorzugt folgende Doppelringilicatanionen stabilisiert: (Schematische Darstellung)



Wie Tab. 2 zu entnehmen ist, liegen aber auch schon in konzentrierten wäßrigen TEASi-Lösungen Doppelringilicatanionen als Hauptkomponenten vor. Daraus ist zu schließen, daß auch in konzentrierten wäßrigen TEASi-Lösungen bereits Clathrat-ähnliche Wasserstrukturen vorliegen, die den Aufbau der Doppelringilicatanionen begünstigen.

In vergleichbaren Alkalisilicatlösungen, in denen keine derartigen Wassergerüststrukturen ausgebildet werden, wurden Doppelringilicatanionen bisher nicht eindeutig nachgewiesen [26]. Es ist anzunehmen, daß in Alkalisilicatlösungen die Doppelringanionen, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Gleichgewichtskonzentrationen mit anderen Anionentypen vorliegen.

Aus den Untersuchungen geht weiter hervor, daß nicht nur durch verschiedene Alkylammoniumkationen eine Änderung der Struktur der Silicatanionen hervorgerufen wird, sondern auch durch unterschiedliche TEA:Si-Verhältnisse der Lösungen bzw. der Kristallisationsprodukte. Während aus TEA₁Si-Lösungen, in denen vorwiegend Doppeldreiring-(DDR)-Anionen vorliegen, auch ein Silicat mit DDR-Struktur auskristallisiert, wird aus TEA_{0,81}Si- und TEA_{0,62}Si-Lösungen ein Doppelierringsilicat erhalten, obwohl in der TEA_{0,81}Si-Lösung die DDR-Anionenkonzentration größer ist als die der DVR-Anionen und in der TEA_{0,62}Si-Lösung etwa die gleichen Konzentrationen an DDR-, DVR-, Doppelfünfring- und Doppelsechring(?) -Silicatanionen vorliegen. Abb. 5. Die stöchiometrische Zusammensetzung der aus diesen Lösungen kristallisierenden Silicate ergibt für Doppelringanionen im Gegensatz zu den TEA₁Si-Silicaten ein Kationendefizit von etwa 3 Kationen pro Molekül, das durch H⁺-Ionen ausgeglichen wird und zur Entstehung saurer Silicatanionen führt. Möglicherweise führt das Kationendefizit zu einer Veränderung der vom Wasser gebildeten Hohlräumstrukturen, die zur Stabilisierung der beobachteten Doppelierring-Silicatstruktur beiträgt. Es ist jedoch auch denkbar, daß saure Doppeldreiringstrukturen aus Gründen der Ladungsverteilung eine geringere Stabilität als saure Doppelringstrukturen mit mehr als 6 Si-Atomen besitzen und deshalb die Kristallisation eines sauren DVR-Silicats erfolgt. Die Existenz derartiger saurer Doppelierringsilicatanionen wurde bereits im Cobaltethylendiaminsilicat nachgewiesen [27, 28].

Experimentelles

a) Herstellung und Trimethylsilylierung der TEA-Silicate und ihrer Lösungen. Zu einer etwa 1 m TEA-Hydroxid-Lösung, hergestellt durch Umsatz von TEA-Iodid mit frisch-gefälltem Silberhydroxid, wurde ein Überschuß an gefällter Kieselsäure (chem. rein) gegeben und die Suspension eine Woche in einer Polyäthylenflasche geschüttelt. Anschließend wurde zentrifugiert und die klare Lösung analysiert. Durch Zugabe definierter Mengen 1 m TEA-Hydroxidlösung zur TEA-Silicatlösung wurden die gewünschten molaren TEA:SiO₂-Verhältnisse in den Lösungen eingestellt. Diese Lösungen wurden im Exsiccator über CaCl₂ konzentriert, dann analysiert und ein Teil der jeweiligen Lösungen bei +4°C partiell zur Kristallisation gebracht. Die Aufbewahrung der TEA-Silicate erfolgte stets unter der Mutterlauge. Erst kurz vor den Untersuchungen wurden die Kristalle aus den Mutterlaugen entnommen und unter Stickstoff-Atmosphäre mit Filterpapier abgetrocknet.

Die Trimethylsilylierung der Lösungen und Kristalle wurde nach der BSA-Methode [14] und nach TAMÁS [13] durchgeführt.

BSA-Methode: 5 ml Hexamethyldisiloxan wurden mit 10 ml Aceton und 3,5 ml Bistrimethylsilylacetamid (BSA; 0,12 m an HCl) gemischt. Zu dieser Lösung wurden bei +15°C unter starkem Rühren 80–100 µl der jeweiligen TEASi-Lösung bzw. 20–40 mg TEA-Silicat gegeben. Nach der Zugabe wurde die noch saure Lösung 15 min bei Raumtemperatur gerührt, dann auf etwa +5°C abgekühlt und mit 40 ml Wasser das überschüssige BSA hydrolysiert. Nach Zugabe des inneren Standards (Tetradecan in Heptan) wurden die Phasen getrennt, die organische Phase fünfmal mit 40 ml Wasser ausgewaschen und dann gaschromatographisch untersucht.

TAMÁS-Methode: Eine Mischung aus 10 ml Dimethylformamid, 5 ml Hexamethyldisiloxan und 5 ml Trimethylchlorsilan wurde 15 min bei +15°C gerührt. Zu dieser Lösung wurden unter starkem Rühren die gleichen Mengen an Silicat bzw. Silicatlösung gegeben, wie bei der BSA-Methode beschrie-

ben. Die weitere Behandlung erfolgte ebenfalls entsprechend der BSA-Methode. Die organische Phase wurde im Unterschied zur ursprünglichen TAMAS-Methode nicht mit Amberlyst 15 Ionenaustauscher behandelt.

b) Gaschromatographische Untersuchungen. Die gaschromatographischen Messungen wurden an einem Hewlett-Packard-Gerät (Modell 5830 A) mit Flammenionisationsdetektor und Spezialeinspritzblock für die Kapillargaschromatographie (Modell 18740 A) durchgeführt. Die qualitative Auswertung erfolgte mit Hilfe des eingebauten Integrators und Microprocessors.

Trennsäule: 20 m · 0,25 mm Glaskapillare aus Pyrex-Glas.
 Stationäre Phase: OV-1; Phasenverhältnis $\beta \simeq 600$
 Trägergas: Stickstoff; lineare Geschwindigkeit: 30 cm/sec
 Einspritzblock-Temperatur: 280°C
 Detektorblock-Temperatur: 300°C
 Säulentemperatur Anfang: 115°C
 Ende: 300°C
 Aufheizgeschwindigkeit: 10°C/min.

Für die quantitativen Auswertungen der Chromatogramme wurde die Methode des inneren Standards verwendet. Als Standard wurde n-Tetradecan ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$) eingesetzt.

Die in Tab. 2 angeführten SiO_2 -Prozentgehalte der Komponenten $(\text{SiO}_2 \%)_i$ wurden mit Hilfe des Mikroprocessors nach folgender Formel berechnet:

$$(\text{SiO}_2 \%)_i = \frac{\text{Area}_i}{\text{Area}_{\text{st}}} \cdot \frac{G_{\text{st}}}{G_{\Sigma \text{SiO}_2}} \cdot (f_{\text{SiO}_2})_i \cdot (f_{\text{RFID}})_i \cdot 100$$

Area_i : Peakfläche der Komponente
 Area_{st} : Peakfläche des Standards
 G_{st} : Einwaage des Standards
 $G_{\Sigma \text{SiO}_2}$: Einwaage des Silicats vor der Silylierung
 $(f_{\text{SiO}_2})_i$: stöchiometrische Faktoren der Einzelkomponente
 (f_{RFID}) : relativer FID-Anzeigefaktor

Aus der Beziehung $f_{\text{RFID}} = \frac{(\text{Gewicht})_i}{(\text{Peakfläche})_i}$ ergaben sich folgende relative FID-Anzeigefaktoren:

n-Tetradecan	1	$Q_n M_n$	3,33
$Q M_4$	2,5		
$Q_n M_{2n+2}$	2,0	$Q_6 M_{10}$	1,33
$Q_n M_{2n}$	1,67	Unbekannte Verbindungen:	1,5

c) ^{29}Si -NMR-Untersuchungen

Lösungsspektren. Die ^{29}Si -NMR-Spektren der TEASi-Lösungen wurden mit einem NMR-Spektrometer vom Typ Jeol PS-100/PPT-100/NIC-1085 nach der Fourier-Transform-Technik bei 19,86 MHz in Probenröhrchen von 8 mm Durchmesser unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Pulsbreite 14 μs (= 70° Flipwinkel), Pulsabstand 6 sec, Speicherumfang 8 K, Sweepweite 1500 Hz, ^{19}F -Lock (CF_3COOH -Kapillare). Je nach Konzentration und Signalzahl wurden 500–15000 scans akkumuliert, als Standard wurde $\text{Si}(\text{OMe})_4$ in einer getrennten Probe vermessen, die δ -Werte wurden auf SiMe_4 nach $\delta(\text{SiMe}_4) = \delta(\text{Si}(\text{OMe})_4) - 78,30$ umgerechnet, negative Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld.

Festkörperspektren. Die ^{29}Si -NMR-Spektren der kristallinen TEA-Silicate wurden mit Hilfe der ^{29}Si - ^1H -Kreuzpolarisation mit starker ^1H -Entkopplung ("proton enhanced nuclear induction spectroscopy") und gleichzeitiger schneller Rotation der Probe um den magischen Winkel („MAR-

Technik“ sowohl an einem Eigenbauspektrometer bei 7,94 MHz ($H_0 = 9,4$ kG) [16], als auch an einem Bruker CXP-200-Spektrometer mit Supraleitungsmagnet bei 39,74 MHz ($H_0 = 47$ kG) aufgenommen. Die Frequenz der Probenrotation lag bei 2–3 kHz, die Abstände zwischen den Pulszyklen bei 1 sec, die Kontaktzeit τ_{18} bei 3 ms (Eigenbauspektrometer) bzw. 10 ms (CXP-200). Im allgemeinen wurden bereits nach 200–500 scans, d. h. nach 3–10 min Aufnahmezeit, Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis erhalten. Als Standard diente Hexamethyldisiloxan (HMDSO), dessen Spektren vor und nach den Festkörpermessungen mit der direkten FT-Technik aufgenommen wurde. Die δ -Werte wurden auf Tetramethylsilan nach $\delta(\text{SiMe}_4) = \delta(\text{HMDSO}) + 6,66$ umgerechnet.

Die Werte für die Anisotropie der chemischen Verschiebung wurden am Eigenbau-Spektrometer durch definiert eingeführte Abweichungen der Rotationsachse der Probe vom magischen Winkel ($\Delta\varphi = 6,8^\circ$) als reduzierte Werte bestimmt und nach $\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{red}}/0,5 (3 \cos^2 \vartheta - 1)$ auf den vollen Wert umgerechnet.

Die Autoren danken Prof. Dr. W. WIEKER und Prof. Dr. T. SZÉKELY für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau A. VARGHA sind wir für die hilfreiche Mitarbeit und Herrn K. USSZÁSZI für massenspektroskopische Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] H. H. WELDES u. K. R. LANGE, *Ind. Eng. Chem.* **61**, 29 (1969); H. H. WELDES, US-Pat. 3239521 (1966).
- [2] R. K. ILLER, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1955.
- [3] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).
- [4] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 267 (1974).
- [5] D. HOEBBEL, W. WIEKER, P. FRANKE u. A. OTTO, *Z. anorg. allg. Chemie* **418**, 35 (1975).
- [6] JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Kristallografiya* **24**, 38 (1979).
- [7] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, P. FRANKE u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **424**, 115 (1976).
- [8] R. SCHWARZ, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **49**, 2358 (1916).
- [9] S. GLIXELI u. T. KROKOWSKI, *Rocz. Chem.* **17**, 309 (1937).
- [10] R. C. MERRILL u. R. W. SPENCER, *Phys. Colloid Chem.* **55**, 187 (1951).
- [11] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969).
- [12] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 261 (1965).
- [13] F. D. TAMÁS, A. K. SARKAR u. D. M. ROY, *Hung. J. Ind. Chem. (Veszprém)* **5**, 115 (1977).
- [14] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT u. A. TILL, *Z. anorg. allg. Chem.* **450**, 5 (1979).
- [15] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **418**, 17 (1975).
- [16] E. T. LIPPMAA, M. ALLA, T. PEHK u. G. ENGELHARDT, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 1929 (1978).
- [17] E. LIPPMAA, M. MÁGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT u. A.-R. GRIMMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964).
- [19] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2683; **1971**, 686.
- [20] G. GARZÓ u. D. HOEBBEL, *J. Chromatogr.* **119**, 173 (1976).
- [21] G. GARZÓ, J. TAMÁS, T. SZÉKELY u. K. USSZÁSZI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **69**, 273 (1971).
- [22] G. ALEXANDER u. G. GARZÓ, *Chromatographia* **7**, 190 (1974).
- [23] G. GARZÓ, D. HOEBBEL, A. VARGHA u. T. SZÉKELY, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in Vorbereitung.
- [24] R. McMULLAN u. G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.* **31**, 1231 (1959).
- [25] D. FEIL u. G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.* **35**, 1863 (1961).

- [26] L. S. DENT GLASSER, E. E. LACHOWSKI u. G. G. CAMERON, *J. Appl. Chem. Biotechn.* **27**, 39 (1977).
- [27] JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Kristallografiya* **20**, 917 (1975).
- [28] D. HOEBBEL, W. WIEKER, JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV u. R. POMES, *Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 225 (1976).

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1979.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, R. EBERT, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Dr. G. GARZÓ, Forschungslaboratorium f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie d. Wiss., H-1112 Budapest (Ungarische VR), Budaörsi ut 45
Dr. habil. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Prof. Dr. E. T. LIPPMAA, Dr. M. ALLA, Inst. f. Kybernetik d. Estnischen Akademie d. Wiss., UdSSR-200 001 Tallinn (UdSSR), Lenini puistee 10