

Untersuchungen zur Hydrolyse von Kieselsäure-Derivaten

Von Helmut Schmidt und Alfred Kaiser, Würzburg

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Horst Scholze zum 60. Geburtstag gewidmet
(Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatsforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 7. August 1981)

Die Hydrolyse von monomeren Kieselsäureestern oder deren Derivaten spielt eine wichtige Rolle bei der Synthese von Gelgläsern, bestimmten Siliconen oder von Mischprodukten aus beiden. Das reaktive Verhalten dieser Ausgangskomponenten bei der Herstellung solcher Werkstoffe bestimmt wesentlich deren Eigenschaften mit. Zur meßtechnischen Verfolgung derartiger

Reaktionsabläufe wurde eine Methode entwickelt, bei der die Wasserbilanz des reagierenden Systems IR-spektroskopisch verfolgt und über EDV ausgewertet wird. Die Methode wurde mit Modellsystemen erprobt, und die Ergebnisse zeigen, daß eine einfache und zuverlässige Bestimmung des Einflusses wichtiger Reaktionsparameter möglich ist.

Investigations of the hydrolysis of silica derivatives

The hydrolysis of monomers of silica esters or their derivatives plays an important part in the synthesis of gel glasses, some silicones, or mixed products of both. The reactions of these starting materials in the preparation of such materials is closely linked to their properties. To assist in control of these reactions a method of

following their progress has been developed which follows the water balance in the system by infra-red spectroscopy and by electronic data processing. The method has been tested on model systems and the results show that a simple and reliable determination of the important reaction parameters is possible.

Etude de l'hydrolyse des dérivés de la silice

L'hydrolyse d'esters de silice monomères ou de ses dérivés joue un grand rôle dans la synthèse des verres à partir de gels, de certains silicones ou des produits mixtes verres à partir de gels/silicones. Le comportement réactif de ces constituants de base, lors de la fabrication des matériaux mentionnés, détermine en grande partie leurs propriétés. Pour suivre le déroulement de ces

réactions, on a mis au point une méthode de mesure qui permet de suivre le bilan en eau du système réactif par spectroscopie infrarouge et de l'évaluer par ordinateur. La méthode a été testée avec des systèmes-type, et les résultats montrent que l'on peut déterminer d'une façon simple et fiable l'influence des paramètres importants de la réaction.

1. Einführung

Das Prinzip der Bildung von anorganischen polymeren Verbindungen aus der Lösungsphase tritt in der Natur in vielfältiger Weise auf. Besondere Bedeutung kommt diesem Weg beim Aufbau silicatischer Materialien im anorganischen Bereich zu. So läuft z. B. die Synthese von Achat und Chalcedon über Phasen gelöster Kieselsäuren in wäßrigem Milieu ab [1 und 2]. Ein Kondensationsprozeß solcher mono- oder oligomerer Säuren führt zu einem hochvernetzten, zunächst amorphen Polymeren. Aber auch im Bereich der belebten Natur ist der angesprochene Prozeß von Bedeutung, wie der prinzipiell ähnlich verlaufende Einbau von Kieselsäuren in Diatomeen beispielsweise zeigt. Voraussetzung zu solchen Synthesen ist dabei immer, daß der Grundbaustein Kieselsäure in eine im Reaktionsmedium lösliche Form gebracht wird. Reine Kieselsäuren sind im neutralen wäßrigen Milieu sehr schwer löslich. Im alkalischen Bereich tritt die Bildung von $\equiv\text{SiO}^-$ -Anionen mit deutlicher Erhöhung der Löslichkeit auf. Umgekehrt erniedrigt eine pH-Wert-Abenkung die Löslichkeit wieder, und es kommt zur Ausfällung von Kieselsäure. Dieses Prinzip wird seit

langem zur Herstellung von Kieselgelen großtechnisch eingesetzt [3].

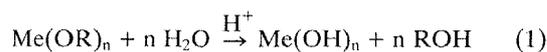
Gute Löslichkeiten weisen viele Kieselsäureester bzw. deren Abkömmlinge (Alkyl-, Arylester, Halogenide, Silazane usw.) in organischen Lösungsmitteln auf. Will man aus solchen Phasen Kondensationsprodukte erhalten, so muß in aller Regel der Kondensation eine Hydrolyse zu einer reaktionsfähigen $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppe vorausgehen, damit die Kondensationsreaktion spontan einsetzen kann. Auch dieser Reaktionsweg wird zur Herstellung spezieller Kieselgele und bei der Synthese von Siliconpolymeren angewendet. Die Ausgangsmomeren unterscheiden sich im letzteren Fall von den Orthokieselsäureestern nur durch über $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ gebundene Substituenten, die unter Reaktionsbedingungen nicht abgespalten werden und die Eigenschaften der breiten Palette der Silicone mitbedingen. Einen anderen Weg der Variation der Zusammensetzung bietet die Cokondensation von Orthokieselsäureestern mit „anorganischen“ Komponenten, wie Alkalien, Erdalkalien, Bor usw. Auf diese Weise ist es möglich, wie Dislich [4] zeigte, Gläser bei im Vergleich zur Schmelze niedrigen Temperaturen zu erzeugen. Die-

ses Prinzip hat inzwischen als Verfahren zur Beschichtung von Glas mit Glas Eingang in die Technik gefunden [5]. Schließlich sind über eine Kombination des „organischen“ mit dem „anorganischen“ Weg Produkte zugänglich, die man als organisch modifizierte Silicate bezeichnen kann. Dabei muß vermerkt werden, daß dies prinzipiell auch für SiO₂-freie Produkte gelten kann, wenn Silicium durch andere Netzwerkbildner, wie z. B. Titan, Zirkon usw., ersetzt wird. Insgesamt hängen die Eigenschaften der auf solchem Weg hergestellten Stoffe selbst bei ein und derselben Zusammensetzung ganz entscheidend vom Herstellungsweg, d. h. von den Synthesebedingungen, ab [3 und 6]. Durch die Reaktionsbedingungen wird die Art der Verknüpfung der reaktionsfähigen Monomeren, bereits vorher aber auch die Art und Weise der „Bereitstellung“ dieser Monomeren, z. B. durch einen Hydrolyseschritt, festgelegt. Besonders bei Mehrkomponentensystemen mit Komponenten unterschiedlicher Reaktivität ist das von Bedeutung. Dies trifft für Gelglas-systeme, für organisch modifizierte Silicatesysteme und für Silicone gleichermaßen zu. Aus diesen Gründen erscheint die eingehende Kenntnis solcher Reaktionsabläufe wichtig, da sie einen erheblichen Beitrag zur gezielten Entwicklung spezieller Stoffeigenschaften (Maßschneidung) liefern kann.

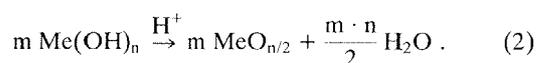
In der Literatur gibt es eine Fülle von Arbeiten, die sich mit Reaktionen von Estern und anderen Derivaten der Kieselsäure befassen. Es ist an dieser Stelle nicht möglich, auch nur annähernd einen Überblick über die Arbeiten zu geben. Es seien daher nur einige charakteristische Punkte herausgegriffen. Erste Untersuchungen über die Hydrolyse von Kieselsäureestern zu Kieselgelen wurden bereits vor 1930 von Willstätter durchgeführt [7]. Im Jahr 1939 wurde von Geffcken [8] über die Herstellung von Metalloxidfilmen aus Lösungen hydrolysierbarer metallorganischer Verbindungen berichtet. Von Roy [9] wird 1951 eine Methode beschrieben, aus organischen Lösungen von Salzen über Gelphasen zu glasigen und kristallinen Produkten zu gelangen. Die Herstellung von Filmen wurde insbesondere von Schröder [4] und Dislich [10] weiterentwickelt. Viele Verfasser haben sich in den letzten 15 Jahren mit der Glasherstellung nach der Gelmethode befaßt, wobei besonders präparative Fragen und das Problem des Gel/Glasübergangs untersucht wurden [11 bis 16]. Untersuchungen der bei solchen Vorgängen ablaufenden Reaktionsmechanismen liegen bei komplexen Systemen kaum vor. Eine Fülle von Untersuchungen dagegen wurde über Hydrolyse- und Kondensationsprozesse von Kieselsäureestern durchgeführt. Hier sei nur auf einige zusammenfassende Werke hingewiesen [5, 6, 17 und 18]. Interessant ist die Arbeit von Aelion u. a. [19], in der zum ersten Mal systematische reaktionskinetische Untersuchungen zum Hydrolysemechanismus von Si(OEt)₄ durchgeführt werden, allerdings mit sehr aufwendigen Trenn- und Analy-

senmethoden. Wasser und Alkohol wurden nach dem Abtrennen jeweils gesondert bestimmt. Dabei wird bei säurekatalysierten Prozessen eine Reaktion dritter Ordnung gefunden. Dies steht im Gegensatz zu vielen anderen Verfassern [5, 6, 17 und 18], die im wesentlichen eine Reaktion 1. Ordnung angeben, wobei in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen aber auch andere Reaktionskinetiken gefunden werden.

Der prinzipielle Reaktionsverlauf der Gelbildung läßt sich – zumindest formell – in zwei Teilschritte zerlegen:



mit $n = 1$ bis 4 ; R = Alkyl;



Wenn der wasserverbrauchende Schritt (Gleichung (1)) und der wasserliefernde Schritt (Gleichung (2)) getrennt werden können, ermöglicht eine analytische Verfolgung der Wasserbilanz eine eindeutige Charakterisierung des Reaktionsverlaufes.

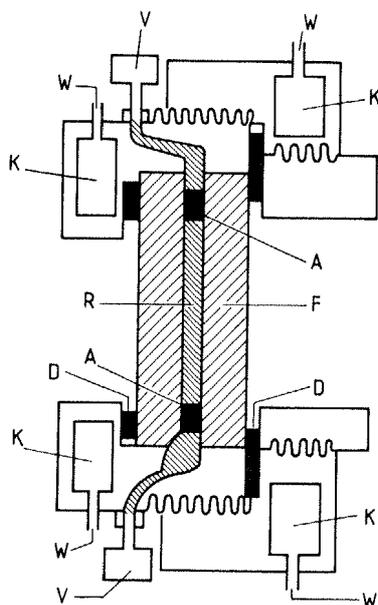
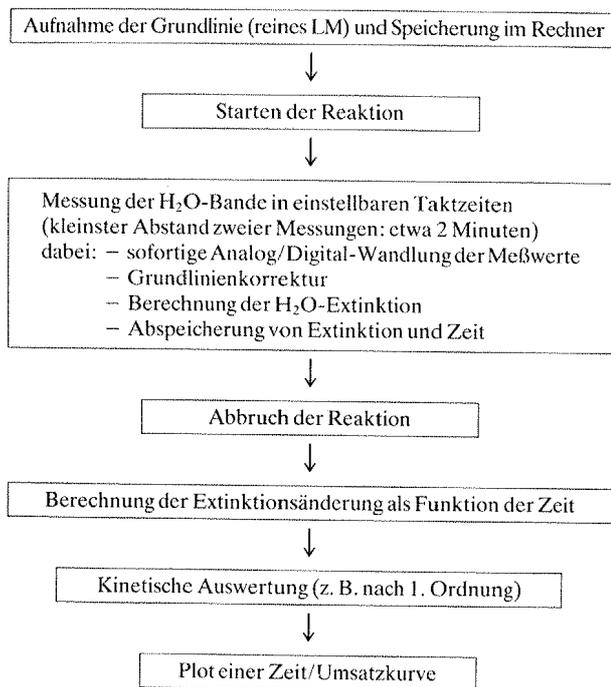
Zur experimentellen Methodik werden in der Literatur verschiedene Vorschläge gemacht, die von Viskositätsmessungen [20] über Abstoppen der Reaktion und Bestimmung der Einzelkonzentrationen von Reaktionskomponenten wie Alkohol (Destillation, GC) [21], H₂O (Karl-Fischer-Titration) [13 und 15], Si-OH-Gruppen (Trimethylsilylierung und GC, ²⁹Si-NMR-Spektroskopie) [22] bis zur summarischen Erfassung des Reaktionsgeschehens über Molekulargewichtsbestimmungen [23] oder Analyse der Molybdatokomplexe der entstehenden Kieselsäuren [24] reichen. Wenn eine solche Bestimmung als Mittel zur Reaktionskontrolle bei der Untersuchung von Parametereinflüssen besonders für komplexere Systeme (das sind eigentlich alle Systeme von praktischer Relevanz) eingesetzt werden soll, so sollte sie experimentell rasch und einfach durchführbar sein und möglichst eine kontinuierliche Verfolgung des Reaktionsablaufes gestatten. Hier bietet sich die IR-Spektroskopie als gut eingeführte Analysetechnik an, die außerdem die Möglichkeit zur weitgehenden Automation aufweist. Offen ist dabei die Frage, ob mit der Methode Ergebnisse mit ausreichender Aussagekraft erzielbar sind. Um dies zu prüfen, erschien zunächst die Untersuchung bekannter Systeme als Modellsysteme am geeignetsten.

2. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Wasser zeigt im Infrarot- und nahen Infrarotbereich Banden bei 1650, 3500 und zwischen 5000 und 7000 cm⁻¹. Zur quantitativen Bestimmung in alkoholischen Lösungen (und solche waren als bevorzugtes Lösungsmittel für die Hydrolyse-reaktion interes-

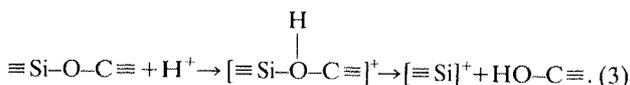
sant) ist nur der Bereich um 1650 cm^{-1} möglich, da in den anderen Bereichen Störungen durch Überlagerung von Banden von Alkoholen auftreten.

Zur experimentellen Durchführung der Messungen wurde die in Bild 1 dargestellte Küvette entwickelt. Sie gestattet es, mit einer definierten, über alle Versuche konstanten Schichtdicke ($0,1\text{ mm}$) zu arbeiten. Zur Kompensation des Lösungsmittels (LM) ist der Einsatz einer Referenzküvette mit variabler Schichtdicke möglich. Für die Auswertung wurde das IR-Gerät (Perkin-Elmer 283) on-line mit einer Rechereinheit (DEC Minc-11) gekoppelt, die auch kinetische Auswertungen ermöglicht. Das Ablaufschema der Versuche sieht folgendermaßen aus:



Bis auf den Start und Abbruch der Reaktion ist der Ablauf automatisch.

Zunächst war zu klären, ob sich für die zu beobachtende und auszuwertende Reaktion ein typischer Reaktionsverlauf ergibt. Dies wurde an für die Gelglasherstellung wichtigen Tetraalkoxysilanen ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) überprüft. Gearbeitet wurde mit verdünnter ($< 0,01\text{ N}$) HCl als Katalysator, Lösungsmittel war Ethanol. Die erhaltenen Zeit/Umsatzkurven ergaben im wesentlichen einen Reaktionsablauf nach 1. Ordnung. Daher wurden die Geschwindigkeitskonstanten auf der Basis dieses Zeitgesetzes errechnet. Da die erste Messung nicht zum Zeitpunkt 0 erfolgen kann (es muß ein „fertiges“ System nach Katalysatorzugabe in die Küvette gefüllt werden, da in dem $0,1\text{ mm}$ breiten Spalt nachträglich keine genügend schnelle Durchmischung möglich ist), muß der Nullpunkt separat bestimmt werden. Dies übernimmt das Datensystem durch Extrapolation. Nullpunktbestimmungen mit katalysatorfreien Systemen ergaben eine gute Übereinstimmung. Bild 2 zeigt die Zeit/Umsatzkurve der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in Ethanol. Die Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Kurve 1. Ordnung (eingetragener Kurvenzug) ist überraschend gut. Dies deckt sich mit den Angaben der Mehrzahl der Verfasser [3, 11 und 12], wobei als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Spaltung der $\equiv\text{Si}-\text{OC}\equiv$ -Bindung nach erfolgter Protonenanlagerung angesehen wird:



In Gegenwart von Wasser reagiert $[\equiv\text{Si}]^+$ weiter zu $\equiv\text{SiOH}$. Weitere Messungen ergeben, daß die Wasserkonzentration auch nach längerer Reaktionszeit nicht auf 0 zurückgeht. Da die eingesetzte Wassermenge so berechnet ist, daß die Stöchiometrie für die Bruttoreaktion



stimmt, muß die Restwassermenge auf eine unvollständige Hydrolyse zurückgeführt werden, was auf die Existenz von Gleichgewichten hinweist. Die Kenntnis und die Beeinflussbarkeit solcher Gleichgewichte sind besonders für die Maßschneidung von Multikomponentensystemen von Bedeutung. Daß

◀ Bild 1. Thermostatisierbare Flüssigkeitsküvette mit fest einstellbarer Schichtdicke.

- V: Verschlußstopfen für die Einfüllöffnungen
- K: Kühlkammern
- W: Wasserzulauf, -ablauf
- D: Dichtungen
- A: Abstandhalter
- F: CaF_2 -Fenster
- R: Reaktionsgemisch

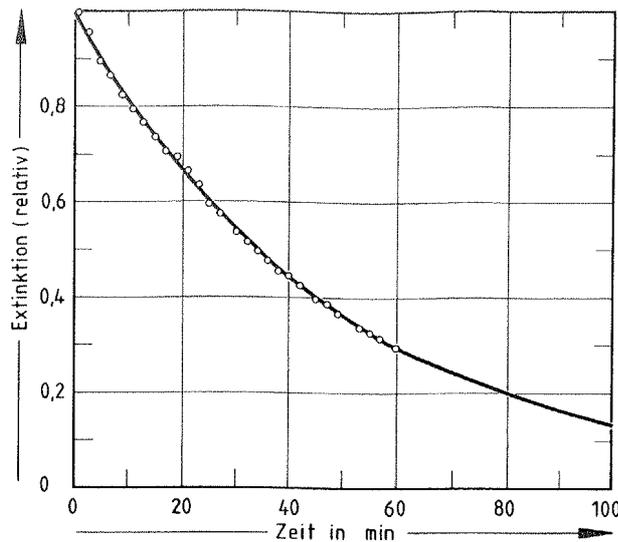


Bild 2. Zeit/Umsatzkurve der Hydrolysereaktion von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ in EtOH mit HCl als Katalysator ($c = 0,55 \text{ mmol/l}$). Δ : Meßpunkte; durchgezogene Linie: theoretischer Verlauf einer Reaktion 1. Ordnung; $T = 20^\circ\text{C}$; molares Verhältnis $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$.

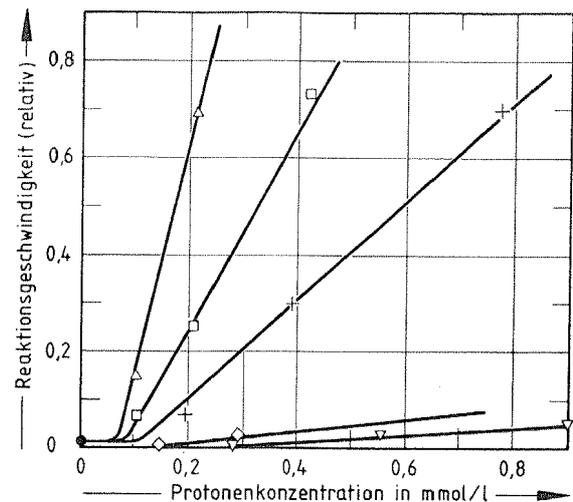


Bild 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ von der Protonenkonzentration ($T = 20^\circ\text{C}$) bei verschiedenen Wasseranfangsgehalten (immer in Ethanol als Lösungsmittel).
 $+$: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ \diamond : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$
 \square : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ \bullet : relative Reaktionsgeschwindigkeit des Systems ohne Katalysatorzusatz
 \triangle : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
 ∇ : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

die Kondensationsreaktion im erfaßten Reaktionszeitraum praktisch noch keine Bedeutung hat, zeigten massenspektroskopische Untersuchungen. Die Hydrolyse von $\text{Si}(\text{OEt})_4$ zeigt im Vergleich zu $\text{Si}(\text{OMe})_4$ eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten werden mit etwa

$$\frac{k_{\text{Si}(\text{OMe})_4}}{k_{\text{Si}(\text{OEt})_4}} = \frac{1}{20}$$

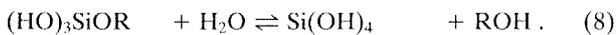
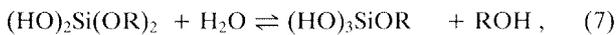
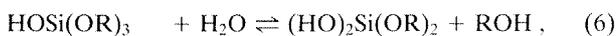
ermittelt. (Hierfür wurden rechnerisch nur die streng nach 1. Ordnung ablaufenden Bereiche der Zeit/Umsatzkurve ausgewertet.) Die langsamere Reaktion könnte mit einer größeren sterischen Hinderung im Vergleich zur Methylgruppe interpretiert werden [17]; damit bereitet die Erklärung der gefundenen Reaktion 1. Ordnung nach Gleichung (3) allerdings Schwierigkeiten. In der Regel stimmt nach dem Verbrauch eines Großteils des eingesetzten Wassers der weitere Reaktionsverlauf nicht mehr mit der theoretischen Umsatzkurve 1. Ordnung überein, sondern es treten Abweichungen zu langsamerer Reaktionsgeschwindigkeit hin auf. Als Ursachen hierfür kommen z. B. nicht vollständig ablaufende Reaktionen (z. B. Gleichgewichte) oder Hinderung des Reaktionsablaufes infolge sich ausbildender Gelnetzwerke in Frage.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt den erwarteten Einfluß der Protonen: Die Geschwindigkeiten nehmen mit steigender Konzentration zu, wobei in weiten Bereichen eine lineare

Abhängigkeit vorliegt, wie in Bild 3 gezeigt wird. Aufgetragen sind hier die Relativwerte (v_r) der Geschwindigkeiten zueinander als Funktion der Protonenkonzentration bei verschiedenen Ausgangswassergehalten. Die lineare Abhängigkeit von der Protonenkonzentration läßt sich mit Gleichung (3) zwanglos erklären. Das Absinken der v_r -Werte auf die Höhe der Werte des katalysatorfreien Systems (Hydrolyse nur mit reinem Wasser) bei $c_{\text{H}^+} \lesssim 0,1 \text{ mmol/l}$ ist beim derzeitigen Stand der Untersuchungen nicht deutbar. Da die Protonenkonzentration innerhalb eines Reaktionssystems konstant ist, geht sie in die Reaktionsordnung nicht ein [6]. Anders dagegen ist der Einfluß des Wassers: Man sollte zunächst annehmen, daß die Erhöhung des Wassergehaltes einen rascheren Hydrolyseverlauf ergibt, doch zeigen die Messungen, daß der umgekehrte Effekt eintritt. Daß erhöhte Wasserkonzentrationen keine beschleunigende Wirkung haben, läßt sich mit der Bildung von $[\equiv \text{Si}]^+$ (Gleichung (3)) als geschwindigkeitslimitierendem Faktor erklären, da Wasser nicht beteiligt ist. Die geschwindigkeitsvermindernde Wirkung bei zunehmender Wasserkonzentration läßt sich nur dadurch interpretieren, daß die Bildung von hydratisierten Protonen deren katalytische Aktivität verringert. Aus dem Diagramm gehen noch einmal deutlich die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten von $\text{Si}(\text{OMe})_4$ und $\text{Si}(\text{OEt})_4$ hervor.

Dagegen können zunächst noch keine Aussagen darüber gemacht werden, ob Unterschiede in den einzelnen Hydrolysestufen der Tetraalkoxysilane auf-

treten, wie sie nach den Gleichungen (5 bis 8) möglich sind:



Einmal sind solche Unterschiede nur dann feststellbar, wenn die Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten genügend groß sind, und zum anderen ist zur klaren Zuordnung die analytische Bestimmung der einzelnen Komponenten während des Reaktionsablaufes notwendig.

Eine Reihe von weiteren Untersuchungen zur Klärung dieser und weitergehender Fragen (etwa der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Reaktionen oder des Verhaltens von Systemen mit mehreren reaktionsfähigen Komponenten) erscheinen daher von besonderem Interesse.

3. Schlußfolgerung

Die bisher erreichten Ergebnisse zeigen, daß mit der vorliegenden Methode die Untersuchung von

Hydrolyse und Kondensationsreaktionen über die Bestimmung der Wasserbilanz des Systems möglich ist. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß eine zeitlich ausreichende Trennung der beiden Teilreaktionen vorliegt. Vorteile gegenüber anderen Methoden ergeben sich aus dem geringen personellen und experimentellen Aufwand und aus der Genauigkeit der Infrarotmethode. Damit liegt ein Instrumentarium vor, das es gestattet, rasch und sicher das Verhalten von verschiedenen funktionellen Bausteinen bei der Synthese von Werkstoffen (z. B. Gelläsern oder organisch modifizierten Silicaten) über den Weg der Hydrolyse und Kondensation zu überprüfen und für die Erzielung gewünschter Eigenschaften zu nutzen.

Die ersten Messungen an Modellverbindungen zeigten schon sehr interessante Ergebnisse, so daß – in Kombination mit weiteren Untersuchungen sowie ergänzenden Methoden – ein Beitrag zur Klärung noch offener Fragen erwartet werden kann.

Die Autoren bedanken sich bei Herrn T. Poll für die Mitarbeit bei den experimentellen Arbeiten und bei der Entwicklung der Programme sowie bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die finanzielle Unterstützung.

4. Literatur

- [1] Ramdohr, P. und Strunz, H. (Hrsg.): Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. 15. umgearb. Aufl. Stuttgart: Enke 1967. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 28.]
- [2] Barth, T. F. W.; Correns, C. W. und Eskola, P. (Bearb.): Die Entstehung der Gesteine. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1960.
- [3] Unger, K. K.: Porous silica. J. Chromatography Library. Vol. 16. Amsterdam: Elsevier 1979.
- [4] Dislich, H.: Darstellung von Mehrkomponentengläsern ohne Durchlaufen der Schmelzphase. Glastechn. Ber. **44** (1971) S. 1–8.
- [5] Schröder, H.: Properties and applications of oxide layers deposited on glass from organic solutions. Optica Acta **9** (1962) S. 249–254.
- [6] Iler, R. K.: The chemistry of silica. New York: Wiley 1979.
- [7] Willstätter, R.; Kraut, H. und Lobinger, K.: Zur Kenntnis der Kieselsäure. 9. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele. Ber. Dt. chem. Ges. **58** (1925) S. 2462–2466.
- [8] Geffcken, W. und Berger, E.: Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser. DRP. – Nr. 736 411. 1943.
- [9] Roy, D. M.; Roy, R. und Osborn, E. F.: Phase equilibria in the system MgO–Al₂O₃–H₂O and in quaternary systems derived by addition of SiO₂, CO₂ and N₂O₅. Amer. J. Sci. **251** (1953) S. 337–361.
- [10] Dislich, H. und Hußmann, E.: Tauchschichten aus organometallischen Lösungen, Verfahren, Chemie, Produkte. Sprechsaal **114** (1981) Nr. 5, S. 361–366.
- [11] Yoldas, B. E.: Preparation of glasses and ceramics from metalorganic compounds. J. Mater. Sci. **12** (1977) S. 1203–1208.
- [12] Kamiya, K. und Sakka, S.: Glasses prepared from metal alcoholates. Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ. **2** (1977) S. 87–104.
- [13] Nogami, M. und Moriya, Y.: Glass formation through hydrolysis of Si(OC₂H₅)₄ with NH₄OH and HCl solution. J. Non-Crystalline Solids **37** (1980) Nr. 2, S. 191–201.
- [14] Puyané, R.; James, P. F. und Rawson, H.: Preparation of silica and soda-silica glasses by the sol-gel process. J. Non-Crystalline Solids **41** (1980) Nr. 1, S. 105–115.
- [15] Carturan, G.; Gottardi, V. und Graziani, M.: Physical and chemical evolutions occurring in glass formation from alkoxides of silicon, aluminum and sodium. J. Non-Crystalline Solids **29** (1978) S. 41–48. [Ref. Glastechn. Ber. **52** (1979) 79R2221.]
- [16] Mazdiyasi, K. S.; Dolloff, R. T. und Smith II, J. S.: Preparation of high-purity submicron barium titanate powders. J. Amer. ceram. Soc. **52** (1969) S. 523–526.
- [17] Noll, W.: Chemie und Technologie der Silicone. 2. Aufl. Weinheim: Verl. Chemie 1968.
- [18] Voronkov, M. G.; Mileshekevich, V. P. und Yuzhelevskii, Y. A.: The siloxane bond. New York, London: Plenum Publ. Co. 1978.
- [19] Aelion, R.; Loebel, A. und Eirich, F.: Hydrolysis of ethyl silicate. J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) S. 5705–5712.
- [20] Sakka, S. und Kamiya, K.: Glasses from metal alcoholates. J. Non-Crystalline Solids **42** (1980) Nr. 1–3, S. 403–421.
- [21] Klein, L. C. und Garvey, G. J.: Kinetics of the sol/gel transition. J. Non-Crystalline Solids **38/39** (1980) Nr. 1, S. 45–50.
- [22] Hoebbel, D.; Garzó, G.; Engelhardt, G. u. a.: Untersuchungen der Kondensationsreaktionen der Mono-, Di- und Trikieselsäure mit der Trimethylsilylierungsmethode und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Z. anorg. allg. Chem. **450** (1979) S. 5–20.
- [23] Schwarz, R. und Knauff, K. G.: Zur Kenntnis der Kieselsäuren. X. Über Alkoxysilane und Oligokieselsäuren. Z. anorg. allg. Chem. **275** (1954) S. 176–192.
- [24] Franck, H.-G. und Giller, M.: Untersuchungen an Kieselsäuren. Aus d. Nachlaß von Prof. Dr. E. Weitz. Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) S. 249–255. 81R1391