

## Über die Konstitution und Verteilung der Silicatanionen in wäßrigen Tetramethylammonium-Silicatlösungen

Von D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT und A. VARGHA

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

Inhaltsübersicht. Untersuchungen mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ergaben, daß in konzentrierten (gesättigten) Tetramethylammonium-(TMA)-silicatlösungen mit molaren TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen (MV) von 0,6:1 bis 20:1 Doppelvierlingsilicatanionen Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup> als eine Hauptkomponente vorliegen. In gesättigten Lösungen mit MV von 1:1 bis 3:1 beträgt der Gehalt an Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup>-Anionen bis zu 80% der Gesamt-SiO<sub>2</sub>-Menge. Diese im Vergleich zur Anionenverteilung in Alkalisilicatlösungen hohe Konzentration nur eines Anionentyps wird auf die stabilisierende Wirkung einer in konzentrierten TMA-Silicatlösungen vorliegenden Wasser-Clathratstruktur zurückgeführt. Mit zunehmender Verdünnung der TMA-Silicatlösungen verringert sich die Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup>-Konzentration unter bevorzugter Bildung von Mono-, Di- und Trisilicatanionen. Oligomere cyclische und polycyclische Anionen wurden in Konzentrationen bis zu 5% nachgewiesen.

### On the Constitution and Distribution of Silicate Anions in Aqueous Tetramethylammonium Silicate Solutions

Abstract. Trimethylsilylation method and  $^{29}\text{Si}$ -NMR have been used to investigate the type and quantitative distribution of silicate anions in aqueous tetramethylammonium (TMA) silicate solutions. It is shown that concentrated (saturated) TMA silicate solutions of molar TMA:SiO<sub>2</sub> ratios of 0.6 to 20 contain mainly double four-ring silicate anions Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup>. For saturated solutions with TMA:SiO<sub>2</sub> ratios of 1:1 to 3:1 the content of Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup> anions amounts up to 80% of the total SiO<sub>2</sub> concentration. This preferred formation of only one single type of silicate anion is different from the results found in sodium silicate solutions and can be explained by a clathrate-like structure of the water molecules in the concentrated TMA silicate solutions due to the high concentration of TMA cations. With increasing dilution of the TMA silicate solutions the concentration of the Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup> anion decreases and mainly mono-, di-, and trisilicate anions are formed. Oligomeric cyclic and polycyclic silicate anions could be detected in concentrations up to 5%.

In früheren Arbeiten [1, 2] wurde gezeigt, daß beim Konzentrieren wäßriger Tetramethylammonium-(TMA)-Silicatlösungen ein Doppelvierling-Silicat der Formel  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 69 \text{H}_2\text{O}$  auskristallisiert. In dieser Arbeit sollte mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie die Frage geklärt werden, welche Silicatanionentypen in wäßrigen TMA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis und der SiO<sub>2</sub>-Konzentration vorliegen

und welche Beziehungen zwischen dem Anionenaufbau der Lösungen und dem der Kristallisationsprodukte bestehen. Außerdem wurde versucht, durch einen Vergleich der Anionenverteilungen in Tetraalkylammoniumsilicatlösungen und entsprechenden Natriumsilicatlösungen zu näheren Aussagen über den Einfluß der Kationenart auf den Anionenbau von Silicatlösungen zu gelangen.

### Herstellung und Charakterisierung der TMA-Silicatlösungen und Kristallisationsprodukte

Durch Auflösen gefällter Kieselsäure in 1,1 m  $N(CH_3)_4OH$ -Lösungen wurden etwa 2 m  $TMA_{0,6}Si$ -Lösungen<sup>1)</sup> hergestellt, aus denen durch Zugabe definierter Mengen an Wasser und  $N(CH_3)_4OH$ , Tetramethylammoniumsilicatlösungen unterschiedlicher molarer TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen erhalten wurden.

Die bei Raumtemperatur gesättigten TMA-Silicatlösungen wurden durch Konzentrieren der Lösungen über CaCl<sub>2</sub> bis zur beginnenden Kristallisation und anschließender Zugabe der für die Kristallauflösung notwendigen Wassermenge hergestellt. Die Untersuchung der synthetisierten TMA-Silicatlösungen mit molaren TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen von 0,6:1 bis 20:1 und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen zwischen 0,1 m und 3,6 m erfolgte frühestens 4 Wochen nach ihrer Herstellung, um die Einstellung der Anionengleichgewichte abzuwarten.

Die Kristallisationsprodukte wurden durch Abkühlen der gesättigten TMA-Silicatlösungen auf +4°C erhalten.

Tabelle 1 Molare TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse und SiO<sub>2</sub>-Konzentrationen gesättigter TMA-Silicatlösungen

Molverhältnis (MV) TMA:SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -Sättigungskonz. (C <sub>SiO<sub>2</sub></sub> )	MV · C <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
0,6	3,6 m <sup>a)</sup>	(2,2 m)
0,8	2,47 m	2,0 m
1	1,64 m	1,6 m
2	0,70 m	1,4 m
3	0,56 m	1,7 m
4	0,34 m	1,4 m
7	0,25 m	1,8 m
10	0,18 m	1,8 m
20	0,09 m	1,8 m

a) übersättigt

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß die SiO<sub>2</sub>-Sättigungskonzentration der untersuchten TMA-Silicatlösungen mit steigendem TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis stetig abnimmt. Beispielsweise erfolgt die Kristallisation einer TMA<sub>20</sub>Si-Lösung schon wenig oberhalb 0,09 m SiO<sub>2</sub>-Konzentration, während eine TMA<sub>1</sub>Si-Lösung erst ab 1,7 m Konzentration kristallisiert.

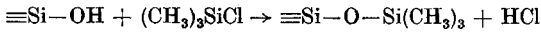
<sup>1)</sup> Die Abkürzung 2 m TMA<sub>0,6</sub>Si-Lösung bezeichnet eine an SiO<sub>2</sub> [2 molare Tetramethylammoniumsilicatlösung mit einem molaren  $N(CH_3)_4OH$ :SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,6:1.

Wird das molare TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis der gesättigten Lösungen mit der jeweiligen SiO<sub>2</sub>-Sättigungskonzentration multipliziert, so ergeben sich für die TMA-Konzentration Werte, die alle in einem relativ engen Bereich zwischen 1,4 m und 2,0 m liegen. Daraus folgt, daß der Kristallisationsbeginn von TMA-Silicatlösungen unterschiedlicher Molverhältnisse im wesentlichen vom Erreichen einer nahezu konstanten N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Konzentration von durchschnittlich 1,8 m abhängt. Die SiO<sub>2</sub>-Konzentration der Lösungen scheint eine nur sekundäre Rolle zu spielen.

### Untersuchung der Konstitution der Silicatanionen

#### a) Trimethylsilylierung von TMA-Silicatlösungen

Durch Trimethylsilylierung von Silicaten bzw. Silicatlösungen werden nach dem Reaktionsschema



relativ beständige Trimethylsilylkieselsäureester erhalten, die gaschromatographisch und massenspektroskopisch gut zu identifizieren sind.

Bei Anwendung eines Silylierungsverfahrens, das Nebenreaktionen der Silicatanionen auf ein Minimum beschränkt, sind aus der Konstitution der Trimethylsilylester direkte Rückschlüsse auf die Konstitution der Silicatanionen zu ziehen.

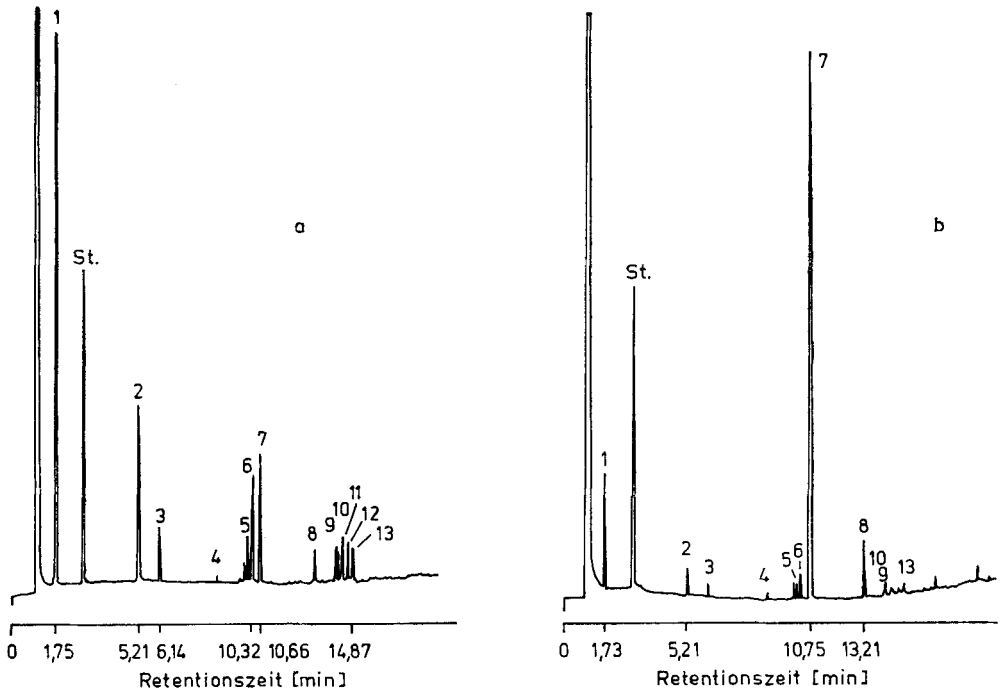






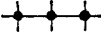
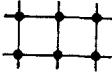







Abb. 1 Kapillargaschromatogramme der TMS-Ester einer 0,24 m (a) und 1,64 m (b) TMA<sub>1</sub>Si-Lösung (Peakbezeichnung siehe Tab. 2) St. = Standard

Für die Silylierung der TMA-Silicatlösungen wurde die schon mehrfach erprobte [3–5] Methode nach TAMÁS, SARKAR und ROY [6] verwendet, jedoch ohne Nachbehandlung der Silylierungsprodukte mit Amberlyst 15.

Die erhaltenen TMS-Ester wurden gaschromatographisch getrennt, durch Testsubstanzen und massenspektroskopische Untersuchungen identifiziert und mit Hilfe eines inneren Standards quantitativ bestimmt. Einzelheiten der gaschromatographischen Untersuchungen werden in [5] mitgeteilt.

In Abb. 1 werden als Beispiel die Kapillargaschromatogramme einer trimethylsilylierten 0,24 m  $\text{TMA}_1\text{Si}$ - und 1,64 m  $\text{TMA}_1\text{Si}$ -Lösung gezeigt. Die Zuordnung der Peaks ist aus Tab. 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Konstitution der Silicatanionen in TMA-Silicatlösungen

GC-Peak-Nr. (Abb. 2 u. 3)	Anionen- formel	Anionen- konstitution	GC-Peak-Nr. (Abb. 2 u. 3)	Anionen- formel	Anionen- konstitution
1	$\text{SiO}_4^{4-}$		4	$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$	
2	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$		—	$\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$	
6	$\text{Si}_3\text{O}_{19}^{8-}$		12	$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ I	
3	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$		10	$\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$	
5	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ I		7	$\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$	
—	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ II		8	$\text{Si}_8\text{O}_{21}^{10-}$	nicht bestimmt
13	$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ I		9	$\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$	
11	$\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$	nicht bestimmt			

Im Gaschromatogramm der silylierten 1,64 m  $\text{TMA}_1\text{Si}$ -Lösung ist der TMS-Ester der Doppelvierring-(DVR-) Kieselsäure  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  (Peak 7) die Hauptkomponente, während in der silylierten verdünnten  $\text{TMA}_1\text{Si}$ -Lösung dieser Ester nur noch in geringer Konzentration enthalten ist und der TMS-Ester der Mono-

kieselsäure  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{SiO}_4$  (Peak 1) dominiert. Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme der untersuchten TMA-Silicatlösungen sind in Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die quantitativen Angaben erfolgen stets in %  $\text{SiO}_2$  der zur Silylierung eingesetzten Menge an Silicatlösung. Von den nachgewiesenen Anionentypen wurden im allgemeinen gut reproduzierbare quantitative Ergebnisse erhalten. Wiederholte gaschromatographische Bestimmungen des Gehalts an Doppelvierringsilicatanionen ergaben jedoch einige Schwankungen, so daß der Streubereich der in Abb. 2 und 3 angegebenen DVR-Silicat Konzentrationen etwa  $\pm 10\%$  beträgt. Einen entsprechenden Streubereich weist dann auch der berechnete Polymergehalt auf.

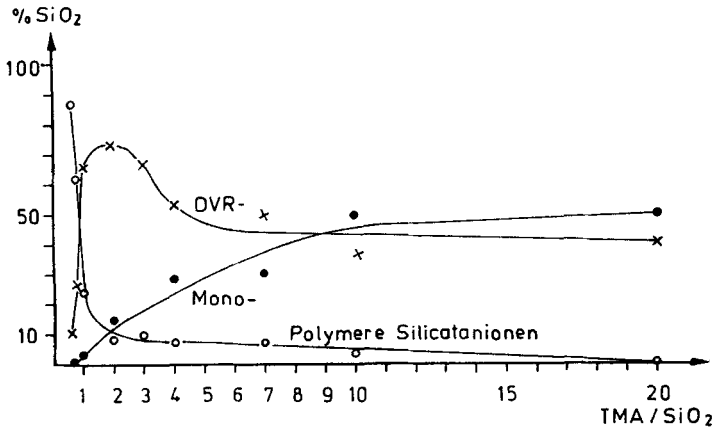


Abb. 2 Silicatanionenverteilung in gesättigten  $\text{TMA}_x\text{Si}$ -Lösungen ( $X = 0,6-20$ )

Der in Abb. 2 und 3 als Polymer bezeichnete Anteil umfaßt den TMS-Estergehalt des Silylierungsprodukts, der mehr als 14 TMS-Gruppen pro Molekül enthält und somit gaschromatographisch größtenteils nicht mehr nachweisbar ist. Der Polymergehalt wurde aus der Differenz des gaschromatographisch nachweisbaren  $\text{SiO}_2$ -Anteils und der zur Silylierung eingesetzten Silicatmenge ermittelt. Durch zusätzliche Untersuchungen mit der Molybdatmethode [7] wurden die mit der TMS-Methode ermittelten Polymergehalte überprüft und bestätigt.

## b) $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sind von den originalen, durch keine chemische Reaktion modifizierten Silicatlösungen Informationen über die Art der in den Silicatanionen vorliegenden Baugruppen und ihre Konzentrationsverteilung zu erhalten, aus denen bei einfach aufgebauten Anionentypen auch Aussagen über die Anionenkonstitution möglich sind. So läßt sich z. B. in den TMA-Silicatlösungen das Auftreten von Mono-, Di-, Tri- und Doppelvierringsilicatanionen anhand von charakteristischen Signalen nachweisen, für komplexere

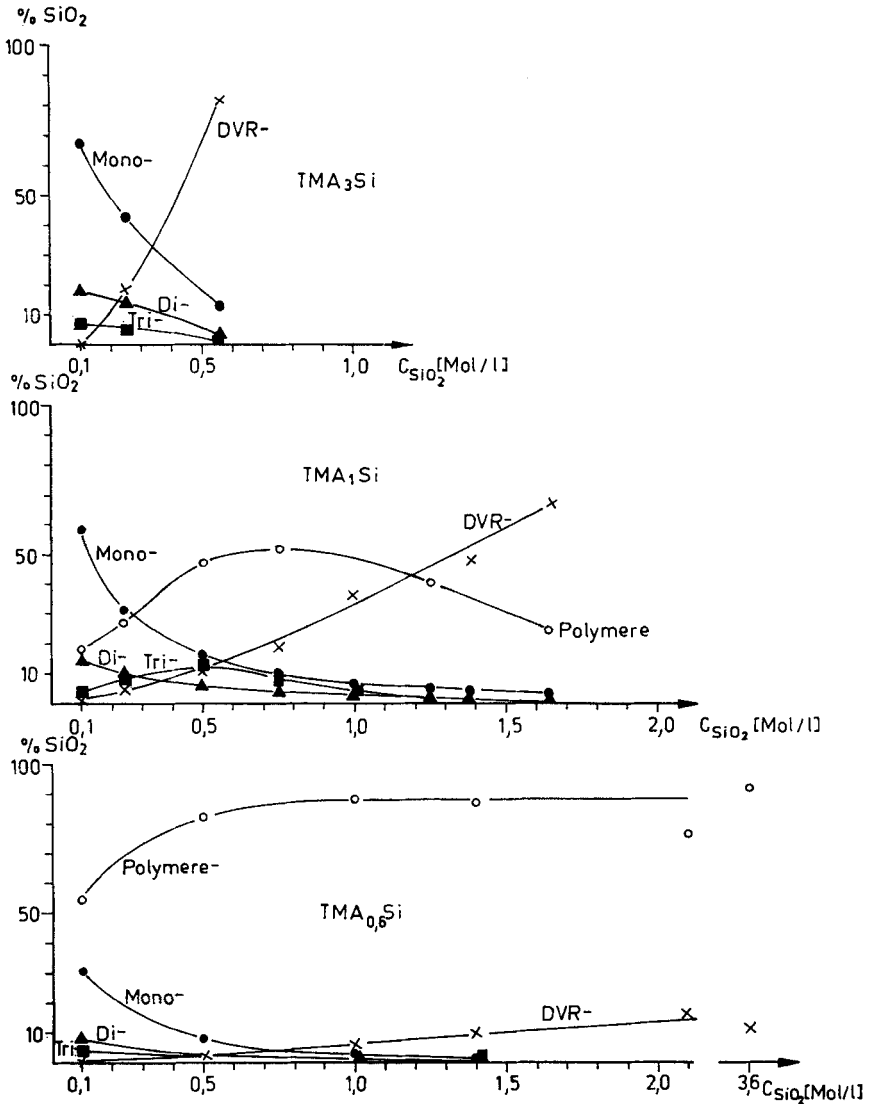


Abb. 3 Silicatanionenverteilung in TMA<sub>3</sub>Si-, TMA<sub>1</sub>Si- und TMA<sub>0,6</sub>Si-Lösungen in Abhängigkeit von der SiO<sub>2</sub>-Konzentration

Anionentypen beschränken sich jedoch die Aussagen auf Konzentrationsverteilungen von Si-Atomen in End- (Q<sup>1</sup>), Mittel- (Q<sup>2</sup>), Verzweigungs- (Q<sup>3</sup>) und Vernetzungsgruppen (Q<sup>4</sup>). Auf Grund der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit der <sup>29</sup>Si-NMR können in den Spektren nur die in höheren Konzentrationen vorliegenden Hauptkomponenten der Lösungen beobachtet werden. Die in viel-

<sup>2</sup>) In Anlehnung an die in der Siliconchemie verwendeten Kurzbezeichnungen bedeutet Q = Si(O<sub>0,5</sub>)<sub>4</sub> und der hochgestellte Index gibt die Zahl der vom betrachteten Si-Atom ausgehenden Si-O-Si-Verknüpfungen an.

fältiger Anionenverteilung vorliegenden höhermolekularen (polymeren) Silicatanionen lassen sich durch Signalverbreiterungen und -überlagerungen sowie meist nur geringe Signalintensität quantitativ nur schwer bestimmen.

Zur NMR-Untersuchung wurden die gleichen TMA-Silicatlösungen eingesetzt, die auch mit der TMS-Methode analysiert wurden. Mit Ausnahme der 0,24 m TMA<sub>1</sub>Si-Lösung wird in allen untersuchten Lösungen ein scharfes Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -98,5$  bis  $-98,7$  ppm beobachtet, das entsprechend früheren Untersuchungen den Q<sup>3</sup>-Si-Atomen des Doppelvierring-silicatanions Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub><sup>8-</sup> zugeordnet wird. Eindeutig nachweisbar ist auch das Signal der Monosilicatanionen SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> bei  $\delta = -71,0$  bis  $-71,6$  ppm und der Disilicatanionen Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> bei  $\delta = -79,5$  bis  $-80,1$  ppm. Weitere Signale, die in Q<sup>1</sup>- und Q<sup>2</sup>-Bereichen auftreten, sind End- und Mittelgruppen von oligomeren linearen bzw. cyclischen Silicatanionen zuzuordnen.

Die Ergebnisse der <sup>29</sup>Si-NMR- und der TMS-Methode lassen sich nur bedingt vergleichen, da beide Methoden Aussagen zu unterschiedlichen Strukturparametern der Silicatanionen liefern und Probleme bei der quantitativen Auswertung vor allem hinsichtlich des Polymeranteils der Lösungen bestehen.

Tabelle 3 Vergleich der <sup>29</sup>Si-NMR-Baugruppen- und Anionenanalyse von TMA-Silicatlösungen mit den Ergebnissen der TMS-Methode (Angaben in % SiO<sub>2</sub>)

TMA-Silicatlösungen	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>		Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> <sup>8-</sup>		Q <sup>1</sup> -Si-Atome		Q <sup>2</sup> -Si-Atome	
	NMR	TMS	NMR	TMS	NMR	TMS	NMR	TMS
0,1 m TMA <sub>20</sub> Si	50	51	45	41	5	6	0	1
0,34 m TMA <sub>4</sub> Si	27	29	66	53	5	5	0	1
0,75 m TMA <sub>1</sub> Si	7	10	19	19	8	8	4	5
1,0 m TMA <sub>7</sub> Si	5	7	42	36	3	5	5	4
1,25 m TMA <sub>1</sub> Si	2	5	50	48	2	3	4	3
2,47 m TMA <sub>0,8</sub> Si	<1	1	18	26	0	<1	<1	1

Um zu vergleichbaren Aussagen zu gelangen, wurde von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, daß in den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren im wesentlichen nur der niedermolekulare Anteil der Silicatanionen beobachtet wird. Die unter dieser Voraussetzung aus den relativen Signalintensitäten der NMR-Spektren bestimmte Konzentrationsverteilung der Mono- und DVR-Silicatanionen sowie der Q<sup>1</sup>- und Q<sup>2</sup>-Baugruppen einer Reihe von TMA-Silicatlösungen sind in Tab. 3 den Ergebnissen der TMS-Methode gegenübergestellt. Für letztere wurde der Gehalt an Q<sup>1</sup>- und Q<sup>2</sup>-Gruppen aus den für die linearen bzw. cyclischen Silicatanionen bestimmten Konzentrationen berechnet. Wie die Werte der Tab. 3 zeigen, ergibt sich für die angegebenen Lösungen eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden. Dies kann als weitere Bestätigung dafür gewertet werden, daß mit der TMS-Methode die qualitative und quantitative Verteilung der Silicatanionentypen im wesentlichen richtig wiedergegeben wird.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der mit der TMS- und Molybdatmethode in konzentrierten  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$  und  $\text{TMA}_{0,8}\text{Si}$ -Lösungen bestimmte hohe Polymeranteil mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR auch bei Langzeit- sowie quantitativen Messungen nicht in gleicher Höhe nachgewiesen werden konnte.

Für die nachfolgende Diskussion der Ergebnisse werden die quantitativ genauere auswertbaren Daten der TMS-Methode herangezogen.

## Diskussion

### a) Anionenverteilung in gesättigten TMA-Silicatlösungen unterschiedlicher TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnisse und in ihren Kristallisationsprodukten

Die Beziehungen zwischen der Silicatanionenverteilung in Lösungen und dem Anionenaufbau der aus ihnen erhaltenen Kristallisationsprodukte werden vor allem bei der Untersuchung gesättigter Lösungen deutlich. Aus der in Abb. 2 wiedergegebenen Verteilung der häufigsten Anionentypen in gesättigten TMA-Silicatlösungen mit molaren TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen zwischen 0,6 und 20 ist zu entnehmen, daß in allen Lösungen, unabhängig vom Molverhältnis, stets Doppelvierring(DVR-)silicatanionen  $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$  als eine Hauptkomponente nachzuweisen sind. Der absolute Gehalt an DVR-Anionen hängt jedoch beträchtlich vom Molverhältnis der jeweiligen Lösung ab. Die größten Konzentrationen an DVR-Anionen, etwa 65–80%, sind in gesättigten  $\text{TMA}_1\text{Si}$ - bis  $\text{TMA}_3\text{Si}$ -Lösungen enthalten. Bei Molverhältnissen  $<1$  nimmt der DVR-Anionengehalt zugunsten polymerer Silicatanionen stark ab, bei TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnissen  $>3$  verringert sich, bedingt durch die verstärkt ansteigende OH<sup>-</sup>-Konzentration und die damit verbundenen Hydrolysereaktionen, der Anteil an DVR-Anionen allmählich unter bevorzugter Bildung von Monosilicatanionen.

Außer den in Abb. 2 angegebenen Anionentypen sind in gesättigten TMA-Silicatlösungen bis zu etwa 4%  $\text{Si}_8\text{O}_{21}^{10-}$  Anionen (Abb. 1, Peak 8) und in Konzentrationen  $\leq 1\%$   $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-I}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-I}$  und  $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$  Anionen enthalten. Die Konstitution der Anionen geht aus Tab. 2 hervor.

Aus gesättigten TMA-Silicatlösungen werden unabhängig vom Molverhältnis stets Kristallisationsprodukte erhalten, die aus Doppelvierringsilicatanionen aufgebaut sind. Die analytische Zusammensetzung der primären Kristallisationsprodukte entspricht im allgemeinen der des schon beschriebenen TMA-Doppelvierringsilicats  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 69 \text{H}_2\text{O}$  [1]. Aus Lösungen mit einem Molverhältnis TMA:SiO<sub>2</sub>  $\ll 1$  werden jedoch TMA-Silicate erhalten, die ein Molverhältnis kleiner 1 aufweisen. Aus einer übersättigten  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösung wurden beispielsweise Kristalle mit einem TMA:SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 0,7:1 isoliert. Ungeachtet des für die Doppelvierringstruktur erheblichen Kationendefizits, bauen sich auch diese Kristalle aus DVR-Anionen auf, so daß angenommen werden muß, daß die Doppelvierringanionen mehrere OH-Gruppen enthalten. Die Existenz derartiger „saurer“ DVR-Silicatanionen wurde bereits in früheren Arbeiten über Cobaltethylendiamin- und Tetraethylammoniumsilicate diskutiert und auch nachgewiesen [5, 8].



Die Untersuchung gesättigter TMA-Silicatlösungen und ihrer Kristallisationsprodukte zeigt, daß primär stets dasjenige Silicatanion auskristallisiert, das auch schon in der Lösung als Hauptkomponente vorliegt. Aus Untersuchungen an Tetraethylammonium(TEA-)silicatlösungen mit Molverhältnissen  $\text{TEA}:\text{SiO}_2 < 1$  ist bekannt, daß das Doppelvierringsilicatanion auch auskristallisiert, wenn andere Doppelringanionen (Doppeldrei-, Doppelfünf- und Doppelsechsringe) in vergleichbaren Konzentrationen in den Lösungen vorliegen [5]. Dies weist auf eine bevorzugte Bildungstendenz und Stabilität der DVR-Silicatanionen hin.

Werden TMA-Silicatlösungen mit Molverhältnissen  $> 3$  fraktioniert kristallisiert, so ist in den Kristallisationsprodukten neben den DVR-Anionen ein beträchtlicher Anteil an Tricycloheptasilicatanionen  $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$  nachzuweisen, der bis zu 60% betragen kann [9]. Die  $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$ -Anionen, die in den entsprechenden konzentrierten TMA-Silicatlösungen nur in geringen Konzentrationen nachweisbar sind, werden offenbar erst während der Kristallisation der Lösungen in größeren Mengen gebildet.

Wird die Silicatanionenverteilung in konzentrierten TMA-Silicatlösungen ( $\text{TMA}:\text{SiO}_2 \geq 1$ ) mit der in entsprechenden Tetraethylammoniumsilicatlösungen verglichen, so zeigt sich eine Übereinstimmung darin, daß in beiden Systemen ein definierter Anionentyp vorherrscht, der jedoch im Falle der TEA-Silicatlösungen nicht das Doppelvierring- sondern das Doppeldreiringssilicatanion  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$  ist.

Die dominierende Rolle einzelner definierter Anionentypen in konzentrierten TMA- und TEA-Silicatlösungen steht im Gegensatz zur Anionenverteilung in Natriumsilicatlösungen, in denen — abgesehen von Monosilicatanionen — eine breite Verteilung zahlreicher Anionentypen verschiedener Kondensationsgrade vorliegt [10—12]. Als Ursache für den von Natriumsilicatlösungen abweichenden Anionenaufbau konzentrierter Tetraalkylammoniumsilicatlösungen wird angenommen [5], daß nicht nur in kristallinen Tetraalkylammoniumsilicaten durch  $\text{NR}_4^+$ -Kationen induzierte Wasser-Clathratstrukturen gebildet werden, die einen direkten Einfluß auf die Bildung und Stabilität definierter Silicatanionenspezies haben, sondern auch in konzentrierten wäßrigen Tetraalkylammonium-Silicatlösungen bereits clathratähnliche Wasserstrukturen vorliegen, die den Aufbau eines bestimmten Anionentyps (Doppelringe) begünstigen. In Alkalisilicatlösungen, in denen keine derartigen Wassergerüststrukturen gebildet werden, erfolgt demnach eine stetige Verteilung der Silicatanionen, die im wesentlichen nur von der  $\text{OH}^-$ - und  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der Lösungen bestimmt wird [11].

#### b) TMA-Silicatlösungen unterschiedlicher $\text{SiO}_2$ -Konzentration

Am Beispiel der  $\text{TMA}_3\text{Si}$ -,  $\text{TMA}_1\text{Si}$ - und  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen wurden die Änderungen der Silicatanionenverteilung in Abhängigkeit von der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration untersucht. Die mit der Trimethylsilylierungsmethode ermittelten Konzentrationen der am häufigsten auftretenden Silicatanionentypen in unterschiedlich konzentrierten Lösungen sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Ausgehend von den gesättigten TMA-Silicatlösungen erfolgt mit zunehmender Verdünnung stets ein Abbau der als Hauptkomponente vorliegenden Doppelvierringsilicatanionen. Der Umfang des Abbaus ist in Abhängigkeit von der  $\text{SiO}_2$ -Konzentration bei  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen noch relativ gering, steigt jedoch mit zunehmendem TMA: $\text{SiO}_2$ -Verhältnis der Lösungen stark an. Die Reaktionsprodukte der Doppelvierring-Hydrolyse sind vor allem Mono-, Di- und Trisilicatanionen.

Als Zwischenprodukte des DVR-Abbaus wurden in Konzentrationen zwischen 1 und 6% Cyclotri- und Cyclotetrasilicatanionen nachgewiesen. Zwei bisher nicht identifizierte Anionentypen mit 10 bzw. 12 negativen Ladungen erreichen in verdünnteren  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$ - und  $\text{TMA}_1\text{Si}$ -Lösungen eine Konzentration von etwa 5%. In geringeren Mengen (<2%) lassen sich die Anionen  $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$ ,  $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$ ,  $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ ,  $\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$  in verdünnten  $\text{TMA}_1\text{Si}$ -Lösungen und  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ -II (s. [13]) und  $\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$  [14] Anionen in  $\text{TMA}_3\text{Si}$ -Lösungen nachweisen. (Konstitutionen s. Tab. 2). In den meisten Fällen lassen sich diese Anionentypen als Bauelemente der Doppelvierringstruktur betrachten.

Am Beispiel der  $\text{TMA}_1\text{Si}$ - und  $\text{TMA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen ist zu erkennen, daß erst bei stärkerer Verdünnung [ $\text{C}_{\text{SiO}_2} \leq 0,75 \text{ m}$ ] der Gehalt an polymeren Silicatanionen zugunsten der Bildung von Monosilicatanionen abnimmt. In  $\text{TMA}_3\text{Si}$ -Lösungen spielt der Polymergehalt mit 0–10% eine nur untergeordnete Rolle.

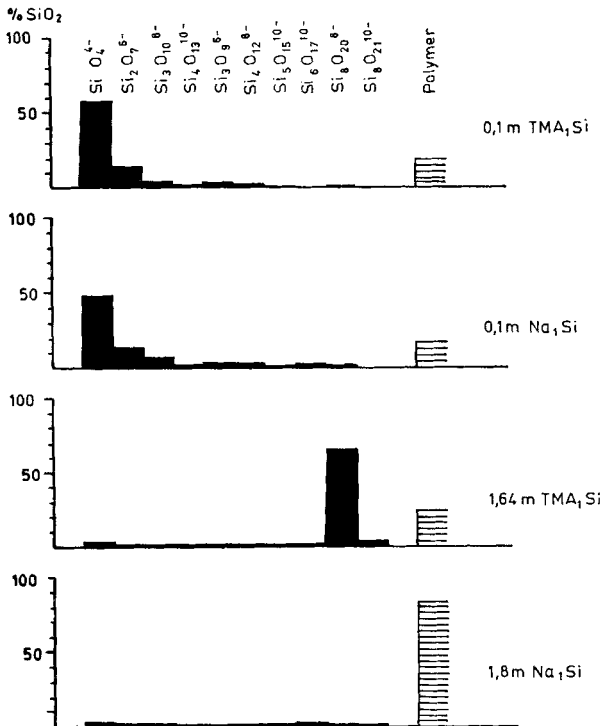


Abb. 4 Silicatanionenverteilungen in ähnlich zusammengesetzten TMA- und Natriumsilicatlösungen

Die Untersuchungen zeigen, daß mit zunehmender Verdünnung der TMA-Silicatlösungen, der stabilisierende Einfluß der TMA-Wassergerüststruktur auf die Doppelvierringanionen stetig abnimmt. Als Folge davon wird die Silicatanionenverteilung bei konstanter Temperatur, ähnlich wie bei den Alkalisilicatlösungen, im wesentlichen nur noch durch die OH<sup>-</sup>- und SiO<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt. Aus vergleichenden Untersuchungen mit der TMS-Methode an Natrium- und TMA-Silicatlösungen geht beispielsweise hervor, daß in stark verdünnten 0,1 m TMA<sub>1</sub>Si-Lösungen eine Silicatanionenverteilung vorliegt, die mit der einer 0,1 m Na<sub>1</sub>Si-Lösung vergleichbar ist (Abb. 4).

Im Unterschied dazu zeigt die Anionenverteilung in einer konzentrierten 1,64 m TMA<sub>1</sub>Si-Lösung mit intakter Wasser-Clathratstruktur und in einer vergleichbaren 1,8 m Na<sub>1</sub>Si-Lösung wesentliche Unterschiede (Abb. 4). Die Unterschiede werden besonders im Polymergehalt der Lösungen deutlich, der in der Na<sub>1</sub>Si-Lösung beträchtlich größer ist als in der TMA<sub>1</sub>Si-Lösung, in der die Doppelvierringanionen dominieren.

Die Gegenüberstellung des Anionenaufbaus und der Anionenverteilung in Tetramethyl- und Tetraethylammonium- sowie Natriumsilicatlösungen zeigt deutlich den Einfluß des Kationentyps auf den Anionenaufbau von Silicatlösungen.

### Experimentelles

Ergänzungen zu den experimentellen Angaben früherer Arbeiten [5]. Für die Herstellung der Silicatlösungen wurden 1,1 m N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>OH-Lösungen der Fa. Feinchemiewerk Sebnitz, DDR, verwendet. Als SiO<sub>2</sub>-Komponente wurde eine gefällte Kieselsäure der Fa. Reachim/Sowjetunion, mit einem Fremdstoffgehalt von 0,017% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,020% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingesetzt. Experimentelle Einzelheiten der <sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen sind in [5] wiedergegeben.

Trimethylsilylierung. Eine Mischung aus 10 ml Dimethylformamid, 5 ml Hexamethyldisiloxan und 5 ml Trimethylchlorosilan wurde 15 min bei +15°C gerührt. Zu dieser Lösung wurde unter starkem Rühren, in Abhängigkeit von der SiO<sub>2</sub>-Konzentration der zu untersuchenden TMA- und Natriumsilicatlösungen, 60–100 µl Lösung zugetropft. Nach der Zugabe wurde die Mischung 15 min bei Raumtemperatur gerührt, auf etwa +5°C abgekühlt und mit 40 ml kaltem Wasser das überschüssige (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl 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. Genauere Angaben über die gaschromatographische Analyse erfolgen in [5].

Die Autoren danken Frau U. BÖTTCHER für die Durchführung analytischer Arbeiten.

### Literatur

- [1] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **384**, 43 (1971).
- [2] JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Kristallografiya **24**, 38 (1979).
- [3] S. EL-HEMALY, K. MOHAN u. H. F. W. TAYLOR, Cement Concrete Res. **8**, 671 (1978).
- [4] E. E. LACHOWSKI, Cement Concrete Res. **9**, 111 (1979).
- [5] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, R. EBERT, E. LIPPMAN u. M. ALLA, Z. anorg. allg. Chem. **465**, 15 (1980).

- [6] F. D. TAMÁS, A. K. SARKAR u. D. M. ROY, Hung. J. Ind. Chem. (Veszprem) **5**, 115 (1977).  
[7] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 261 (1965).  
[8] JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Kristallografiya **20**, 917 (1975).  
[9] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **405**, 267 (1974).  
[10] C. W. LENTZ, Inorg. Chem. **3**, 574 (1964).  
[11] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **418**, 17 (1975).  
[12] L. S. DENT GLASSER, E. E. LACHOWSKI u. G. G. CAMERON, J. Appl. Chem. Biotechnol. **27**, 39 (1977).  
[13] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, K. UJSZASZI, G. ENGELHARDT, B. FAHLKE u. A. VARGHA, Z. anorg. allg. Chem. **484**, 7 (1982).  
[14] G. GARZÓ, A. VARGHA, T. SZÉKELY u. D. HOEBBEL, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 2068.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Januar 1982.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, ZI f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, Dr. G. ENGELHARDT, ZI f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5  
Dr. G. GARZÓ und Dr. A. VARGHA, Forschungslab. f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie d. Wiss., Budapest (Ungarn)