

## Untersuchung der Kondensationsreaktionen der Mono-, Di- und Trikieselsäure mit der Trimethylsilylierungsmethode und $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie

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

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

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

**Inhaltsübersicht.** Die Kondensationsreaktionen der Mono-, Di- bzw. Trikieselsäure in saurer wäßriger Lösung ( $C_{\text{SiO}_2} = 0,5 \text{ m}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $T = -2^\circ\text{C}$ ), hergestellt durch Hydrolyse von Tetramethoxysilan, Hexamethoxydisiloxan bzw. Octamethoxytrisiloxan, wurden in Abhängigkeit von der Zeit quantitativ untersucht. Es wird gezeigt, daß die Monokieselsäure über ein Gemisch aus Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotetra- und Bicyclohexakieselsäuren zu höhermolekularen Kieselsäuren reagiert. In Di- und Trikieselsäurelösungen läuft parallel zu den Kondensationsreaktionen eine teilweise Hydrolyse unter Bildung von Mono- bzw. Dikieselsäure ab, so daß bereits nach kurzer Zeit die gleichen Reaktionsprodukte wie in der Monokieselsäurelösung auftreten. Die Hydrolyse und Kondensation der niedermolekularen Kieselsäuren werden durch Gleichgewichtsreaktionen bestimmt, die nach längeren Reaktionszeiten (etwa 6 h) zu konstanten Konzentrationsverhältnissen führen, die unabhängig von der Art der Ausgangskieselsäure sind. In allen Fällen werden keine molekulareinheitlichen Kondensationsprodukte, sondern stets Gemische von Kieselsäuren mit unterschiedlichem Kondensationsgrad beobachtet, in denen auch nach 96 h noch geringe Mengen Mono-, Di- und Trikieselsäure nachweisbar sind.

## Investigations of the Condensation Reactions of Mono-, Di-, and Trisilicic Acid by Trimethylsilylation and $^{29}\text{Si}$ N.M.R. Spectroscopy

**Abstract.** The condensation reactions of mono-, di- and trisilicic acid in acidic aqueous solution ( $C_{\text{SiO}_2} = 0.5 \text{ m}$ ;  $\text{pH} = 2$ ;  $T = -2^\circ\text{C}$ ), obtained by hydrolysis of tetramethoxysilane, hexamethoxydisiloxane and octamethoxytrisiloxane resp., were quantitatively investigated in dependence of time. It could be shown that the monosilicic acid reacts across a mixture of di-, tri-, tetra-, cyclotetra- and bicyclohexasilicic acids to highpolymer products. In the solution of di- and trisilicic acid a partial hydrolysis to mono- and disilicic acid resp. occur simultaneous to the condensation reactions. By this way after short reaction times (about 20 min) in these solutions the same reaction products are present as in the monosilicic acid. The hydrolysis and condensation of the low molecular weight silicic acids were determined by equilibrium reactions which lead after about 6 h to constant mole ratios of the reaction products, independently of the type of silicic acid used in the initial solution. In all solutions no condensation products of uniform structure or molecular weight could be observed but always mixtures of silicic acids with a wide distribution of molecular weights. Even after 96 h of reaction time small amounts of mono-, di-, and trisilicic acid could be estimated.

## Einführung

Die Kondensationsreaktionen der Mono- und Dikieselsäure sind seit mehr als 50 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Vor allem wurden die Bestimmung mittlerer Molekulargewichte [1—9] und die Verfolgung der Molybdatreaktion von Kieselsäuren (KS) [5, 7, 10, 11] zur Lösung dieses Problems eingesetzt. Mit diesen Methoden sind jedoch nur summarische Aussagen über die gebildeten KS-Typen möglich, die keine zuverlässigen Rückschlüsse auf deren Konstitution und deren Konzentrationen in den Lösungen zulassen. Bei früheren Untersuchungen wurde besonders im Falle der Di-KS-Lösungen vielfach von KS-Lösungen ausgegangen, die nach neueren Erkenntnissen aus Gemischen unterschiedlicher Kieselsäuretypen bestehen, so daß keine eindeutigen Aussagen über die Reaktionen molekulareinheitlicher KS vorliegen. Ein erster Nachweis definierter Kondensationsprodukte der Mono-KS wurde durch papierchromatographische und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen erhalten [13, 15]. Dabei wurden die Di-, Tri-, Cyclotetra- und eine hexamere KS nachgewiesen. Mit der verwendeten papierchromatographischen Methode sind jedoch keine Aussagen über die Konstitution der hexameren KS möglich und die quantitative Bestimmung der einzelnen Kieselsäuretypen führt besonders bei Flecküberlagerungen zu größeren Fehlern. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, mit neuen bzw. verbesserten Untersuchungsmethoden die primären Reaktionen der Mono-KS und zusätzlich auch der Di- und Tri-KS quantitativ zu untersuchen und die Reaktionsprodukte zu identifizieren.

## Untersuchungen und Ergebnisse

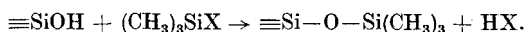
Zur Herstellung der verwendeten molekulareinheitlichen KS-Lösungen wurden nach SCHWARZ und KNAUFF [6] Methoxysilane eingesetzt, da sie in verdünnten Säuren schnell zu nahezu elektrolytfreien KS-Lösungen hydrolysieren. Diese KS-Lösungen enthalten jedoch durch die Hydrolyse entstandenes Methanol, das aus den hier untersuchten KS-Lösungen nicht entfernt wurde. Nach orientierenden Untersuchungen hat Methanol keinen direkten Einfluß auf die gebildeten Kondensationsprodukte, sondern verringert lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit der Kieselsäuren. SCHWARZ [6] zog aus kryoskopischen Untersuchungen an durch Hydrolyse von Methoxysilanen hergestellten KS-Lösungen den Schluß, daß nur aus dem Tetramethoxysilan (TMOS) die entsprechende Mono-KS entsteht, während durch Hydrolyse des Hexamethoxydisiloxans (HMOS) nicht die Di-KS gebildet wird, sondern primär eine nahezu vollständige Spaltung der  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  Bindung unter Bildung von Mono-KS erfolgt. Die Überprüfung dieser Ergebnisse mit Hilfe papierchromatographischer [12] und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen an frisch hydrolysierten HMOS-Lösungen ( $C_{\text{SiO}_2} = 0,13 \text{ m}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $T = 0^\circ\text{C}$ ) ergab jedoch eindeutig, daß primär nahezu ausschließlich Di-KS entsteht. Auf analogem Wege wurde in Hydrolysaten vom Octamethoxytrisiloxan (OMOTS) die primäre Bildung reiner Tri-KS nachgewiesen. Damit wurde gezeigt,

daß unter den genannten Bedingungen auch durch Hydrolyse kondensierter Methoxysiloxane primär stets die entsprechende KS-Lösung erhalten wird.

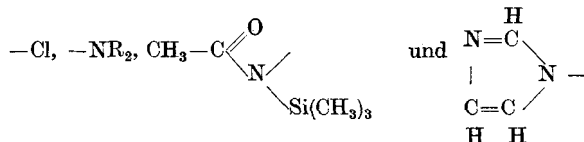
Zur Klärung der Reaktionen der Mono-, Di- und Tri-KS in salzsaurer Lösung ( $C_{SiO_2} = 0,5 \text{ m}$ ;  $pH = 2$ ;  $T = -2^\circ C$ ) wurden die Trimethylsilylierungs(TMS-) Methode und die  $^{29}Si$ -NMR-Spektroskopie als die gegenwärtig zur Lösung dieser Problematik aussagekräftigsten Methoden herangezogen. Da beide Verfahren, wie im weiteren ausgeführt wird, ihre spezifischen Vor- und Nachteile besitzen, wurde durch ihren kombinierten Einsatz versucht, zu zuverlässigen qualitativen und quantitativen Aussagen über die im Anfangsstadium ablaufenden Reaktionen der KS zu gelangen.

### a) Trimethylsilylierungsmethode

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



In den üblichen Silylierungsmitteln kann X z. B. aus folgenden Gruppen bestehen:



Die niedermolekularen TMS-KS-Ester sind leicht flüchtig und in organischen Lösungsmitteln löslich, so daß sie mit chromatographischen und spektroskopischen Methoden gut zu identifizieren und quantitativ zu bestimmen sind. Ein Nachteil der TMS-Methode sind mögliche Nebenreaktionen der KS während der Silylierung in stark saurem Medium. Untersuchungen zur Trimethylsilylierungsreaktion ergaben, daß bei Anwendung der Silylierungsmethoden von LENTZ [17] und GÖTZ und MASSON [18] bei der Untersuchung von KS-Lösungen einige Nebenreaktionen ablaufen [16]. Deshalb wurde für die hier untersuchten KS-Lösungen eine Silylierungsmethode mit Bistrimethylsilylacetamid (BSA) erarbeitet, die es ermöglicht, mit dem sehr reaktiven BSA bei definiertem pH-Wert mit Hilfe eines Lösungsvermittlers (Aceton) in homogener Phase zu silylieren.

Die Reaktionsprodukte der Silylierung wurden bis maximal 12 TMS-Gruppen pro Estermolekül im Gaschromatogramm als getrennte Peaks nachgewiesen, identifiziert und quantitativ bestimmt. Zur Berechnung des Anteils höhermolekularer schwer- bzw. nichtflüchtiger KS-Ester mit mehr als 12 TMS-Gruppen, die in den Gaschromatogrammen nicht mehr nachweisbar sind, erfolgte die Auswertung der Chromatogramme nach der Methode des internen Standards (s. experimenteller Teil).

Abb. 1 zeigt ein charakteristisches Gaschromatogramm einer 480 Minuten nach der Herstellung trimethylsilylierten Di-KS-Lösung. Die intensitätsstärksten

Peaks sind den TMS-Estern der Mono-KS (1), Di-KS (3), Cyclotetra-KS (4), Tri-KS (5), X-KS<sup>1)</sup> (6), Bicyclohexa-KS (A) (7), Bicyclohexa-KS (B) (8) und Tetra-KS (9), sowie dem als internen Standard verwendeten Dodecamethylpentasiloxan M<sub>2</sub>D<sub>3</sub> (2) zuzuordnen.

Neben diesen Hauptpeaks sind eine Reihe intensitätsschwacher, nichtidentifizierter Peaks vor allem im Bereich der Ester mit 12 TMS-Gruppen zu beobachten, die bei der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme zusammengefaßt als „NP“ berücksichtigt wurden.

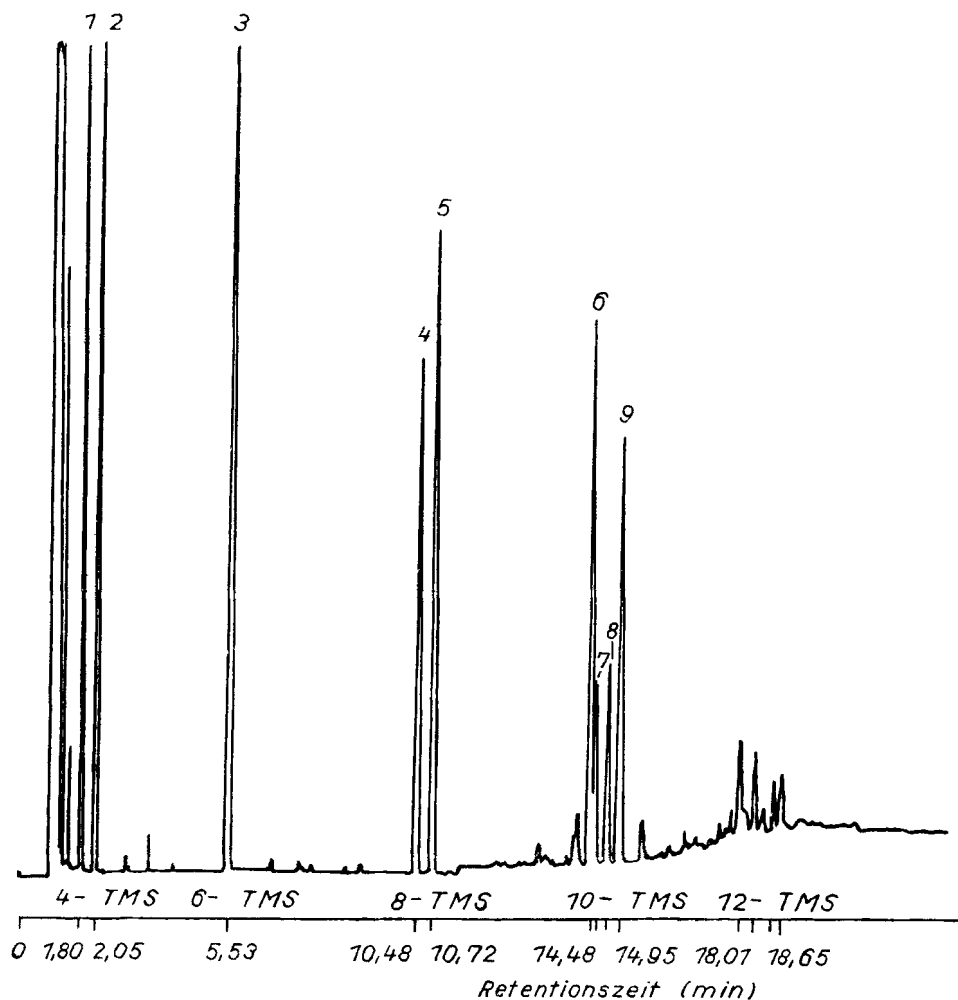


Abb. 1 Kapillargaschromatogramm einer 480 min nach der Herstellung trimethylsilylierten 0,5 m Di-KS-Lösung. 1 TMS-Ester der Mono-KS, 2 Standard (Dodecamethylpentasiloxan), 3 Di-, 4 Cyclotetra-, 5 Tri-, 6 X-, 7 Bicyclohexa- (A), 8 Bicyclohexa- (B), 9 Tetra-KS-Ester

<sup>1)</sup> Die Konstitution der X-KS ist bisher unbekannt. Aus dem Retentionsverhalten des TMS-Esters ist jedoch zu entnehmen, daß dieser 10 TMS-Gruppen enthält. Das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht des Esters beträgt 1110. Diese Daten weisen auf den Ester der Cyclopenta-KS oder deren Isomere hin.

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

Im Gegensatz zur TMS-Methode sind mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie die KS-Lösungen direkt zu untersuchen und Aussagen über die in ihnen auftretenden niedermolekularen KS-Typen und KS-Baugruppen und deren Konzentrationsänderungen zu erhalten [14, 15]. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie wurde daher zur Überprüfung der mit der TMS-Methode erhaltenen Ergebnisse herangezogen. Für quantitative Bestimmungen wirkt sich jedoch die relativ geringe Nachweisempfindlichkeit, der verhältnismäßig große Fehler in der Konzentrationsbestimmung und die Tatsache nachteilig aus, daß im höhermolekularen Bereich eine Identifizierung und quantitative Erfassung der KS-Baugruppen nur schwer möglich ist [19]. Außerdem ist die Zuordnung der Signale zu definierten KS aufgrund fehlender KS-Testsubstanzen problematisch, so daß bisher nur die Mono, Di-, Tri- und Cyclotetra-KS sicher zu identifizieren sind [15]. Die quantitative Auswertung der NMR-Spektren beschränkte sich daher auf diese Signale. Prinzipiell erscheint auch eine Identifizierung der durch Trimethylsilylierung gewonnenen TMS-KS-Ester mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie möglich [20, 21], jedoch ist wegen der entscheidend höheren Empfindlichkeit und der umfassenderen Interpretationsmöglichkeit die Gaschromatographie hierfür besser geeignet.

Abb. 2 zeigt als Beispiel die intensivitätsstärksten Signale des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums einer 0,5 m Mono-KS nach einer Reaktionszeit von etwa 400 Minuten. Der beobachtete Verschiebungsbereich von  $\delta = -70$  ppm bis  $-120$  ppm ist charakteristisch für vierfach mit Sauerstoff koordinierte Si-Atome [22], was beweist, daß die KS in wäßriger Lösung nur in tetrakoordinierter Form vorliegen. Mögliche sehr kurzzeitige Änderungen der Koordinationszahl auf 5 oder 6 während der Kondensationsreaktionen sind nicht auszuschließen, da sie in den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren nicht erfaßt werden können. Die Zuordnung der Signale des NMR-Spektrums in Abb. 2 erfolgte aus Messungen an reinen Mono-, Di- und Tri-KS-Lösungen [15] und sauren Lösungen definierter Silicate [14]. Das Signal 1 mit

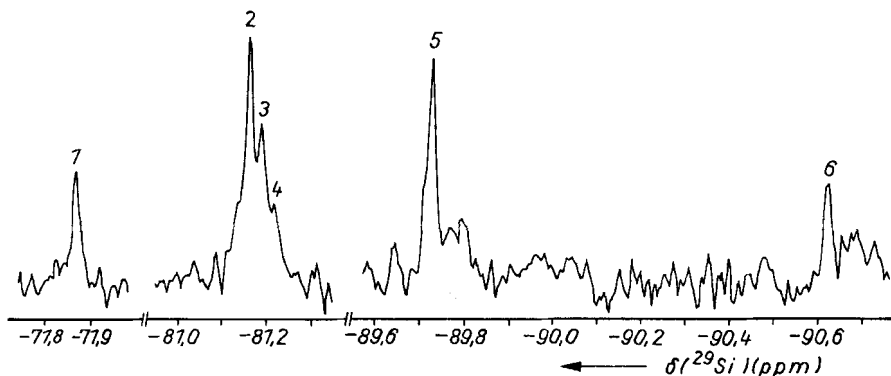


Abb. 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum einer 0,5 m Mono-KS-Lösung nach 400 min Reaktionszeit (pH 2, T =  $-2$  C)

einer chemischen Verschiebung  $\delta = -71,87$  ppm wird durch die Mono-KS verursacht. Die Signalgruppe 2–4 im Resonanzbereich der Endgruppen-Si-Atome<sup>2)</sup> um  $-81,2$  ppm besteht aus wenigstens drei Signalen. Das stärkste Signal 2 dieser Gruppe mit  $\delta = -81,16$  ppm wird der Di-KS und das benachbarte Resonanzsignal 3 ( $\delta = -81,19$  ppm) den Endgruppen-Si-Atomen der Tri-KS zugeordnet. Das schwächere Signal 4 bei  $\delta = -81,22$  ppm ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Endgruppen-Si-Atome der Tetra-KS zurückzuführen. Das Signal 5 ( $\delta = -89,73$  ppm) im Bereich der Mittelgruppen-Si-Atome wird der Cyclotetra-KS und Signal 6 ( $\delta = -90,63$  ppm) den Mittelgruppen der Tri-KS zugeordnet. Das Signal der Mittelgruppen-Si-Atome der Tetra-KS ist auf Grund seiner geringen Intensität nicht eindeutig zu identifizieren. Es dürfte aber gemeinsam mit weiteren Mittelgruppen höherkondensierter KS in dem verbreiterten schwachen Signal bei etwa  $-90,7$  ppm vorliegen. Auf das Vorhandensein von höhermolekularen KS deutet auch die intensitätsschwache Signalgruppe bei  $-89,8$  ppm hin, die Mittelgruppen-Si-Atomen in Cyclotetrastrukturen mit Verzweigungsgruppen zugeordnet werden kann. Zum Vergleich der Ergebnisse der  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektroskopie mit den Daten der TMS-Methode wurden die Signalintensitäten als Konzentrationsmaß und das Intervall zwischen Hydrolyse und Mitte der Meßzeit des Spektrums als Reaktionszeit verwendet.

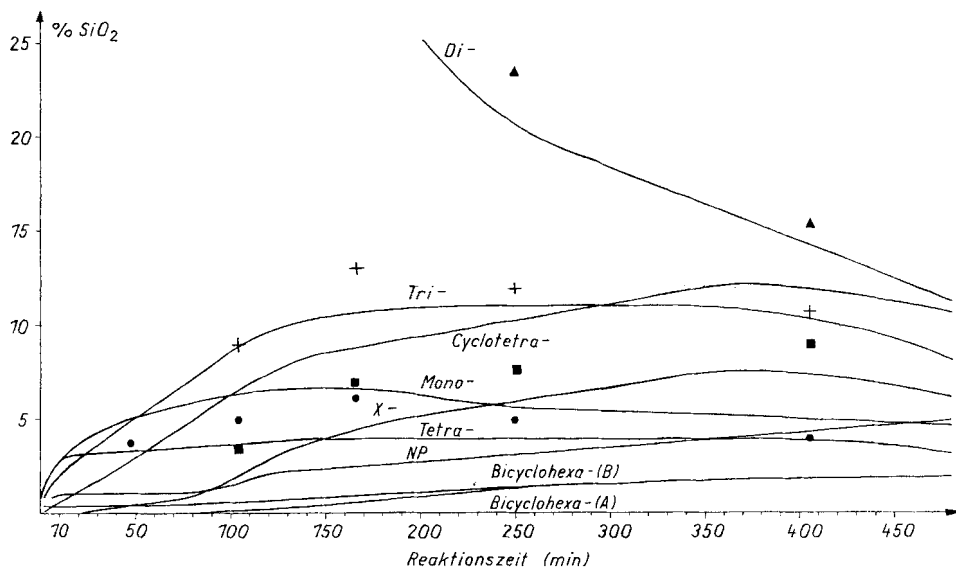


Abb. 3 Kieselsäureverteilungskurven einer 0,5 m Di-KS-Lösung (pH 2, T =  $-2^{\circ}\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (TMS-Methode). Meßpunkte: Ergebnisse der  $^{29}\text{Si-NMR}$  bezogen auf die 4 Hauptkomponenten: ● Mono-, ▲ Di-, + Tri-, ■ Cyclotetra-KS

<sup>2)</sup> Das in [14] an angesäuerten Disilicatlösungen bei  $-78,5$  ppm beobachtete und der Di-KS zugeordnete Signal konnte bei erneuter Untersuchung nicht reproduziert werden und wurde offensichtlich durch eine Störfrequenz hervorgerufen. Das in [14] der Cyclotri-KS zugeordnete Signal wird hauptsächlich durch die Endgruppen-Si-Atome der Di- und Tri-KS hervorgerufen [15].

Die mit Hilfe der TMS-Methode und der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie ermittelten Konzentrationen der sich in Mono-, Di- und Tri-KS-Lösungen bildenden KS-Typen sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung der KS-Reaktionen und zum Vergleich der Ergebnisse beider Methoden wurden in Abb. 3 am Beispiel der Di-KS-Lösung die Resultate auszugswise graphisch wiedergegeben. Aus dem Vergleich der mit der

Tabelle 1 Kiesel säureverteilung in 0,5 m Mono-, Di- und Tri-KS-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (TMS-Methode)

Reakt.- zeit [min]	KS- Lösung	Gehalt an KS in Gew.-% $\text{SiO}_2$									Summe KS
		Mono-	Di-	Tri-	Tetra-	Cyclo- tetra	X-	Bicyclo- hexa-(A)	Bicyclo- hexa-(B)	nicht ident. KS (NP)	
1	Mono-	78	9	<1	—	—	—	—	—	—	87
	Di-	<1	84	1	1	—	—	—	<1	1	88
2	Mono-	62	8	<1	<1	—	—	—	—	<1	71
	Tri-	<1	3	52	<1	<1	—	—	—	3	60
5	Mono-	60	18	3	<1	—	—	—	—	<1	82
	Di-	2	79	1	2	<1	—	—	<1	<1	85
	Tri-	<1	3	53	1	<1	—	—	—	3	61
10	Mono-	53	26	5	<1	—	—	—	<1	<1	85
	Di-	3	79	2	3	<1	—	—	<1	1	89
	Tri-	<1	4	56	1	<1	—	—	<1	3	65
20	Mono-	40	30	8	<1	<1	—	—	<1	<1	80
	Di-	3	70	2	3	1	—	—	<1	1	80
	Tri-	1	4	47	1	<1	<1	—	<1	3	57
40	Mono-	21	25	9	<1	<1	<1	—	<1	2	58
	Di-	5	60	4	3	3	<1	—	<1	2	77
	Tri-	2	5	44	1	<1	<1	<1	<1	4	58
70	Mono-	17	26	12	1	2	<1	—	<1	2	61
	Di-	5	49	5	3	4	<1	—	<1	1	69
	Tri-	3	7	38	2	2	<1	<1	<1	3	55
120	Mono-	12	28	18	3	7	4	—	<1	4	76
	Di-	7	39	10	4	8	3	<1	<1	2	73
	Tri-	3	8	31	3	3	2	<1	2	3	56
240	Mono-	7	18	13	4	10	6	1	1	3	63
	Di-	6	21	11	4	10	6	1	1	3	63
	Tri-	4	10	20	3	7	4	2	2	3	55
360	Mono-	5	13	12	4	12	8	2	2	4	62
	Di-	5	16	11	4	12	8	2	2	4	64
	Tri-	4	8	13	4	9	6	3	3	5	55
480	Di-	4	11	8	3	11	6	2	2	5	52
	Tri-	4	8	11	4	11	7	3	3	6	57
24 h	Mono-	3	3	3	3	8	6	3	3	9	41
	Di-	2	3	2	3	6	5	2	3	7	33
	Tri-	2	2	2	2	6	5	3	3	8	33
48 h	Mono-	2	1	<1	1	4	3	2	2	5	20
	Di-	1	<1	<1	1	2	2	1	2	5	16
	Tri-	2	<1	<1	<1	2	2	1	2	4	14
96 h	Mono-	1	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	2	9
96 h	Di-	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4
72 h	Tri-	1	<1	<1	<1	1	<1	<1	<1	3	8

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie bestimmten Kieselsäuretypen und ihren Konzentrationsänderungen mit denen aus der TMS-Methode ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden sehr unterschiedlichen Untersuchungsmethoden.

Für die folgende Diskussion der wichtigsten Ergebnisse sollen vorwiegend die quantitativ genauer auswertbaren Daten der TMS-Methode herangezogen werden.

Tabelle 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopisch bestimmte Verteilung der Hauptkieselsäurekomponenten in 0,5 m Mono-, Di- und Tri-KS-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

KS-Lösung	Reaktionszeit [min]	Gehalt an KS in Gew.-% $\text{SiO}_2$ <sup>a)</sup>			
		Mono-	Di-	Tri-	Cyclotetra-
Mono-	12	70	30	—	—
	50	40	39	21	—
	221	11	32	34	12
	404	12	27	28	24
Di-	14	—	100	—	—
	47	5	95	—	—
	104	7	68	13	5
	166	10	51	21	11
	251	9	44	22	14
	405	9	36	25	21
Tri-	14	—	15	85	—
	53	—	21	73	6
	272	—	24	62	13
	347	9	25	46	16
	444	12	26	38	16

<sup>a)</sup> Bezogen auf die Gesamtmenge des aus der Summe der Signalintensitäten bestimmten Si-Gehalts, d. h. ohne Berücksichtigung polymerer KS.

### Reaktionsablauf

Als wichtigstes Ergebnis für die Charakterisierung der ersten Reaktionsschritte läßt sich aus den Daten der Tab. 1 entnehmen, daß bereits nach relativ kurzen Reaktionszeiten (etwa 20 min) in den ursprünglich reinen Mono-, Di- und Tri-KS-Lösungen qualitativ die gleichen niedermolekularen KS-Typen im Gemisch vorliegen, von denen die Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Cyclotetra- und isomere Bicyclohexa-KS eindeutig identifiziert werden konnten. Während in der Mono-KS-Lösung die Bildung dieser KS-Typen durch die sofort nach der Herstellung der Lösung einsetzenden Kondensationsreaktionen erklärt werden kann, müssen sowohl in der Di- als auch Tri-KS-Lösung Hydrolysereaktionen zu Mono- bzw. Mono- und Di-KS ablaufen. Letztere wurden sicher nachgewiesen und müssen als Ausgangsverbindungen für einige der beobachteten kondensierten KS-Typen vorausgesetzt werden. Diese Spaltungsreaktionen weisen darauf hin, daß unmittelbar nach der primären Bildung der Ausgangs-KS Gleichgewichtsreaktionen der



Art 2 Mono-KS  $\rightleftharpoons$  Di-KS bzw. Tri-KS  $\rightleftharpoons$  Mono-KS + Di-KS, wie sie schon in Silicatlösungen nachgewiesen wurden [19], eine Rolle spielen, die je nach Konzentration der Reaktionspartner vorwiegend zu Kondensation oder Hydrolyse der Ausgangs-KS führen. Analoge Gleichgewichtsreaktionen sind auch für die höher kondensierten KS anzunehmen, diese können jedoch bisher mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht eindeutig nachgewiesen werden. So ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß niedermolekulare KS auch durch Hydrolyse sekun-

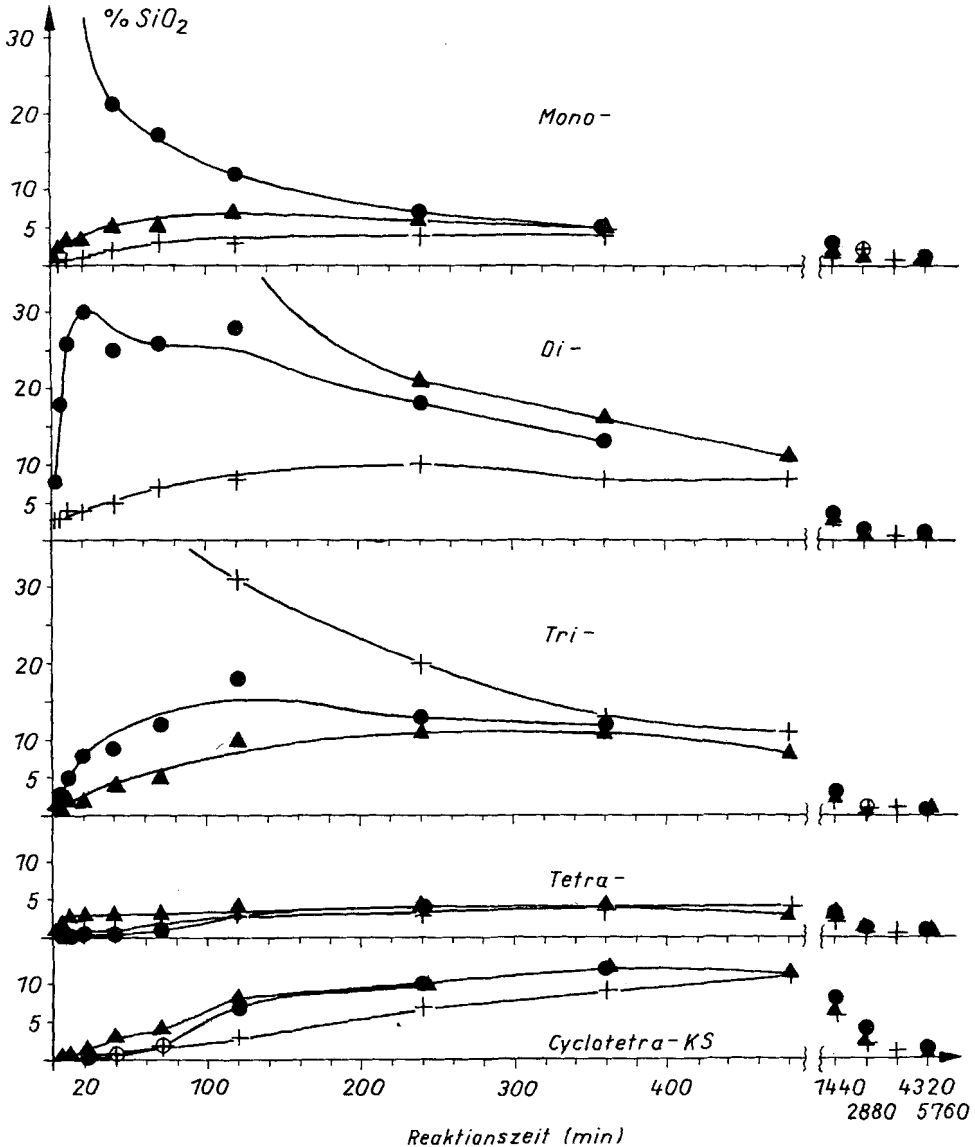


Abb. 4 Verteilungskurven jeweils einer KS-Komponente in 0,5 m Mono- (●), Di- (▲) und Tri- (+) KS-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

där entstandener Kondensationsprodukte gebildet werden können. Dagegen kann ein schneller Austausch der Mono-KS zwischen freiem Zustand und kondensierten KS über rasch ablaufende Hydrolyse-Kondensationsreaktionen aufgrund der im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum beobachteten Linienbreiten ausgeschlossen werden.

Für den weiteren Reaktionsverlauf ergibt sich aus Tab. 1 und Abb. 4, daß nach genügend langen Reaktionszeiten ( $>360$  min) die verschiedenen KS-Typen unabhängig von der Struktur der Ausgangs-KS in allen 3 Lösungen auch quantitativ in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Durch die fortschreitende Kondensation hat die Gesamtkonzentration der niedermolekularen KS-Typen stark abgenommen, neben etwa 40% „polymeren“ KS und 5% Bicyclohexa-KS werden Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Cyclotetra-KS jeweils im Molverhältnis von etwa 1:1,3:0,9:0,2:0,6 beobachtet, annähernd gleiche Verhältnisse (1:1,2:0,8:0,2:0,7) werden auch nach 480 min in den Di- und Tri-KS-Lösungen gefunden. Nach 24 Std. Reaktionszeit lassen sich aufgrund zu geringer KS-Konzentrationen die Molverhältnisse nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, möglicherweise liegen auch hier trotz weiterer Abnahme ihrer Gesamtkonzentration die niedermolekularen KS-Typen in konstanten Molverhältnissen vor.

Die von der Art der Ausgangs-KS unabhängige Einstellung konstanter Molverhältnisse der niedermolekularen KS mit steigender Reaktionszeit und ihre Stabilität neben größeren Mengen polymerer KS nach längeren Reaktionszeiten sind als weitere Bestätigung für das Vorliegen bestimmter konzentrationsabhängiger Gleichgewichtszustände in der Verteilung der Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Cyclotetra-KS zu betrachten, in die mit steigender Reaktionszeit auch die in höheren Konzentrationen vorliegenden polymeren KS-Typen einbezogen werden. Damit ergibt sich zwangsläufig, daß die Reaktionen definierter molekulareinheitlicher KS nicht, wie in einigen älteren Arbeiten angenommen, zu höherkondensierten molekulareinheitlichen Reaktionsprodukten führen, sondern stets zu Gemischen von KS mit unterschiedlichem Kondensationsgrad.

### Spezielle Probleme der Kondensationsreaktionen

Aus Abb. 4 ist zu entnehmen, daß das durch Dimerisierung entstehende primäre Kondensationsprodukt der im Überschuß vorliegenden Ausgangs-KS, d. h. in der Mono-KS-Lösung die Di-KS, in der Di-KS-Lösung die kettenförmige Tetra-KS, zunächst bevorzugt gebildet wird. Letztere reagiert offensichtlich im weiteren Verlauf der Kondensation zu wesentlichen Teilen durch Ringschluß zur Cyclotetra-KS, wie aus deren Konzentrationszunahme bei nahezu konstantem Anteil an kettenförmiger Tetra-KS geschlossen werden kann (s. Abb. 3). Im Falle der Tri-KS-Lösung können über die als primäre Kondensationsprodukte zu erwartenden kettenförmigen oder verzweigten hexameren KS keine Aussagen gemacht werden, da sie mit den eingesetzten Untersuchungsmethoden nicht oder nur in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden können. Die als erstes Reaktionsprodukt beobachtete Di-KS ist bereits auf die oben diskutierten Hydrolysereaktionen der Tri-KS zurückzuführen.

Aus Abb. 4 ist weiter zu entnehmen, daß die Bildung der Tri-KS in der Ausgangs-Mono-KS-Lösung schneller erfolgt und zu höheren Konzentrationen führt, als in der Di-KS-Lösung. Die Ursachen dafür sind die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Di-KS und die in der Di-KS-Lösung vorgelagerte Hydrolyse der für die Tri-KS-Bildung erforderliche Mono-KS. Während in der Mono-KS-Lösung z. B. nach 5 Minuten große Mengen der für die Tri-KS-Bildung notwendigen Mono-KS (60%) und Di-KS (18%) vorliegen, sind in einer vergleichbaren Di-KS-Lösung nur 2% Mono-KS nachweisbar, so daß die Tri-KS-Bildung nur langsam erfolgen kann und von der Hydrolysegeschwindigkeit der Di-KS bestimmt wird.

Innerhalb der untersuchten Reaktionszeit sind in der Mono-, Di- und Tri-KS-Lösung außer den in Tab. 1 angeführten KS-Typen keine weiteren bekannten KS, wie z. B. Cyclohexa-, Doppeldreiring-, Doppelvierring- und Doppelfünfring-KS nachweisbar. Auch die bisher nicht erwähnte Cyclotri-KS ist nur in der Tri-KS-Lösung kurzzeitig zu maximal 1% enthalten<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zu Organosiloxanen [23] und Silicaten ( $[\text{CaSiO}_3]_3$ ,  $[\text{BaSiO}_3]_3$ ), in denen Cyclotri-Strukturen eindeutig nachgewiesen wurden, scheint die Cyclotri-KS in saurer Lösung nur wenig beständig zu sein. Unter Umständen ist für die Instabilität der Cyclotri-KS die im trimeren Ring auftretende Spannung von Bedeutung. Die Cyclohexa-KS bildet sich wahrscheinlich nicht in den untersuchten Lösungen oder aber sie verändert sich sehr schnell durch Umlagerung ihres relativ flexiblen zwölfgliedrigen Ringes und intramolekulare Kondensation zu hexameren polycyclischen KS, wie sie z. B. mit der Bicyclohexa-KS(A) [20] in den KS-Lösungen auch nachgewiesen wurden.

Die Doppelvierring-KS  $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$  ist als sehr stabile KS bekannt [24], jedoch in den untersuchten KS-Lösungen ebenso wie die Doppeldreiring- und Doppelfünfring-KS nicht nachzuweisen. Offensichtlich werden im Kondensationsprozeß keine einfachen Doppelring-KS in nachweisbaren Mengen gebildet. Dies schließt nicht die Bildung von z. B. durch Seitenketten verzweigte Doppelringe aus, die aber mit der TMS-Methode auf Grund zu vieler TMS-Gruppen im Molekül nicht mehr nachweisbar sind und im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum ebenfalls nicht identifiziert werden können.

### Gaschromatographisch nicht nachweisbarer KS-Anteil

Ein Problem der Untersuchung der KS-Lösungen ist die Deutung des gaschromatographisch nicht bestimmbareren KS-Anteils. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, erreicht die Summe der nachgewiesenen KS bereits zu Beginn der Reaktionen

---

<sup>3)</sup> Die geringen Mengen an Cyclotri-KS-Ester sind sowohl in mit Amberlyst 15 behandelten als auch unbehandelten Proben enthalten.

keine 100%. Vergleichende Untersuchungen mit anderen Silylierungsmethoden [16] ergaben ähnliche KS-Verluste. In der Mono- und Di-KS-Lösung wurden nach einer Minute Reaktionszeit etwa 13% der in der KS-Lösung ursprünglich vorliegenden  $\text{SiO}_2$ -Menge nicht mehr nachgewiesen, während es bei der Tri-KS-Lösung nach 2 Minuten sogar etwa 40% sind. Auf Grund von Molybdatreaktionsuntersuchungen ist es wenig wahrscheinlich, daß in der Mono-, Di- und Tri-KS-Lösung sofort nach Beginn der Reaktion hochmolekulare KS gebildet werden, deren TMS-Ester gaschromatographisch nicht mehr nachzuweisen sind. Vielmehr ist anzunehmen, daß die in Mono- und Di-KS-Lösungen zu Beginn der Reaktion nicht nachgewiesenen KS-Menge auf Manipulationsverluste und auf die Bildung partiell silylierter KS bei der Trimethylsilylierung zurückzuführen ist. Partiiell silylierte KS mit einer —OH-Gruppe pro Molekül, die bei Verwendung anderer Silylierungsmethoden [16] nachzuweisen sind, wurden in den hier untersuchten mit BSA silylierten KS-Lösungen nicht aufgefunden. Es ist jedoch möglich, daß bestimmte KS-Typen bei der Silylierung intermediär TMS-KS-Ester mit zwei oder mehr —OH-Gruppen pro Molekül bilden, die schnell zu hochmolekularen KS-Estern kondensieren<sup>4)</sup>, die gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar sind und somit die Differenz zum Gesamt-Kieselsäuregehalt der Lösungen verursachen. Der große Anteil nicht nachweisbarer KS von etwa 40% in 2 Minuten alten Tri-KS-Lösungen deutet darauf hin, daß die als Ursache für den anfänglichen KS-Verlust angesehenen partiell silylierten KS wahrscheinlich partiell silylierte Tri-KS-Ester sind.

Der große Anteil nicht nachweisbarer KS in Tri-KS-Lösungen könnte auch durch die Annahme erklärt werden, daß die Tri-KS im ersten Kondensationsschritt sehr schnell zu kettenförmigen und verzweigten hexameren KS reagiert, deren TMS-Ester gaschromatographisch nicht mehr zu erfassen sind. Gegen diese Annahme spricht die immer relativ niedrige Anfangskonzentration des primären Kondensationsproduktes in Mono- und Di-KS-Lösungen.

Die Änderungen des gaschromatographisch nicht erfaßbaren KS-Anteils mit zunehmender Reaktionszeit der KS-Lösungen sind nur schwer zu deuten. Der nahezu konstante Anteil dieser KS von 40–45% in Tri-KS-Lösungen bis wenigstens 500 Minuten Reaktionszeit ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich mit zunehmender Reaktionszeit der Anteil des durch die Tri-KS vorgetäuschten Polymergehalts verringert, aber gleichzeitig der durch Kondensationsreaktionen der KS bedingte Polymeranteil zunimmt. Dies kann solange zu einem Ausgleich in den Konzentrationen der nicht nachweisbaren KS führen, bis die Tri-KS-Konzentration soweit abgenommen hat, daß der nicht nachweisbare KS-Anteil vorwiegend durch die polymeren KS der Kondensationsreaktionen bestimmt wird und dann stark zunimmt (Abb. 5).

<sup>4)</sup> Für eine schnellere Kondensation der Kieselsäureester mit zwei oder mehr —OH-Gruppen im Vergleich zu denen mit nur einer —OH-Gruppe sprechen Untersuchungen an partiell hydrolysierten Alkoxysilanen [25].

Die gaschromatographisch nicht nachweisbaren KS-Anteile in Mono- und Di-KS-Lösungen zeigen zwischen 40 und 70 Minuten Reaktionszeit jeweils ein deutliches Maximum. Der schnelle Anstieg der Konzentration der nicht nachweisbaren KS zu Beginn der Reaktion der Mono- und Di-KS wird sicherlich durch die sich in den Lösungen bildende Tri-KS entscheidend mitbestimmt. Da die um 70 Minuten Reaktionszeit auftretenden Maxima bisher nicht erklärt werden können, sollen sie im folgenden nicht weiter diskutiert werden. Die starke Zunahme des nichtnachweisbaren KS-Anteils in den Mono- und Di-KS-Lösungen nach 500 Minuten Reaktionszeit wird ebenso wie bei der Tri-KS-Lösung auf durch Kondensationsreaktionen zunehmend gebildete hochmolekulare KS zurückgeführt.

Die diskutierten Schwierigkeiten und Unsicherheiten bei der Deutung des primären Anteils der gaschromatographisch nicht nachweisbaren KS beeinflussen

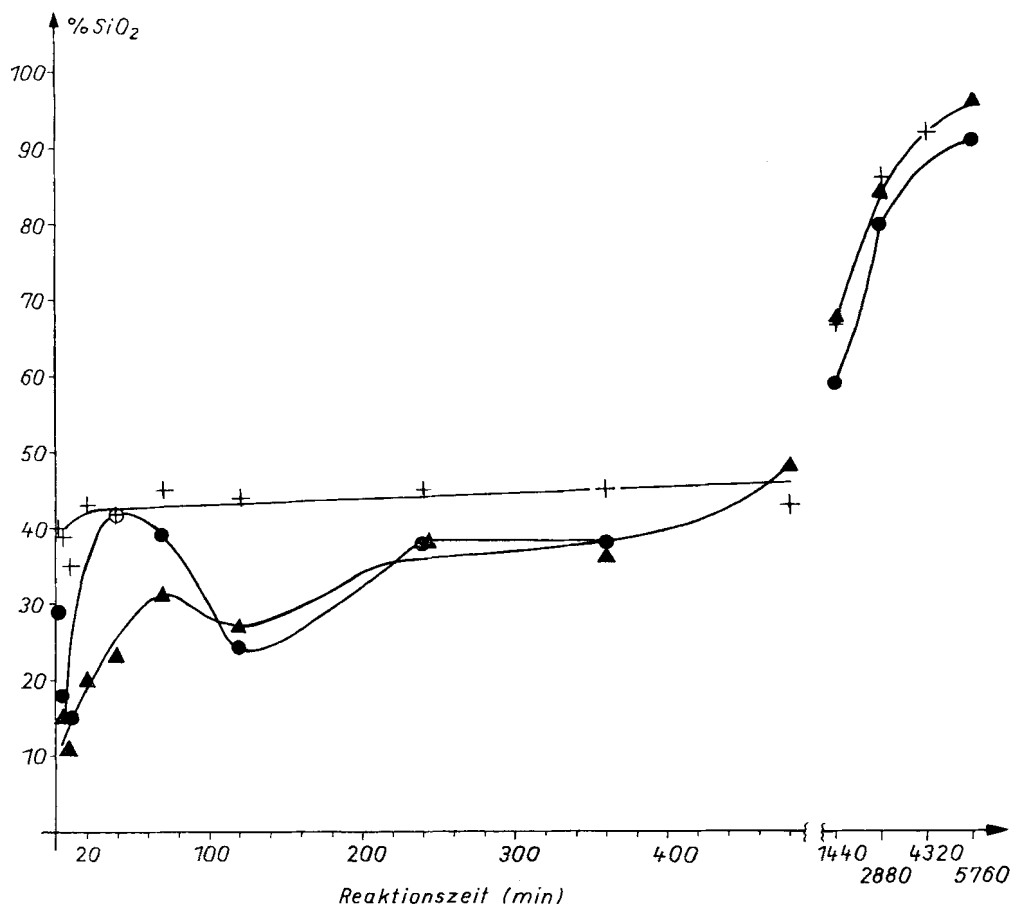


Abb. 5 Konzentration der gaschromatographisch nicht nachweisbaren KS in 0,5 m Mono- (●), Di- (▲) und Tri- (+) KS-Lösungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

nur unwesentlich die vorher beschriebenen Aussagen zum Reaktionsverhalten der KS, da hauptsächlich nur die Art der auftretenden KS-Typen und ihre Konzentrationsänderungen betrachtet wurden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung der Reaktionen der Mono-, Di- und Tri-KS geben ungeachtet der noch offenen Fragen einen ersten Einblick in die Komplexität und Vielfalt der Kieselsäurereaktionen. Eine Aussage über die einzeln ablaufenden Reaktionsschritte der Mono-, Di- und Tri-KS ist aus den ermittelten zeitabhängigen KS-Verteilungen jedoch nicht möglich, da stets mehrere Kondensationsreaktionen parallel ablaufen und neben den Kondensationsreaktionen auch Hydrolysereaktionen stattfinden. Vielleicht sind durch andere Methoden wie z. B. durch NMR-Untersuchungen an  $^{29}\text{Si}$ -isotopenmarkierten KS weitere Aussagen über den Mechanismus der Kieselsäurereaktionen zu erhalten.

## Experimentelles

### a) Herstellung und Trimethylsilylierung der KS-Lösungen

Durch Zugabe entsprechender Mengen TMOS, HMODS bzw. OMOTS zu 0,01 n HCl bei  $-2^\circ\text{C}$  und kräftigem Schütteln über 1 bis 2 Minuten wurden klare 0,5 m KS-Lösungen erhalten, die bei  $-2^\circ\text{C}$  maximal 4 Tage aufbewahrt wurden. Nach festgelegten Zeitabständen wurden von den Lösungen die zu silylierenden Proben entnommen.

Silylierungsansatz. 5 ml Hexamethyldisiloxan (HMDSO) wurden mit 10 ml Aceton und 3,5 ml Bistrimethylsilylacetamid (BSA) gemischt. Das verwendete BSA war 0,08 m an HCl. Zu dieser Lösung wurde bei  $+15^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren  $0,076 \text{ g} \pm 5\%$  0,5 m Kieselsäurelösung hinzugegeben und die homogene Lösung 15 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0,8 ml Standardlösung (3,5 mg Dodecamethylpentasiloxan/ml HMDSO) und viermaliges Auswaschen der organischen Phase mit Wasser. Nach dem Abtrennen des Wassers wurden nur bei den ersten Probenserien 500 mg Amberlyst 15 zugesetzt, die Mischung 3 bis 4 Tage geschüttelt, der Ionenaustauscher abfiltriert und die Lösung gaschromatographisch untersucht. Da gesonderte Untersuchungen zeigten, daß die TMS-KS-Ester schon vor der Amberlyst-Behandlung vollständig silyliert sind und der Ionenaustauscher keine Änderungen in der TMS-KS-Verteilung verursacht, wurden die Wiederholungsserien nicht mehr mit Amberlyst behandelt.

### b) Quantitative Gaschromatographie der TMS-KS-Ester

Die gaschromatographischen Messungen wurden an einem Hewlett-Packard Gerät (Modell 5830 A) mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe des eingebauten Integrators und Microprocessors.

Trennsäule: Glaskapillare 16 m · 0,25 mm  
 Stationäre Phase: OV-1, Phasenverhältnis  $\sim 600$   
 Trägergas: Stickstoff, lineare Geschwindigkeit 30 cm/sec  
 Detektorblock-Temperatur:  $350^\circ\text{C}$   
 Säulentemperatur: Anfang:  $115^\circ\text{C}$   
                                   Ende:  $300^\circ\text{C}$   
 Aufheizgeschwindigkeit:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Die Identifizierung der TMS-KS-Ester erfolgte mit Vergleichssubstanzen und durch gekoppelte Kapillar-GC-MS-Untersuchungen.

Von allen Proben wurden 3 bis 5 parallele GC-Untersuchungen durchgeführt. Die relative Standardabweichung  $\sigma$  der GC-Messungen ist  $< 5\%$  für die Hauptkomponenten, für kleine Komponenten

<20%. Im allgemeinen wurden drei bis fünf parallele Silylierungsreaktionen durchgeführt, deren relative Standardabweichung <20% ist.

Für die Konzentrationsberechnung aller Hauptkomponenten wurden individuelle Detektor-Eichfaktoren verwendet [16].

Bei der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme wurden die intensitätsschwachen, nichtidentifizierten Peaks (NP) summiert und als neunte Komponente behandelt. Der Polymergehalt wurde aus der Differenz der an der Reaktion teilnehmenden Kieselsäuremengen (Einwaage) und der Summe der im Chromatogramm nachgewiesenen Kieselsäuremenge mit Hilfe der Methode des internen Standards ermittelt. Als interner Standard diente Dodecamethylpentasiloxan  $M_2D_3$ . Weitere experimentelle Einzelheiten s. [16].

### c) $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie an wäßrigen KS-Lösungen

Die KS-Lösungen wurden wie unter a) beschrieben hergestellt und in vorgekühlte Probenröhrchen von 8 mm Durchmesser überführt. Sofort danach sowie nach bestimmten Zeitabständen wurden bei  $-2^\circ\text{C}$  die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren mit einem NMR-Spektrometer JEOL-PS-100/PFT-100 nach der Fourier-Transform-Technik aufgenommen. Als Standard diente Tetramethoxysilan, das jeweils in einer getrennten Probe vermessen wurde. Die angegebenen  $\delta$ -Werte wurden auf Tetramethylsilan nach  $\delta(\text{TMS}) = \delta(\text{Si}(\text{OMe})_4) - 78,30$  umgerechnet. Zur Trennung der z. T. sehr eng benachbarten Signale wurde, wie in [15] beschrieben, unter Bedingungen optimaler spektraler Auflösung gearbeitet (Sweepweite 750 Hz bei 8 K Datenpunkten). Weitere Angaben zur Aufnahme der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren s. [14].

Die Autoren danken den Herren Prof. Dr. W. WIEKER und Prof. Dr. T. SZÉKELY für die Unterstützung dieser Arbeit und für zahlreiche Diskussionen. Herrn K. UJSZÁSZI sind wir für massenspektroskopische Untersuchungen, Frau U. BÖTTCHER, Herrn Z. ECSERY und Herrn W. ALTENBURG für ihre hilfreiche Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- [1] R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. K. LOBINGER, Ber. Deut. Chem. Ges. **61**, 2280 (1928); **62**, 202 (1929).
- [2] H. KRAUT, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 1709 (1931).
- [3] H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 44 (1931).
- [4] E. GRUNER u. J. ELÖD, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 317 (1932).
- [5] G. B. ALEXANDER, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2887 (1953); **75**, 5655 (1953); **76**, 2094 (1954).
- [6] R. SCHWARZ u. K. G. KNAUFF, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 176 (1954).
- [7] E. WEITZ, H. FRANCK u. M. SCHUCHARD, Chemiker-Ztg. **74**, 256 (1950); E. WEITZ, H. G. FRANCK u. M. GILLER, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 249 (1964).
- [8] G. SCHOTT u. E. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 179 (1959).
- [9] V. N. BELJAKOV, N. M. SOLTIVSKIJ, D. N. STRASHESKO u. V. V. STRELKO, Ukr. Khim. Zh. **40**, 236 (1974).
- [10] H. BAUMANN, Z. analyt. Chem. **217**, 241 (1966).
- [11] M. COUDURIER, B. BAUDRU u. J. B. DONNET, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 3147.
- [12] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 139 (1969).
- [13] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **400**, 148 (1973).
- [14] G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **428**, 43 (1977).
- [15] G. ENGELHARDT, W. ALTENBURG, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **437**, 249 (1977).
- [16] G. GARZÓ, D. HOEBBEL, Z. ECSERY u. K. UJSZÁSZI, J. Chromatogr. **158**, 263 (1978).

- [17] C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964).  
[18] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2683; **1971**, 686.  
[19] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **418**, 17 (1975).  
[20] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, P. FRANKE u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **424**, 115 (1976).  
[21] R. K. HARRIS u. R. H. NEWMAN, *Org. Magn. Reson.* **9**, 426 (1977).  
[22] J. SCHRAML u. J. M. BELLAMA in „Determination of Organic Structures by Physical Methods“, Vol. 6, p. 203, (Ed. F. C. NACHOD u. J. J. ZUCKERMANN), Academic Press, New York 1976.  
[23] G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÁGI, T. PEHK u. E. LIPPMAN, *J. Organomet. Chem.* **28**, 293 (1971).  
[24] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).  
[25] G. ENGELHARDT, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. September 1978.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR,  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5  
Dr. G. GARZÓ, A. TILL, Forschungslaborat. f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie  
d. Wiss., H-1112 Budapest (VR Ungarn), Budaörsi ut 45  
Dr. habil. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR,  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5