

Über den Abbau von Kieselol, Kieselgel und Aerosil in wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösungen

D. HOEBBEL*, P. STARKE und A. VARGHA

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

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

Inhaltsübersicht. Untersuchungen mit der Trimethylsilylierungs- und Molybdatmethode zeigen, daß die Geschwindigkeit des Abbaus von Kieselolen in Tetramethylammonium-(TMA)-hydroxidlösungen von der mittleren Teilchengröße der Sole abhängt. Ein unter vergleichbaren Bedingungen (TMA/Si = 1, $C_{\text{SiO}_2} = \sim 1,4 \text{ M}$, T: 25°C) durchgeführter Abbau eines Kieselols, Kieselgels und Aerosils erfolgt mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, die mit der spezifischen Oberfläche der Ausgangsstoffe zu korrelieren ist. In den 3 Abbaulösungen werden die gleichen Anionentypen gebildet, die bei vergleichbarer Zusammensetzung der Lösungen in einer ähnlichen Verteilung vorliegen. Während des Abbauprozesses unterscheidet sich die Anionenverteilung der Lösungen deutlich von entsprechend zusammengesetzten TMA-Silicatlösungen, deren Anionen sich im quasistationären Gleichgewicht befinden.

On the Degradation of Silicic Acid Sols, Silicic Acid Gel, and Aerosil in Aqueous Tetramethylammonium Hydroxide Solutions

Abstract. Investigations by trimethylsilylation and molybdate methods show that the degradation rate of silicic acid sols in tetramethylammonium (TMA) hydroxide solution depends on their average particle size. Under equivalent conditions (TMA/Si = 1, $C_{\text{SiO}_2} = \sim 1,4 \text{ M}$, T: 25°C) the degradation of a silicic acid sol, silicic acid gel, and Aerosil takes place with different rates, which correlate with the specific surface of the investigated SiO_2 products. Regardless of the SiO_2 source the silicate anions of the three solutions are built up from the same types. During degradation the solutions with the same chemical composition show a similar anion distribution, which differs from analogous TMA-silicate solutions, the anions of which are in an equilibrium state.

In früheren Arbeiten [1, 2] wurde gezeigt, daß basisch stabilisierte Kieselsole in Abhängigkeit von ihrer mittleren Teilchengröße in wäßrigen NaOH-Lösungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zu niedermolekularen Silicatanionen abgebaut werden und die Abbaugeschwindigkeit zur Charakterisierung von Kieselolen herangezogen werden kann.

Des weiteren ist bekannt, daß das Abbauverhalten von Kieselgelen in NaOH-Lösungen, aus dem sich Hinweise auf den Bau der Gele ergeben, von ihrer Herstellungsart abhängt [3, 4].

Da diese Untersuchungen unter nicht ohne weiteres vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt worden waren, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Abbauverhalten unterschiedlicher SiO_2 -haltiger Produkte (Kiesel-sol, Kieselgel, Aerosil) im basischen Medium unter gleichen Bedingungen zu untersuchen, um Aussagen über den molekularen Ablauf der Abbaureaktionen zu erhalten und eventuell auftretende Unterschiede zu deuten.

Eine der Voraussetzungen für die Bearbeitung dieser Problematik ist die Bestimmung des Silicatanionenaufbaus der während der Abbaureaktionen sich bildenden Silicatlösungen. Für diese Untersuchungen wurden das Trimethylsilylierungsverfahren in Verbindung mit der Gaschromatographie, die Molybdatmethode und die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Die Ergebnisse der letzteren Methode werden in einer gesonderten Arbeit mitgeteilt [5].

Zur Durchführung der Abbaureaktionen wurde anstelle der Natronlauge Tetramethylammonium-(TMA-)hydroxidlösung verwendet, da die entstehenden TMA-Silicatlösungen im Gegensatz zu den Natriumsilicatlösungen nur aus einer relativ geringen Zahl vorwiegend oligomerer Anionentypen bestehen, über deren Konstitution bereits genauere Kenntnis vorliegt [6, 7].

1. Reaktion von Kiesel-solen mit TMA-Hydroxidlösungen

Zunächst wurde überprüft, ob die Abbaugeschwindigkeit von basisch stabilisierten Kiesel-solen in TMA-Hydroxidlösungen ebenso wie bei dem Einsatz von NaOH von der mittleren Teilchengröße der Sole abhängt. Dazu wurden Sole unterschiedlicher mittlerer Teilchengrößen mit wäßriger TMA-Hydroxidlösung versetzt (Molverhältnis TMA/Si = 1) und die klare Reaktionslösung nach bestimmten Zeiten mit Hilfe der Molybdatmethode [8] hinsichtlich ihres Gehalts an molybdataktiven Silicatanionen analysiert. Einzelheiten der Versuche werden im experimentellen Teil mitgeteilt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 1 wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Abbaukurven der drei Sole ist zu entnehmen, daß Sole mit kleineren Teilchen nach einer bestimmten Abbauzeit stets höhere Gehalte an molybdataktivem Silicat aufweisen, als Sole mit größeren Teilchen. Beispielsweise wurde nach 24stündiger Reaktionszeit des Sols mit einem mittleren Teilchendurchmesser \bar{d} von 12,6 nm ein molybdataktiver Silicatanteil von 68% nachgewiesen; das 13,6 nm-Sol ergab einen Anteil von 36% und das 26,0 nm-Sol einen von nur 17%. Wiederholte Abbauversuche an weiteren Kiesel-solen bestätigten, daß ebenso wie NaOH auch TMA-Hydroxid zur Charakterisierung von Kiesel-solen einsetzbar ist. Für die weitere Untersuchung des Ablaufs der Abbaureaktionen der Kieselsole und zum Vergleich mit dem Verhalten von Kieselgel und Aerosil wurde das 13,6 nm Sol ausgewählt. Die Ergebnisse der mit Hilfe des Trimethylsilylierungsverfahrens [9] durchgeführten Silicatanionenanalysen der während des Solabbaus entstehenden TMA-Silicatlösungen sind in Abb. 2 wiedergegeben. Als Hauptreaktionsprodukte des Solabbaus werden Mono- (SiO_4^{4-}) und Doppelvierringsilicatanionen ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$) neben geringen Konzentra-

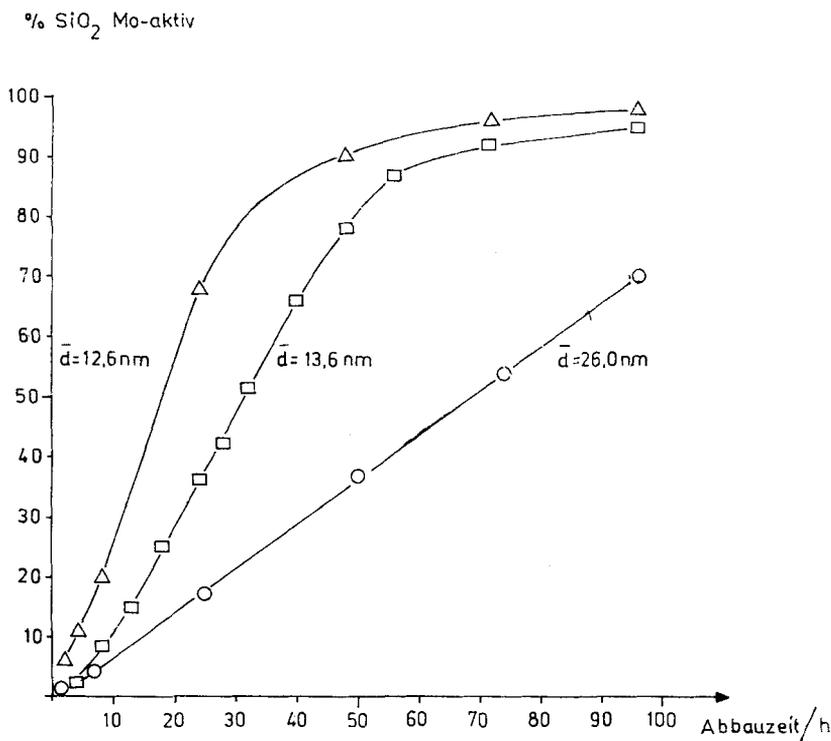


Abb. 1 Abbau basisch stabilisierter Kieselsole in TMA-Hydroxidlösungen in Abhängigkeit vom mittleren Teilchendurchmesser \bar{d} (TMA/Si = 1, C_{SiO_2} = 1,4 M, T = 25°C)

tionen an kettenförmigen $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$ und $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ -I Silicatanionen sowie cyclischen und verzweigten $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ -I, $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ -II, $\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$ -II, $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$, $\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-}$ und $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ Anionen¹⁾ gebildet. Da die Konzentration der einzelnen kettenförmigen, cyclischen und verzweigten Anionen maximal nur 3–4% der zum Solabbau eingesetzten SiO_2 -Menge erreicht, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 2 nur die Summen dieser Anionen angegeben. Die in der Abbaulösung identifizierten oligomeren Anionentypen entsprechen denen, die in TMA-Silicatlösungen bereits früher nachgewiesen wurden [6].

Der Anteil der noch nicht oder erst gering abgebauten hochmolekularen Kieselsäureteilchen wurde aus der Differenz des gaschromatographisch erfaßten SiO_2 bzw. des molybdataktiven SiO_2 zum eingesetzten Gesamt- SiO_2 ermittelt. Aus Abb. 2 (\blacktriangle \square) ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung des gaschromatographisch und des mit der Molybdatmethode bestimmten SiO_2 -Umsatzes zu entnehmen. Nach etwa 50–60 h Reaktionszeit wird mit einem Umsatz von 90 bis 100% praktisch ein vollständiger Abbau der Kieselolteilchen erreicht.

¹⁾ Angaben zur Konstitution der Silicatanionen s. Lit. [6].

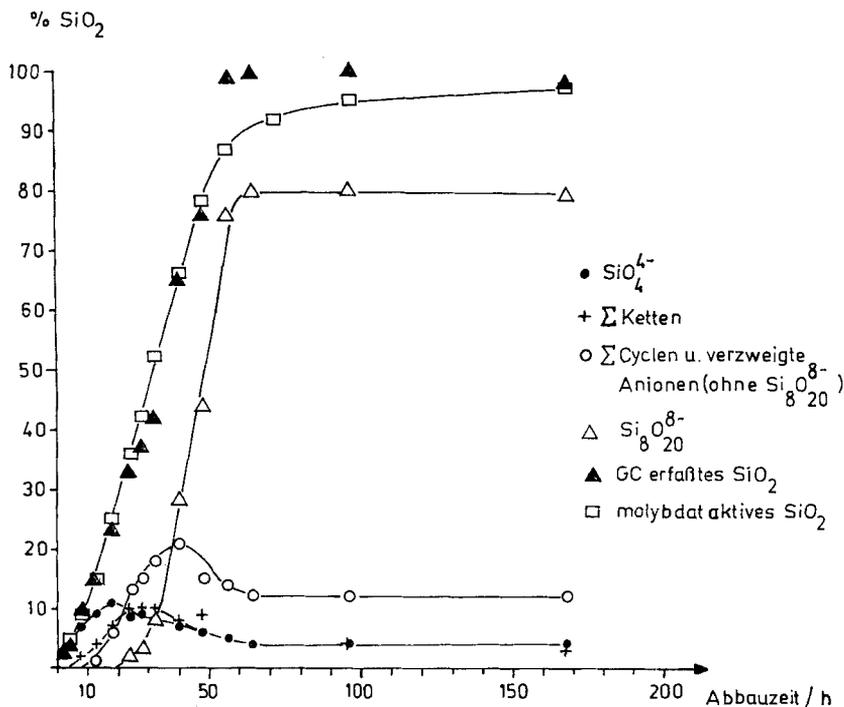


Abb. 2 Abbau eines Kieselols ($\bar{d} = 13,6 \text{ nm}$) in TMA-Hydroxidlösung ($\text{TMA/Si} = 1$, $C_{\text{SiO}_2} = 1,4 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$)

2. Reaktion von Kieselgel und Aerosil mit TMA-Hydroxidlösungen

Einen Überblick über die Ergebnisse des Kieselgel- und Aerosilabbaus vermitteln Abb. 3 und 4, in denen jeweils auf die zum Abbau eingesetzte SiO_2 -Gesamtmenge bezogen, die erzielten SiO_2 -Umsätze in ihrer Zeitabhängigkeit dargestellt sind.

Sowohl beim Abbau des Kieselgels (Abb. 3) als auch des Aerosils (Abb. 4) wird ein vollständiger SiO_2 -Umsatz erreicht, d. h. die gesamte eingesetzte Substanz löst sich in der TMA-Hydroxidlösung auf. Die Umsatzkurve (\square) des Kieselgels geht jedoch eher gegen 100% als beim Aerosilabbau, der erst nach etwa 100 h beendet ist. Die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten betragen im Fall des Kieselgels etwa $0,035 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (nach $\sim 6 \text{ h}$) und beim Aerosil etwa $0,020 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (nach $\sim 10 \text{ h}$).

In den Abbaulösungen des Kieselgels und Aerosils wurden dieselben Anionenspezies wie beim Solabbau nachgewiesen. Aus dem Vergleich der Ergebnisse des Solabbaus mit denen des Abbaus der beiden Festkörper wird im folgenden Kapitel eingegangen.

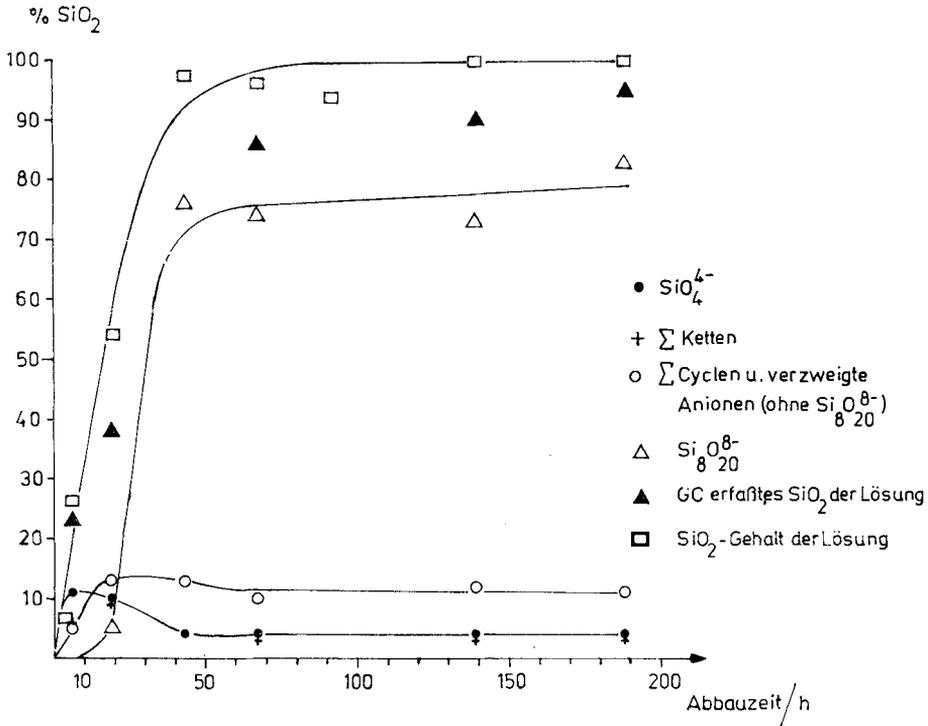


Abb. 3 Abbau eines Kieselgels in TMA-Hydroxidlösung ($\text{TMA}/\text{Si} = 1$, $C_{\text{SiO}_2} = 1,4 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

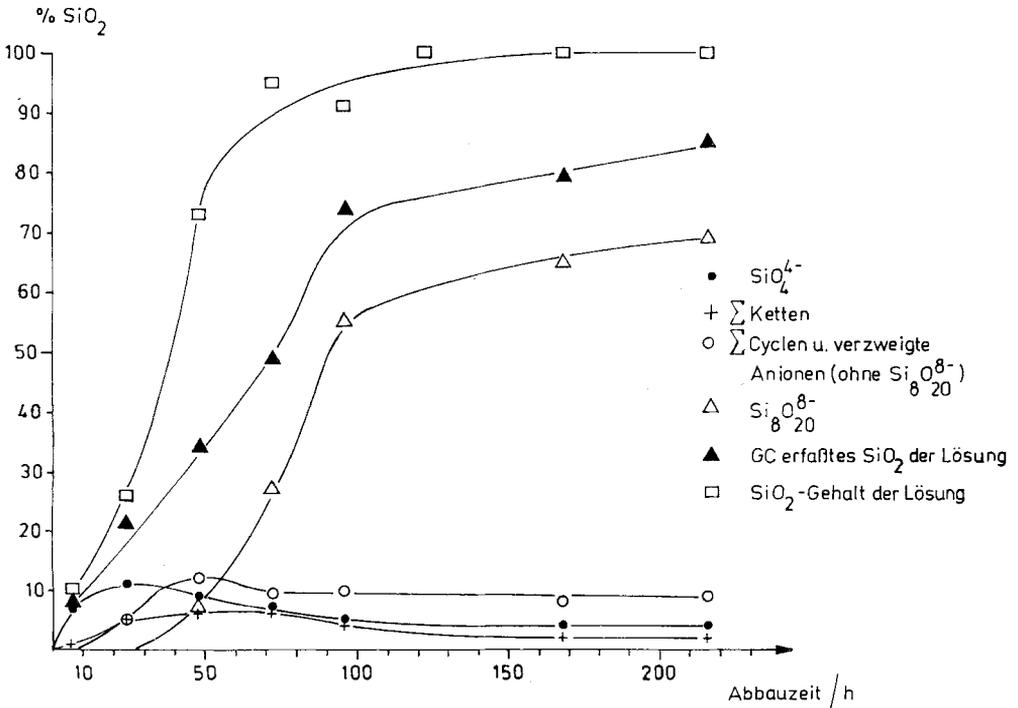


Abb. 4 Abbau des Aerosils 200 in TMA-Hydroxidlösung ($\text{TMA}/\text{Si} = 1$, $C_{\text{SiO}_2} = 1,55 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Umsatzkurven der Abb. 2–4 ist zu entnehmen, daß alle 3 untersuchten SiO_2 -Produkte (Kieselol, Kieselgel und Aerosil) praktisch vollständig mit TMA-Hydroxidlösungen zu TMA-Silicatlösungen reagieren. Als erstes Abbauprodukt wird in den 3 Reaktionslösungen stets Monosilicat gebildet. Mit zunehmender Abbauzeit und damit steigender SiO_2 -Konzentration in den Lösungen werden aufgrund konzentrationsabhängiger Kondensationsgleichgewichte auch oligomere ketten- und ringförmige Anionen gebildet, von denen die Doppelvier-ringsilicatanionen $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ eine bevorzugte Stellung einnehmen. Auf die dominierende Rolle der $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Anionen in konzentrierten TMA-Silicatlösungen wurde bereits früher eingegangen [6]. Aus den Umsatzkurven (\square) des Sols, Gels und Aerosils geht hervor, daß ein SiO_2 -Umsatz $>90\%$ beim Gel mit etwa 40 h Abbauzeit schneller erreicht wird, als bei den beiden anderen Produkten, die etwa 70 h benötigen. Aus den Abb. 2–4 ist weiterhin zu entnehmen, daß eine nahezu konstante hohe $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Konzentration ($>75\%$) in den Abbaulösungen beim Kieselgel bereits nach etwa 50 h, beim Sol nach 60 h und beim Aerosil erst nach über 100 h Reaktionszeit erreicht wird. Diese verschiedenen Bildungszeiten der $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Anionen weisen auf einen unterschiedlichen Reaktionsablauf in den Abbaulösungen hin. Im folgenden sollte den Fragen nachgegangen werden, ob in Abhängigkeit vom eingesetzten SiO_2 -Produkt unterschiedliche Anionentypen bzw. Silicatanionenverteilungen in den Abbaulösungen vorliegen und ob sich die Anionen in jedem Stadium des Abbaus in einem quasistationären Gleichgewicht befinden. Diese Untersuchungen setzen jedoch die Kenntnis der molaren TMA/Si-Verhältnisse und SiO_2 -Konzentrationen in den Abbaulösungen voraus. Zur Berechnung der Molverhältnisse wurde näherungsweise die gesamte zum Abbau eingesetzte TMA-Hydroxidmenge der Summe der in der Lösung mit Hilfe der Trimethylsilylierungs- und Molybdatmethode nachgewiesenen niedermolekularen Silicatanionen zugeordnet. Einige der auf diese Weise berechneten TMA/Si-Verhältnisse der zu einer gegebenen Zeit in den Abbaulösungen vorliegenden TMA-Silicatlösungen und deren SiO_2 -Konzentrationen werden gemeinsam mit den ermittelten Anionenverteilungen in Abb. 5 wiedergegeben. Zur Verdeutlichung der Ergebnisse wurden nur die monomeren und oligomeren Silicatanionen berücksichtigt und ihre Summe auf 100% bezogen.

Aus Abb. 5 ist zu entnehmen, daß entsprechend den bereits erwähnten unterschiedlichen Abbauzeiten der SiO_2 -Produkte verschiedene Zeiten bis zur Bildung einer 0,3–0,4 M TMA_4Si -Lösung²⁾ erforderlich sind. In jedem Fall liegen jedoch unabhängig von der Abbauzeit in vergleichbar zusammengesetzten Abbaulösungen etwa identische Anionenverteilungen vor. Diese Anionenverteilungen unterscheiden sich aber beträchtlich von einer entsprechend zusammengesetzten Standard- TMA_4Si -Lösung, deren Anionen sich durch mehrmonatige Aufbewahrung

²⁾ Die Abkürzung 0,4 M TMA_4Si -Lösung bezeichnet eine an SiO_2 0,4 M Tetramethylammoniumsilicatlösung mit einem molaren TMA/Si-Verhältnis von 4.

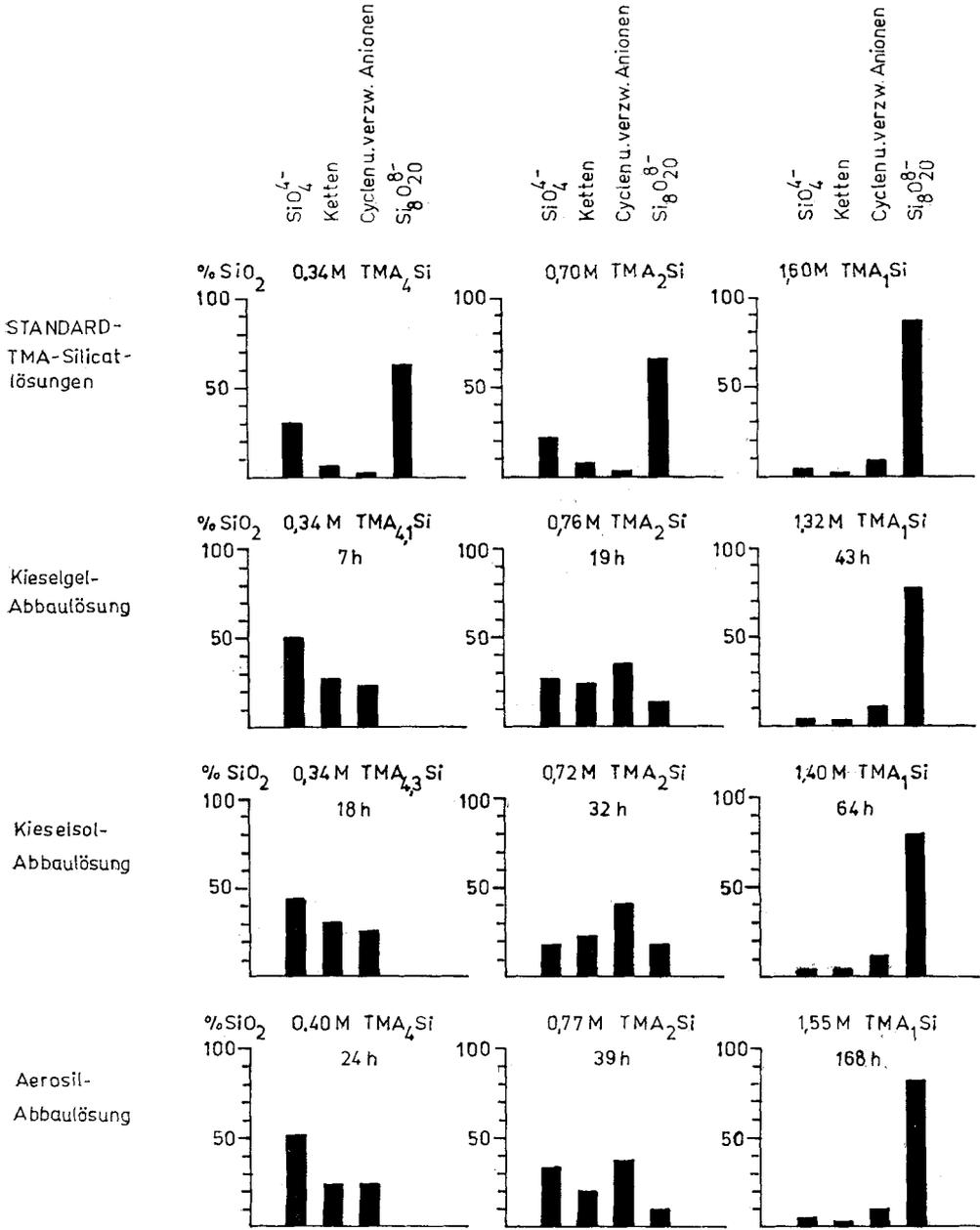


Abb. 5 Verteilungsschema der oligomeren Silicatanionen in den Abbaulösungen des Kieselzols, Kieselgels und Aerosils nach verschiedenen Reaktionszeiten und in Standard-TMA-Silicat-lösungen

der Lösung im quasistationären Gleichgewicht befinden. Beispielsweise sind die in der Standardlösung in hoher Konzentration vorliegenden $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Anionen in den Abbaulösungen nicht nachzuweisen, während die Konzentration der oligo-

meren Silicatanionen (ohne $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$) in den Abbaulösungen beträchtlich über der Standard-Lösung liegt. Offensichtlich reichen die Reaktionszeiten, die zu einer TMA_4Si -Lösung führen, nicht aus, um die $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Anionen aus den in relativ großer Konzentration vorliegenden oligomeren Anionen aufzubauen. In mit fortschreitender Abbauphase sich bildenden höherkonzentrierten TMA-Silicatlösungen (z. B. $\sim 0,7 \text{ M TMA}_2\text{Si}$) sind schließlich auch $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Anionen nachzuweisen, deren Konzentration jedoch weit unter der Gleichgewichtskonzentration von $\sim 66\%$ in der Standard- TMA_2Si -Lösung liegt. Der Anteil der cyclischen und verzweigten Anionen, die als Vorstufen des Aufbaus von Doppelvierringanionen anzusehen sind, ist in den TMA_2Si -Lösungen auf Kosten der Monosilicatanionen deutlich angewachsen. Nach genügend langen Reaktionszeiten, wenn der Abbau praktisch schon beendet ist, liegt in den $1,3\text{--}1,5 \text{ M TMA}_1\text{Si}$ -Lösungen schließlich eine Anionenverteilung vor, die der einer (TMA_1Si -Lösung im quasistationären Gleichgewicht entspricht.

Wie bereits erwähnt, wird beim Gelabbau die maximale $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ -Konzentration, die etwa dem quasistationären Gleichgewichtszustand entspricht, bereits nach etwa 50 h erreicht, während das Sol etwa 60 h und Aerosil über 100 h benötigt. Aus diesen Angaben ist eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in der Reihe Gel > Sol > Aerosil zu entnehmen. Es ist nicht überraschend, daß der Gelabbau auf Grund seiner größeren Geschwindigkeit schneller zu einem Gleichgewichtszustand der Silicatanionen gelangt. Bemerkenswert ist jedoch, daß das Sol und Aerosil mit etwa gleichen Umsatzzeiten sehr unterschiedliche Zeiten der Gleichgewichtseinstellung der Anionen in ihren Lösungen aufweisen.

Die nachgewiesenen Unterschiede im Abbauverhalten des Kieselgels, Kieselols und Aerosils sind, wenn von den Unterschieden einer Einphasen- und Zweiphasenreaktion abgesehen wird, auf den verschiedenartigen strukturellen Bau der Kieselsäureteilchen der Ausgangsproben zurückzuführen. Besondere Bedeutung sollte dabei der Porosität bzw. der Oberfläche der SiO_2 -Teilchen zukommen. Bei aller Problematik der Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Oberflächenbestimmungsmethoden scheint die ermittelte Teilchenoberfläche der drei SiO_2 -Produkte (Kieselgel $328 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Kieselol $225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Aerosil $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Abbauverhalten zu bestätigen.

Experimentelles

Proben. Für die Abbauversuche wurden basisch stabilisierte Kieselsole ($C_{\text{SiO}_2} \sim 6 \text{ M}$) der Fa. VEB Chemiewerk Bad Köstritz (DDR) mit elektronenmikroskopisch bestimmten mittleren Teilchendurchmessern von 12,6; 13,6 sowie 26,0 nm, ein Kieselgel der Fa. Merck (BRD) und ein Aerosil 200 der Fa. Degussa (BRD) eingesetzt. Bei dem Kieselgel handelt es sich um eine typisch mikroporöse Substanz (Häufigkeitsmaximum der Porenradienverteilung unterhalb 10 nm) mit einer BET-Oberfläche von $s = 328 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Oberfläche der Teilchen im 13,6 nm Sol wurde nach ILER [10] durch NaOH-Titration zu $225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bestimmt.

Versuchsdurchführung. Der Abbau wurde bei 25°C und einem molaren TMA/ SiO_2 -Verhältnis von 1 durchgeführt. Die Konzentration der verwendeten TMA-Hydroxidlösung wurde so

eingestellt, daß nach dem vollständigen Abbau eine etwa 1,3-1,5 M TMA-Silicatlösung vorliegt. Diese Bedingungen wurden gewählt, um nach dem Abbau nahezu gesättigte TMA-Silicatlösungen zu erhalten, in denen die Doppelvierringanionen $\text{Si}_3\text{O}_{20}^{8-}$ mit einem Anteil von 70–80% des Gesamt- SiO_2 -Gehaltes der Lösung dominieren [6].

Nach bestimmten Zeiten wurden den kräftig gerührten Reaktionslösungen Proben entnommen. In diesen Lösungen wurden — im Fall des Kieselgels und des Aerosils nach Abfiltrieren noch ungelösten SiO_2 — photometrisch mit der Molybdänblau-Reaktion das gesamte gelöste SiO_2 und mit Hilfe der Molybdätmethode [8] der molybdataktive Anteil des gelösten Silicats bestimmt.

Zur Ermittlung des Anionenaufbaus wurden die Abbaulösungen zu bestimmten Zeiten nach einer modifizierten Variante von TAMÁS, SARKAR und ROY [9] trimethylsilyliert. Die Silylierungsprodukte wurden nicht mit Amberlyst 15 nachbehandelt. Einzelheiten über die Silylierung von Silicatlösungen und der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme sind in [11] mitgeteilt.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. WIEKER für die Unterstützung dieser Arbeit und den Mitarbeiterinnen M. NEMES, U. BÖTTCHER und K. FÖRTSCH für die sorgfältige Durchführung analytischer Arbeiten.

Literatur

- [1] BALTHIS, J. H.: US-Pat. 2614995, 13. 6. 1951.
- [2] FAHLKE, B.; HOEBBEL, D.; RÖTZSCH, G.: Z. Chem. **18** (1978) 373.
- [3] GREENBERG, S. A.: J. Phys. Chem. **61** (1957) 960.
- [4] STARKE, P.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **478** (1981) 65.
- [5] ENGELHARDT, G.; HOEBBEL, D.; RADEMACHER, O.: in Vorbereitung.
- [6] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; VARGHA, A.: Z. anorg. allg. Chem. **494** (1982) 31.
- [7] HARRIS, R. K.; KNIGHT, C. T. G.: J. Mol. Struct. **78** (1982) 273.
- [8] THILO, E.; WIEKER, W.; STADE, H.: Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261.
- [9] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. (Veszprém) **5** (1977) 115.
- [10] ILER, R. K.: The Chemistry of Silica, J. Wiley and Sons, New York 1979, p. 354.
- [11] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; EBERT, R.; LIPPMAA, E.; ALLA, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1985.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Dr. P. STARKE, Zentralinst. f. Anorg. Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Dr. A. VARGHA, Forschungslab. f. Anorg. Chemie d. Ungar. Akademie d. Wiss. H-1112 Budapest (Ungar. VR), Budaörsi ut 45