

## **$^{29}\text{Si}$ -NMR-Untersuchungen zur Anionenstruktur von kristallinen Tetramethylammonium-alumosilicaten und -alumosilicatlösungen**

Von G. ENGELHARDT, D. HOEBBEL, M. TARMAK, A. SAMOSON und E. LIPPMAN

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

Tallinn (UdSSR), Institut für Chemische und Biologische Physik der Estnischen Akademie der Wissenschaften

**Inhaltsübersicht.** Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von kristallinen Tetramethylammonium (TMA)-alumosilicaten mit variierendem Si/Al-Verhältnis zeigen bis zu 4 scharfe Signale mit charakteristischen chemischen Verschiebungen, die den zentralen Si-Atomen in  $\text{OSi}(\text{OSi})_{3-n}(\text{OAl})_n$ -Baugruppen von Doppelvierring (DVR)-alumosilicatanionen zugeordnet werden können. In Verbindung mit den Aussagen der Trimethylsilylierungsmethode [1] werden aus den Signalintensitäten Rückschlüsse auf Zahl und Verteilung der Al-Atome im DVR-Gerüst abgeleitet und eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden festgestellt. Über eine mögliche Verknüpfung der DVR-Grundstrukturen über  $\text{SiOAl}$ -Brücken zu polymeren Alumosilicatanionen kann mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR keine Aussage erhalten werden. Die Untersuchung der TMA-Alumosilicatlösungen mit der  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und TMS-Methode [1] ergibt, daß in diesen Lösungen stabile Alumosilicatanionen auftreten, deren Struktur sich jedoch von der der aus diesen Lösungen erhaltenen kristallinen Produkte unterscheidet.

### **$^{29}\text{Si}$ NMR Investigations on the Anion Structure of Crystalline Tetramethylammonium-aluminosilicates and -aluminosilicate Solutions**

**Abstract.** The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of crystalline tetramethylammonium (TMA) aluminosilicates with different Si/Al ratios exhibit up to 4 sharp signals with characteristic chemical shifts which can be assigned to the central Si atom of  $\text{OSi}(\text{OSi})_{3-n}(\text{OAl})_n$  building units of double four-ring (DFR) aluminosilicate anions. The number and distributions of the Al atoms in the DFR framework can be derived from the signal intensities in connection with the results of the trimethylsilylation method [1]. A good agreement of the results of both methods has been found. The DFR can exist as monomeric unit or can be connected to polymeric structures by  $\text{SiOAl}$  bridges, but no information can be obtained about this question by the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra. The investigation of the TMA aluminosilicate solutions by  $^{29}\text{Si}$  NMR and TMS method [1] show that stable aluminosilicate anions exist in these solutions. The structure of these aluminosilicate anions is different from the structure of the crystalline TMA aluminosilicates obtained from the solutions.

### **Einleitung**

In einer vorangehenden Arbeit wurde die Herstellung kristalliner Tetramethylammonium(TMA)-alumosilicate beschrieben und ihre Konstitution mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode (TMS-Methode) untersucht [1]. Da die TMS-

Methode auf einer hydrolytischen Spaltung aller vorhandenen SiOAl-Bindungen und anschließender Identifizierung der trimethylsilylierten Silicatteilstrukturen der Alumosilicate beruht, können nur auf indirektem Wege Rückschlüsse auf das vollständige Alumosilicatgerüst abgeleitet werden. Es erscheint deshalb wünschenswert, die Ergebnisse der TMS-Methode mit einem unabhängigen Verfahren zu bestätigen, mit dem die unveränderten TMA-Alumosilicate direkt untersucht werden können. Als besonders geeignet für diese Aufgabe erweist sich die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie, die detaillierte Aussagen über die strukturelle Umgebung der Si-Atome in Silicaten und Alumosilicaten liefern kann [2, 3]. Die <sup>29</sup>Si-NMR kann sowohl für feste Proben als auch für Lösungen eingesetzt werden und gestattet somit, neben den kristallinen TMA-Alumosilicaten auch die Lösungen direkt zu untersuchen, aus denen erstere durch Kristallisation gewonnen werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Frage der Existenz und möglichen Struktur von Alumosilicatanionen in diesen Lösungen zu untersuchen und damit zu klären, ob die in den kristallinen Produkten festgestellten Anionenstrukturen bereits in der Lösung vorliegen oder erst beim Kristallisationsprozeß gebildet werden.

### Methodische Grundlagen der <sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen

Frühere <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Silicatlösungen [4] sowie festen Silicaten und Alumosilicaten [2, 3] führten zu folgenden grundlegenden Schlußfolgerungen:

1. Siliciumatome in gleichen Silicat- bzw. Alumosilicatanionenstrukturen zeigen in flüssigen und festen Proben i. a. gleiche <sup>29</sup>Si-NMR-chemische Verschiebungen  $\delta$ .

2. In aluminiumfreien Silicaten ergeben sich charakteristische  $\delta$ -Bereiche in Abhängigkeit von der Zahl der vom betrachteten SiO<sub>4</sub>-Tetraeder ausgehenden SiOSi-Bindungen (s. Tab. 1).

3. In Alumosilicaten bewirkt der Übergang von SiOSi zu SiOAl für das betrachtete Si-Atom jeweils eine Signalverschiebung um etwa 5 ppm nach tieferem Feld (s. Tab. 1).

4. Unterschiede in der Sekundärstruktur (gegenseitige räumliche Anordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder im Kristallgitter) und Kationeneinflüsse können zu zusätzlichen Änderungen der  $\delta$ -Werte führen, die i. a. jedoch kleiner sind als die unter 2. und 3. genannten Verschiebungseffekte.

5. Unter Berücksichtigung geeigneter Anregungsbedingungen (Pulsbreite und Pulsabstand, Kontaktzeiten bei Kreuzpolarisationsexperimenten, s. experimenteller Teil) können die Signalintensitäten als Maß für die Häufigkeitsverteilung der in der untersuchten Probe auftretenden unterschiedlich gebundenen Typen von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern betrachtet werden.

Die <sup>29</sup>Si-NMR eröffnet somit prinzipiell die Möglichkeit, Art und Häufigkeitsverteilung der sich in der Zahl der benachbarten Si- bzw. Al-Atome unterscheidenden Typen von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern zu bestimmen und daraus anhand geeigneter Strukturmodelle Aussagen über die Struktur der in der untersuchten Probe vor-

Tabelle 1 Bereiche der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-chemischen Verschiebung  $\delta$  für  $\text{SiO}_4$ -Baugruppen (Q) von Silicaten und Alumosilicaten in Abhängigkeit von Kondensationsgrad und Aluminiumsubstitution

| Baugruppe | Symbol <sup>a)</sup> | $\delta$ <sup>b)</sup> | Baugruppe | Symbol               | $\delta$      |
|-----------|----------------------|------------------------|-----------|----------------------|---------------|
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| OSiO      | Q <sup>0</sup>       | -66 ... -73            | AlOSiOAl  | Q <sup>3</sup> (3Al) | etwa -85      |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Al        |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| OSiOSi    | Q <sup>1</sup>       | -78 ... -83            | SiOSiOSiQ | Q <sup>4</sup>       | -103 ... -114 |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| OSiOAl    | Q <sup>1</sup> (1Al) | etwa -75               | SiOSiOAl  | Q <sup>4</sup> (1Al) | -97 ... -105  |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| SiOSiOSi  | Q <sup>2</sup>       | -86 ... -89            | AlOSiOAl  | Q <sup>4</sup> (2Al) | -92 ... -99   |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
|           |                      |                        | Al        |                      |               |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| SiOSiOAl  | Q <sup>2</sup> (1Al) | etwa -85               | AlOSiOAl  | Q <sup>4</sup> (3Al) | -88 ... -94   |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Si        |                      |               |
|           |                      |                        | Al        |                      |               |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
| AlOSiOAl  | Q <sup>2</sup> (2Al) | etwa -80               | AlOSiOAl  | Q <sup>4</sup> (4Al) | -83 ... -87   |
| O         |                      |                        | O         |                      |               |
|           |                      |                        | Al        |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| SiOSiOSi  | Q <sup>3</sup>       | -98 ... -101           |           |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| Si        |                      |                        |           |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| SiOSiOAl  | Q <sup>3</sup> (1Al) | etwa -95               |           |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| Si        |                      |                        |           |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| AlOSiOAl  | Q <sup>3</sup> (2Al) | etwa -90               |           |                      |               |
| O         |                      |                        |           |                      |               |
| Si        |                      |                        |           |                      |               |

<sup>a)</sup> Q steht für den betrachteten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, der hochgestellte Index gibt die Summe der von ihm ausgehenden OSi- und OAl-Verknüpfungen an, die Anzahl der OAl-Verknüpfungen ist in Klammer angegeben.

<sup>b)</sup> in ppm gegen  $\text{SiMe}_4$ , negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld

liegenden Silicat- und Alumosilicatanionen abzuleiten. In Tab. 1 sind alle in Silicaten und Alumosilicaten theoretisch möglichen SiO<sub>4</sub>-Baugruppen und ihre aus bereits vorliegenden Meßwerten [2–4] bzw. nach 3. abgeschätzten mittleren Erwartungsbereiche für  $\delta$  zusammengestellt. Aus diesen Daten ergibt sich, daß für eine Reihe von Baugruppen Koinzidenzen in den  $\delta$ -Werten auftreten und somit besonders im Falle von Alumosilicaten eine sichere Zuordnung der Signale ohne zusätzliche Informationen bzw. Annahmen über die untersuchten Systeme nicht möglich ist. Eindeutige Zuordnungen können i. a. im Falle von Al-freien Silicaten und für Alumosilicate mit Schicht- oder Gerüststruktur [2] getroffen werden, dagegen treten Schwierigkeiten auf, wenn Alumosilicate untersucht werden sollen, in denen z. B. zwischen Q<sup>4</sup>(nAl) und Q<sup>3</sup>(n-1Al) unterschieden werden muß. In solchen Fällen lassen sich allein aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren keine eindeutigen Aussagen treffen.

## Meßergebnisse

### a) Kristalline TMA-Alumosilicate

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren des kristallinen TMA-Silicats K1 und der kristallinen TMA-Alumosilicate K2–K4 und K6 (s. Tab. 2) wurden mit Hilfe der Kombination von <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si-Kreuzpolarisationstechnik, starker <sup>1</sup>H-Entkopplung und schneller Probenrotation um den magischen Winkel bei  $\nu_0(\text{Si}) = 39,74$  MHz bzw.  $\nu_0(\text{H}) = 200$  MHz aufgenommen (nähere Angaben s. Experimenteller Teil) und sind in Abb. 1 wiedergegeben. Für alle Proben wurden Spektren sehr hoher Auflösung mit Linienbreiten von 10–40 Hz erhalten. Die gemessenen  $\delta$ -Werte und relativen Signalintensitäten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Analytische Zusammensetzung und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der kristallinen TMA-Alumosilicate

| Probe<br>Nr. <sup>a)</sup> | Analyt. Zusammen-<br>setzung <sup>b)</sup> |                      | <sup>29</sup> Si-NMR <sup>c)</sup> |                      |                          |  |
|----------------------------|--|----------------------|------------------------------------|----------------------|--------------------------|--|
|                            | N:Si:Al:H <sub>2</sub> O                   | Q <sup>3</sup> (3Al) | Q <sup>3</sup> (2Al)               | Q <sup>3</sup> (1Al) | Q <sup>3</sup> (0Al)     |  |
| K1                         | 1,0:1:0:8,3                                |                      |                                    |                      | –99,3(100) <sup>d)</sup> |  |
| K2                         | 1,0:1:0,04:8,7                             |                      |                                    | –94,5(10)            | –99,3(90)                |  |
| K3                         | 1,1:1:0,16:9,3                             |                      |                                    | –94,6(37)            | –99,5(63)                |  |
| K4                         | 1,0:1:0,5:8,1                              | –85,9(16)            | –90,5(26)                          | –95,4(24)            | –100,4(34)               |  |
| K6                         | 1,2:1:1,05:9,7                             | –85,9(100)           |                                    |                      |                          |  |

a) Die Numerierung der Proben erfolgt wie in [1], die kristallinen Proben werden zusätzlich durch ein K gekennzeichnet, die Lösung entsprechend durch L.

b) Molverhältnis nach [1]

c)  $\delta$  in ppm gegen Me<sub>4</sub>Si, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld, in Klammern die relativen Signalintensitäten.

d) Lit. [9]

### b) TMA-Alumosilicatlösungen

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Lösungen, aus denen durch Abkühlen das kristalline TMA-Silicat K1 und die Alumosilicate K2, K3 und K6 erhalten wurden, wurden mit Hilfe der single-puls-FT-NMR-Technik ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung bei  $\nu_0(\text{Si}) = 19,86$  MHz aufgenommen. Für die Lösungen L1,

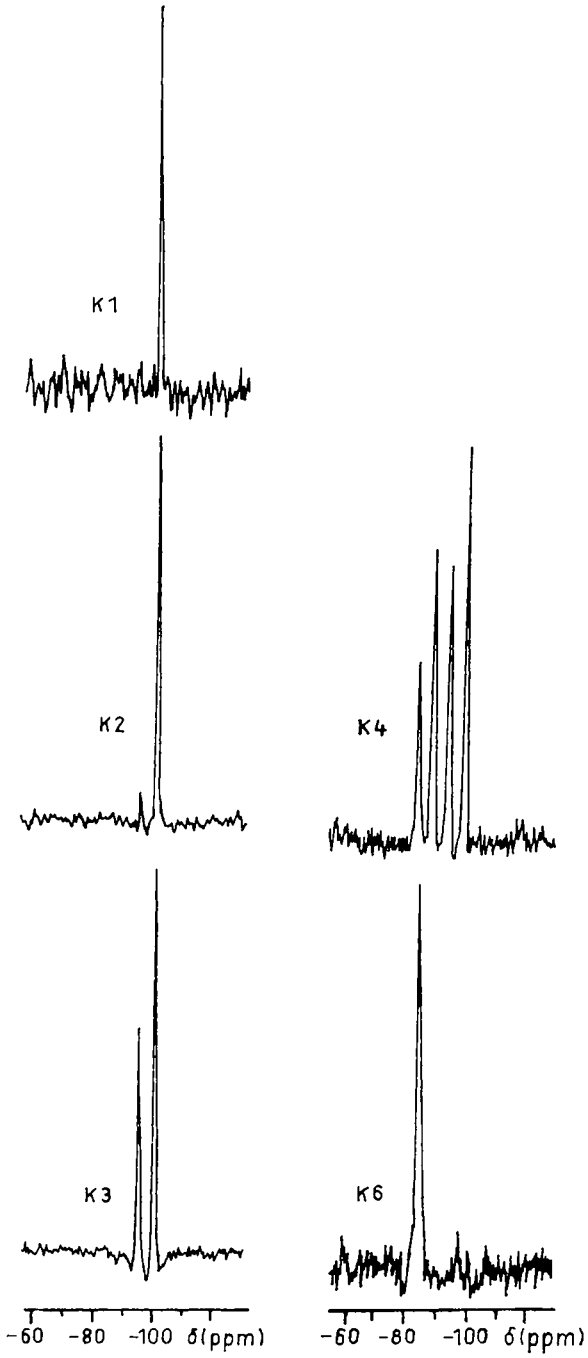


Abb. 1  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der kristallinen TMA-Alumosilicate (Probenbezeichnung s. Tab. 2)

L2 und L3 wurde jeweils ein scharfes, intensitätsstarkes Signal bei  $-98,7$  ppm beobachtet, in allen Lösungen traten darüberhinaus meist stark verbreiterte und intensitätsschwache Signale bei tieferem Feld auf (als Beispiel s. Abb. 2), deren Intensitäten und  $\delta$ -Werte aufgrund ihres schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses i. a. nur näherungsweise bestimmt werden konnten. Eine Zusammenstellung der NMR-Daten der Lösungen zeigt Tab. 3.

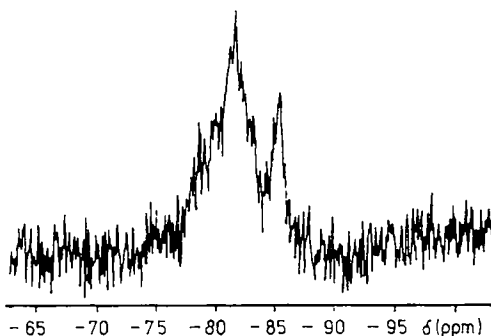


Abb. 2 <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der TMA-Alumosilicatlösung L6 (N:Si:Al = 3,3:1: 1,67,  $c_{\text{SiO}_2}$  = 0,72 m)

Tabelle 3 Analytische Zusammensetzung und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der TMS-Alumosilicatlösungen

| Probe Nr. <sup>a)</sup> | Analyt. Zusammen-<br>setzung <sup>b)</sup> |                    | <sup>29</sup> Si-NMR <sup>c)</sup>             |
|-------------------------|--|--------------------|--|
|                         | N:Si:Al                                    | $c_{\text{SiO}_2}$ |  |
| L1                      | 1,0:1:0                                    | 1,25 m             | ... 71,3(4), -80,0(4), -88,6(6), -98,6(86)     |
| L2                      | 1,2:1:0,15                                 | 1,2 m              | -98,7(100)                                     |
| L3                      | 1,5:1:0,35                                 | 1,17 m             | -78,0(<10), -98,7(>90)                         |
| L6                      | 3,3:1:1,67                                 | 0,72 m             | -78,6(etwa 20), -81,6(etwa 60), -85,3(etwa 20) |

<sup>a)</sup><sup>b)</sup><sup>c)</sup> s. Fußnoten Tab. 2

## Diskussion der Ergebnisse

### a) Kristalline TMA-Alumosilicate

Aufgrund der geringen Linienbreiten der in Abb. 1 dargestellten <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren kann davon ausgegangen werden, daß die untersuchten TMA-Alumosilicate ein weitgehend geordnetes Kristallgitter mit definierter Silicium-Aluminium-Verteilung aufweisen, da für weniger geordnete Strukturen deutliche Linienverbreiterungen zu erwarten sind [2, 3].

Bezüglich der Konstitution der in den kristallinen Produkten vorliegenden Alumosilicatanionen wird nach [1] davon ausgegangen, daß Doppelvierringstrukturen (DVR) als grundlegendes Bauelement der TMA-Alumosilicate auftreten, in denen je nach Si/Al-Verhältnis eine entsprechende Anzahl von Al-Atomen eingebaut sind. Nach [1] können diese DVR isoliert als  $(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}$ -Anionen vorliegen, oder aber über SiOAl-Brücken polymere Strukturen aus-

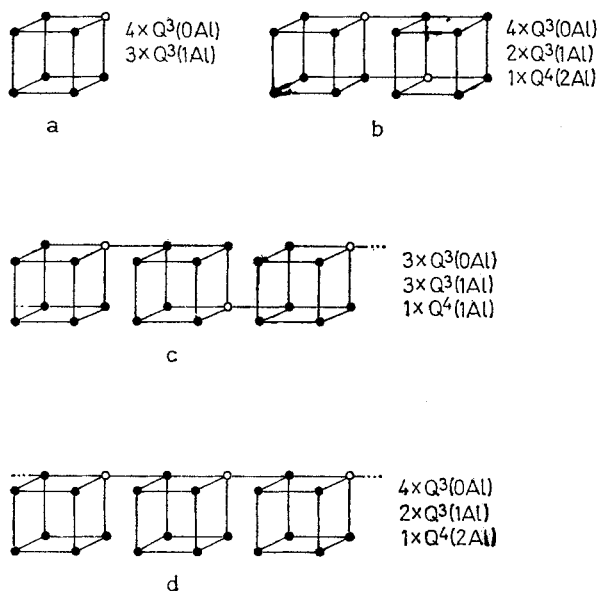
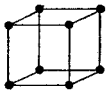
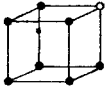
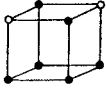
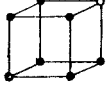
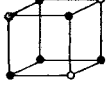
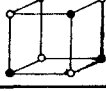


Abb. 3 Monomere (a), dimere (b) und polymere (c, d) Strukturen von Doppelvierringen mit Si:Al=7:1 und ihre Baugruppenverteilung (● Si, ○ = Al, Sauerstoffatome wurde nicht eingezeichnet)

bilden. Als Beispiel sind in Abb. 3 einige der danach möglichen Strukturen für ein Si/Al-Verhältnis von 7:1 schematisch dargestellt und die jeweils auftretenden Typen von  $SiO_4$ -Tetraedern (Q-Einheiten nach Tab. 1) angegeben. Ein Vergleich der mit Hilfe der Daten von Tab. 1 abgeleiteten Erwartungsspektren für die Strukturen a) bis d) der Abb. 3 zeigt, daß sich aufgrund der gleichen  $\delta$ -Werte für  $Q^3(0Al)$  und  $Q^4(1Al)$  sowie  $Q^3(1Al)$  und  $Q^4(2Al)$  für alle 4 Fälle das gleiche  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum mit 2 Signalen bei etwa  $-100$  und etwa  $-95$  ppm im Intensitätsverhältnis 4:3 ergibt. Auch für Al-reichere DVR ergeben sich für monomere und polymere Struktur praktisch identische Erwartungsspektren. Damit kann aus den  $^{29}Si$ -NMR-Spektren — ähnlich wie bei der TMS-Methode [1] — keine direkte Entscheidung über das Vorliegen von monomeren oder polymeren DVR-Strukturen getroffen werden.

Aus den  $^{29}Si$ -NMR-Spektren lassen sich jedoch detaillierte Aussagen über Anzahl und Stellung der Al-Atome innerhalb der in den TMA-Alumosilicaten vorliegenden DVR ableiten, unabhängig von der Frage, ob letztere isoliert vorliegen oder Teil eines polymeren Anions sind. Unter der Annahme der Gültigkeit der LOEWENSTEINschen Regel [5], die das Auftreten von AlOAl Bindungen in Alumosilicaten verbietet, sind insgesamt 6 verschiedene DVR-Strukturen mit maximal 4 Al-Atomen möglich, die in Tab. 4 zusammengestellt sind. Da in diesen Strukturen nur die Baugruppen  $Q^3(nAl)$  mit  $n = 0-3$  auftreten, ist eine eindeutige Zuordnung der Spektren anhand der in Tab. 1 angegebenen Erwartungsbereiche für  $\delta$  möglich. Danach sind die Signale bei  $\delta = -100,4$  bis  $-99,3$  ppm  $Q^3(0Al)$ ,

Tabelle 4 Strukturtypen der Doppelvierring-Alumosilicatanionen und ihre Baugruppenverteilung

| Bezeichnung | Si:Al | DVR-Typ <sup>a)</sup>   | Baugruppenverteilung <sup>b)</sup>   |
|-------------|-------|---|--|
| A           | 8:0   |  | 8 Q <sup>3</sup> (0Al)   |
| B           | 7:1   |  | 4 Q <sup>3</sup> (0Al)<br>3 Q <sup>3</sup> (1Al)                           |
| C           | 6:2   |  | 2 Q <sup>3</sup> (0Al)<br>2 Q <sup>3</sup> (1Al)<br>2 Q <sup>3</sup> (2Al) |
| D           | 6:2   |  | 6 Q <sup>3</sup> (1Al)   |
| E           | 5:3   |  | 1 Q <sup>3</sup> (0Al)<br>3 Q <sup>3</sup> (2Al)<br>1 Q <sup>3</sup> (3Al) |
| F           | 4:4   |  | 4 Q <sup>3</sup> (3Al)   |

<sup>a)</sup> ● = Si, ○ = Al, Sauerstoffatome wurden nicht eingezeichnet <sup>b)</sup> Symbole s. Tab. 1

bei  $\delta = -95,4$  bis  $-94,5$  ppm Q<sup>3</sup>(1Al), bei  $\delta = -90,5$  ppm Q<sup>3</sup>(2Al) und bei  $\delta = -85,9$  ppm Q<sup>3</sup>(3Al) zuzuordnen (s. Tab. 2).

Für das Al-freie TMA-Silicat K1 wird erwartungsgemäß nur das der Q<sup>3</sup>(0Al)-Einheit entsprechende Signal gefunden. Für die TMA-Alumosilicate K2 und K3 werden die Signale von Q<sup>3</sup>(0Al) und Q<sup>3</sup>(1Al) in unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen beobachtet. K1 und K2 können demzufolge nur die Strukturen A, B und evt. D (s. Tab. 4) enthalten. Geht man aufgrund des geringen Al-Gehaltes von Probe K2 und Probe K3 und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TMS-Methode [1] davon aus, daß nur die Strukturen A und B auftreten, so errechnet sich aus den NMR-Spektren eine Zusammensetzung von 74 Mol-% A und 26 Mol-% B für K2 sowie 12 Mol-% A und 88 Mol-% B für K3. Diese Angaben stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TMS-Methode, aus denen sich für K2 ein Verhältnis von 68 Mol-% A und 32 Mol-% B, für K3 von 12 Mol-% A und 88 Mol-% B ergibt, wenn die Summe der beiden Hauptkomponenten gleich 100 Mol-% gesetzt wird.

Für Probe K4 werden im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum Signale für alle vier Q<sup>3</sup>(nAl)-Baugruppen beobachtet. Aufgrund der Vielfalt der für höhere Al-Gehalte möglichen Strukturen kann allein aus dem NMR-Spektrum keine eindeutige Strukturzuordnung abgeleitet werden. Anhand der mit der TMS-Methode erhaltenen



Zusammensetzung von 14 Mol-% B, 35 Mol-% C, 3 Mol-% D, 31 Mol-% E und 16 Mol-% F ergibt sich jedoch eine Baugruppenverteilung von 28%  $Q^3(0Al)$ , 24%  $Q^3(1Al)$ , 30%  $Q^3(2Al)$  und 18%  $Q^3(3Al)$ , die in recht guter Übereinstimmung mit der aus dem  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum bestimmten Verteilung von 34%  $Q^3(0Al)$ , 24%  $Q^3(1Al)$ , 26%  $Q^3(2Al)$  und 16%  $Q^3(3Al)$  steht.

Probe K6 zeigt nur noch ein Signal für  $Q^3(3Al)$ , was wiederum in guter Übereinstimmung mit der TMS-Methode zeigt, daß in dieser Probe im wesentlichen DVR der Struktur F vorliegen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die  $^{29}Si$ -NMR-Untersuchungen die Aussagen der TMS-Methode über die Konstitution der in den kristallinen TMA-Alumosilicaten vorliegenden DVR-Baueinheiten in vollem Umfang bestätigen.

## b) TMA-Alumosilicatlösungen

Die Existenz von stabilen Alumosilicatanionen in wäßriger Lösung konnte bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bisherige Untersuchungen zu diesem Problem führten zu dem Ergebnis, daß beim Mischen von Alkalisilicat- und Alkalialuminatlösungen mit Si- und Al-Konzentrationen  $>0,2$  m gebildete Alumosilicate unlösliche Produkte darstellen und aus der Lösung ausfallen [6], bzw. in verdünnten Lösungen Silicat- und Aluminatanionen getrennt nebeneinander vorliegen [7] oder möglicherweise Alumosilicatanionen bilden [8]. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden die Lösungen, aus denen die kristallinen TMA-Alumosilicate erhalten wurden,  $^{29}Si$ -NMR-spektroskopisch und mit der TMS-Methode [1] untersucht.

Die Angaben der Tab. 3 zeigen, daß für die Al-freie 1,25 m TMA-Silicatlösung L1 vom TMA:Si-Verhältnis 1:1 neben geringen Mengen an Monosilicat- und linearen oder cyclischen Silicatanionen bereits der weitaus größte Teil des Silicats als  $Si_8O_{20}$ -DVR-Anion (Struktur A) vorliegt, aus dem auch das aus dieser Lösung isolierte kristalline Produkt K1 besteht.

In den Lösungen L2 und L3 mit relativ geringen Al-Gehalten kann ebenfalls im wesentlichen nur das scharfe Signal des Al-freien DVR-Silicatanions nachgewiesen werden. Die mit der TMS-Methode in geringen Konzentrationen zusätzlich festgestellten anderen Silicat- oder Alumosilicatanionen [1] ergeben sehr intensitätsschwache Signale, die bis auf das Signal bei  $-78,0$  ppm in Lösung L3 vom Untergrundrauschen überdeckt werden.

In Lösung L6 mit einem Si/Al-Verhältnis von 1:1,67 wird dagegen das Signal des DVR-Silicatanions nicht mehr beobachtet, dafür treten Signale bei  $-78,6$ ,  $-81,6$  und  $-85,3$  ppm auf. Von diesen Signalen wurde das letztere bei allen bisherigen Untersuchungen in Al-freien Silicatlösungen nicht beobachtet und kann wie in den kristallinen TMA-Alumosilicaten  $Q^3(3Al)$ -, u. U. aber auch  $Q^2(1Al)$ -Baugruppen zugeordnet werden. Die beiden übrigen Signale können aufgrund ihrer  $\delta$ -Werte entweder von  $Q^1(0Al)$ -Endgruppen oder aber von  $Q^2(2Al)$ -Mittelgruppen hervorgerufen werden. Zur weiteren Klärung des Problems müssen die

Ergebnisse der TMS-Methode herangezogen werden, mit der in Lösung L6 als Hauptprodukte überraschenderweise 71% Monosilicat ( $Q^0$ ) und 21% Disilicat ( $Q_2^1$ ) bestimmt wurden [1]. Da im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Lösung L6 jedoch kein Monosilicat nachgewiesen wurde, muß gefolgert werden, daß letzteres als Abbauprodukt durch die hydrolytische Spaltung der SiOAl-Brücken von  $Q^3(3Al)$ - bzw.  $Q^2(2Al)$ -Baugruppen gebildet wird. Da der mit der TMS-Methode bestimmte große Anteil an Monosilicat nicht allein aus der im NMR-Spektrum nachgewiesenen relativ kleinen Menge an  $Q^3(3Al)$ -Einheiten hervorgegangen sein kann und im NMR-Spektrum außer den o. g. keine weiteren Signale auftreten, muß das relativ starke Signal bei  $-81,6$  ppm vorwiegend von  $Q^2(2Al)$ -Gruppen hervorgerufen werden. Damit ergibt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit, daß in der untersuchten Lösung stabile Alumosilicatanionen auftreten, die aus  $Q^3(3Al)$ ,  $Q^2(1Al)$  und  $Q^2(2Al)$ -Baugruppen aufgebaut sind. Möglicherweise liegen die  $Q^3(3Al)$ -Einheiten in Form des im kristallinen Produkt K6 nachgewiesenen DVR  $Si_4Al_4O_{20}$  (Struktur F in Tab. 4) vor. Über die Struktur der  $Q^2(1Al)$  und  $Q^2(2Al)$  enthaltenden Alumosilicatanionen lassen sich aufgrund der großen Vielfalt von Verknüpfungsmöglichkeiten keine Aussagen machen. Das Signal bei  $-78,6$  ppm kann entweder von  $Q^1(0Al)$ -Endgruppen in Alumosilicatanionen oder von Disilicatanionen hervorgerufen werden.

In Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der TMS-Methode [1] folgt aus den <sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen, daß die in den kristallinen TMA-Alumosilicaten nachgewiesenen DVR-Anionenstrukturen in den Lösungen noch nicht vollständig vorliegen, sondern im wesentlichen erst beim Abkühlen der Lösungen bzw. beim Kristallisationsprozeß gebildet werden.

## Experimenteller Teil

Die Herstellung der kristallinen TMA-Alumosilicate sowie der TMA-Alumosilicatlösungen ist in [1] beschrieben.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der festen Proben wurden mit einem NMR-Spektrometer vom Typ Bruker-Physik CXP 200/300 bei 39,74 MHz unter Anwendung der <sup>29</sup>Si-<sup>1</sup>H-Kreuzpolarisation, starker <sup>1</sup>H-Entkopplung und schneller Rotation (ca. 3 kHz) der Probe um den magischen Winkel aufgenommen. Der Pulsabstand betrug 1 s, die Pulsbreite für den  $\pi/2$ -Puls 7  $\mu$ s, die Kontaktzeit für die Kreuzpolarisation 10 ms. Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses wurden 60–80 FID's akkumuliert, die maximalen Meßzeiten pro Spektrum lagen damit bei etwa 13 min. Die verwendete Sweepweite umfaßte 10 kHz, der Speicherumfang für das Fourierspektrum vor der Transformation 4 K, die digitale Auflösung errechnet sich daraus zu 5 Hz entsprechend 0,12 ppm. Alle gemessenen chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan bezogen und in der  $\delta$ -Skala angegeben (negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld). Als sekundärer Standard wurde festes  $Q_8M_8$  (Trimethylsilylester der Doppelvierringkieselsäure  $[(CH_3)_3Si]_8Si_8O_{20}$ ) in einer separaten Probe verwendet, dessen M-Signal auf  $\delta(SiMe_4) = +11,5$  ppm gesetzt wurde. Für weitere Angaben zur experimentellen Meßtechnik vgl. [2, 3]. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der TMA-Alumosilicatlösungen wurden mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL PS-100/PFT-100 unter Anwendung der direkten FT-Technik bei 19,87 MHz ohne <sup>1</sup>H-Entkopplung aufgenommen. Der Pulsabstand betrug hier 8 s bei einer Pulsbreite von 10  $\mu$ s ( $\cong 40^\circ$  Flipwinkel). Die Sweepweite umfaßte 1500 Hz, der Speicherumfang für den FID 8 K. Es wurden zwischen 5000 und 15000 FID's akkumuliert, die

Meßzeiten lagen damit zwischen 11 und 33 h. Die chemischen Verschiebungen wurden wiederum auf  $\text{Me}_4\text{Si}$  bezogen, als sekundärer Standard wurde  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  in einer getrennten Probe verwendet, dessen Signal auf  $\delta(\text{Me}_4\text{Si}) = -78,3$  ppm gesetzt wurde.

### Literatur

- [1] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, K. UJSZÁSZI, G. ENGELHARDT, B. FAHLKE u. A. VARGHA, Z. anorg. allg. Chem. **484**, 7, (1982).
- [2] E. LIPPMAA, M. MÄGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT u. A.-R. GRIMMER, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 4889 (1980).
- [3] E. LIPPMAA, M. MÄGI, A. SAMOSON, M. TARMAK u. G. ENGELHARDT, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 4992 (1981).
- [4] G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **418**, 17 (1975).
- [5] W. LOEWENSTEIN, Amer. Mineral. **39**, 92 (1954).
- [6] J. L. GUTH, P. CAULLET u. R. WEY, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2375.
- [7] B. D. MCNICOL, G. T. POTT, K. R. LOOS u. N. MULDER, Advan. Chem. Ser. **121**, 152 (1973).
- [8] J. L. GUTH, P. CAULLET, P. JAQUES u. R. WEY, Bull. Soc. Chim. Fr. **1980**, I-121.
- [9] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, R. EBERT, E. LIPPMAA u. M. ALLA, Z. anorg. allg. Chem. **465**, 15 (1980).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1981.

Anschr. d. Verf.: Dr. habil. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR,  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5  
Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR,  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5  
Dipl.-Phys. A. SAMOSON, Dipl.-Chem. M. TARMAK, Prof. Dr. E. LIPPMAA, Inst.  
f. chem. u. biolog. Physik d. Estnischen AdW, SU-200 001 Tallinn (UdSSR),  
Lenini puistee 10