

²⁹Si-NMR-Spektroskopie an Silicatlösungen. II [1]

Zur Abhängigkeit der Struktur der Silicatanionen in wäßrigen Natriumsilicatlösungen vom Na : Si-Verhältnis [2]

Von G. ENGELHARDT, D. ZEIGAN, H. JANCKE, D. HOEBBEL und W. WIEKER

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

Inhaltsübersicht. Die ²⁹Si-FT-NMR-Spektren von 13 Natriumsilicatlösungen mit unterschiedlichem Na:Si-Verhältnis werden in Hinblick auf die Struktur der in den Lösungen auftretenden Silicatanionen untersucht. Für die 5 möglichen Baugruppen (Monosilicat, Endgruppen, Mittelgruppen, Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen) lassen sich definierte Bereiche der ²⁹Si-chemischen Verschiebung angeben, in denen durch Einfluß der weiteren strukturellen Umgebung i. a. zahlreiche Signalaufspaltungen beobachtet werden. Aus den relativen Intensitäten der Signale können Aussagen über die Konzentrationsverteilung und damit über das Kondensationsgleichgewicht der Silicatanionen in Abhängigkeit vom Na:Si-Verhältnis abgeleitet werden. Es zeigt sich, daß zahlreiche Anionentypen mit unterschiedlichem Kondensationsgrad nebeneinander in einem Gleichgewicht vorliegen, das sich mit fallendem Na:Si-Verhältnis stark auf die Seite höhermolekularer Silicatanionen mit hohem Gehalt an Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen verschiebt.

²⁹Si-NMR Spectroscopy of Silicate Solutions. II. On the Dependence of the Structure of Silicate Anions in Water Solutions from the Na : Si Ratio

Abstract. The ²⁹Si-FT-NMR spectra of 13 sodiumsilicate solutions with different Na:Si ratios are investigated with regard to the structure of the silicate anions in the solutions. The 5 typical building units (Monosilicate, end-, middle-, branching and crosslinking groups) show characteristic and non overlapping ranges of the ²⁹Si chemical shift with many signal splittings caused by different neighbouring group effects. The relative intensities of the signals give informations on the concentrations and the equilibrium of condensation of the silicate anions in dependence of the Na:Si ratio. It is shown, that many types of anions with different degree of condensation coexist in an equilibrium, which is shifted to the polymer silicate anions with high content of branching and crosslinking groups on the decrease of the Na:Si ratio.

Einführung

In einer früheren Mitteilung [1] hatten wir gezeigt, daß es mit Hilfe der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie möglich ist, Aussagen über den Aufbau von in wäßrigen Alkalisilicatlösungen vorliegenden Silicatanionen zu erhalten und deren Kondensationsgleichgewicht in Abhängigkeit vom Na:Si-Verhältnis zu verfolgen. Inzwischen wurde auch von MARSMANN [3] sowie von GOULD, LOWE und MCGILP [4] über ²⁹Si-NMR-Untersuchungen an wäßrigen Silicatlösungen berichtet, die zu

ganz analogen Schlußfolgerungen führten. Damit steht eine neue, informative Meßmethode zur Verfügung, die die bisher z. B. mit Hilfe der Ramanspektroskopie [5], Papierchromatographie [6], Molybdatmethode [6, 7] oder Trimethylsilylierungsmethode [8] erhaltenen Ergebnisse über die in wäßriger Lösung vorhandenen Silicatanionenstrukturen in bestimmten Bereichen wesentlich vertiefen und ergänzen kann.

Allgemeine Zusammenhänge zwischen Struktur der Silicatanionen und ihren ^{29}Si -NMR-Spektren

Die Grundlage des hohen Informationsgehaltes der ^{29}Si -NMR-Spektren besteht insbesondere darin, daß die chemische Verschiebung der Signale sehr empfindlich von der strukturellen Umgebung des beobachteten Si-Atoms abhängt und somit auch geringe Strukturunterschiede deutlich nachgewiesen werden können [9–11]. Dies zeigt deutlich das in Abb. 1 wiedergegebene ^{29}Si -NMR-Spektrum einer 4,1 molaren Natriumsilicatlösung vom molaren Na:Si-Verhältnis 1:1, das eine Vielzahl von Signalen aufweist, von denen jedes einem, in unterschiedlicher Umgebung befindlichen Silicat-Si-Atom entspricht.

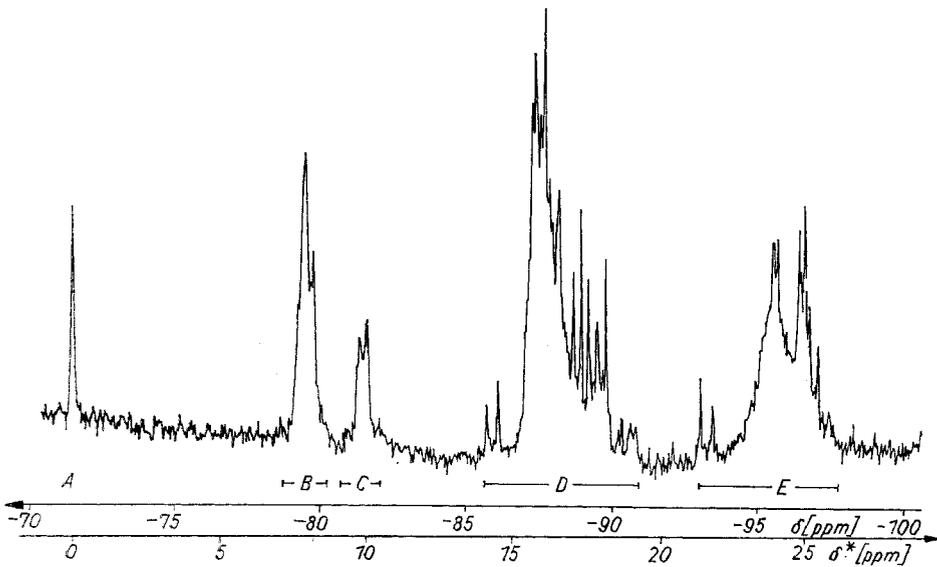


Abb. 1 ^{29}Si -NMR-Spektrum einer 4,1 molaren Natriumsilicatlösung vom molaren Na:Si-Verhältnis 1:1. (δ -Skala bezogen auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ mit $\delta = 0$ ppm, negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung nach höherem Feld; zur Definition der δ^* -Skala s. ³⁾).

Da alle Si-Atome der untersuchten Silicate tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben sind, können erst in der 2. Koordinationssphäre Strukturunterschiede auftreten, die die Signallagen beeinflussen. In 1. Näherung sind hierbei

für jede SiO-Gruppierung prinzipiell 3 verschiedene Möglichkeiten zu berücksichtigen:

1. Anionische Strukturen $\begin{array}{c} | \\ -\text{SiO}^- \\ | \end{array}$
2. Undissoziierte Säuregruppierungen $\begin{array}{c} | \\ -\text{SiOH} \\ | \end{array}$ und
3. Brückenbildung zu einem weiteren Si-Atom $\begin{array}{c} | & | \\ \text{SiOSi} - \\ | & | \end{array}$

Da in wäßrigen Lösungen über das Dissoziationsgleichgewicht



ein zur NMR-Zeitskala schneller H-Ionenaustausch zu erwarten ist, werden die Fälle 1 und 2 nicht zu getrennten Signalen führen, doch sollten sich Änderungen im Dissoziationsgrad u.U. in geringen Signalverschiebungen bemerkbar machen (s. u.) [3]. Deutliche Unterschiede in den δ -Werten sind jedoch für Fall 3 in Abhängigkeit davon zu erwarten, wieviele SiOSi-Brücken vom betrachteten Si-Atom ausgehen. Für die in Tab. 1 zusammengestellten insgesamt 5 Möglichkeiten werden, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, typische Verschiebungsbereiche in den ²⁹Si-NMR-Spektren beobachtet [1].

Tabelle 1 Struktureinheiten in Silicatanionen

Struktureinheit	Zahl der SiOSi-Br.	Bezeichnung	Signalgruppe
Monosilicat	0	Q ⁰	A
Endgruppe	1	Q ¹	B
Mittelgruppe	2	Q ²	C, D
Verzweigungsgruppe	3	Q ³	E
Vernetzungsgruppe	4	Q ⁴	F

Weitere Signalaufspaltungen innerhalb dieser Bereiche sind zu erwarten, wenn in 2. Näherung berücksichtigt wird, daß auch von den benachbarten SiO₄-Tetraedern wiederum zwischen 1 und 4 SiOSi-Verknüpfungen zu weiteren Si-Atomen gebildet werden können. Da diese Änderungen der strukturellen Umgebung bereits 4 Bindungen vom betrachteten Si-Atom entfernt liegen, sind nur noch geringfügige Verschiebungen der Signale zu erwarten, die jedoch bei ausreichender spektraler Auflösung des NMR-Spektrometers ebenfalls noch eindeutig nachgewiesen werden können (s. Abb. 1 und [1]). Es ist offensichtlich, daß unter diesen Bedingungen mit steigender Zahl an direkt benachbarten SiO₄-Gruppen eine große Vielfalt von Strukturvarianten auftreten können. So sind für Endgruppen Q¹ vier, für Mittelgruppen Q² bereits 10 verschiedene Kombinationen denkbar,

deren Zahl für Verzweigungsgruppen Q^3 auf 20 und für Vernetzungsgruppen Q^4 auf 35 ansteigt, so daß sich hier die dicht beieinander liegenden Signale stark überlagern und zu einem unstrukturierten, breiten Signal führen.

Wie anhand der ^{29}Si -NMR-Spektren von linearen und verzweigten Organosiloxanen gezeigt werden konnte [9–12], können darüber hinaus in 3. Näherung auch noch weiter entfernte Si-Atome sowie das Auftreten bestimmter cyclischer Strukturen einen Einfluß auf die chemische Verschiebung ausüben, was zu einer weiteren Komplizierung der Spektren führt.

Eine vollständige Zuordnung der Spektren, die allein zuverlässige Aussagen über die in den Silicatlösungen vorliegenden Anionentypen gestatten würde, ist damit besonders bei linienreicheren Spektren außerordentlich schwierig und z. Zt. nur teilweise zu erreichen. Die schrittweise Beobachtung der Änderungen in den ^{29}Si -NMR-Spektren in Abhängigkeit von Silicatkonzentration und Na:Si-Verhältnis sollte jedoch in Verbindung mit den bereits aus papierchromatographischen Untersuchungen und Trimethylsilylierungsreaktionen vorliegenden Ergebnissen über das Kondensationsgleichgewicht der Silicationen eine qualitative und halbquantitative Beschreibung der Zusammensetzung der Silicatlösungen ermöglichen. Wir haben deshalb die ^{29}Si -NMR-Spektren einer großen Zahl von wäßrigen Na-Silicatlösungen untersucht, bei denen zum einen das Na:Si-Verhältnis und zum anderen die Silicatkonzentration systematisch geändert wurden. Die Ergebnisse am zuerst genannten System sollen im folgenden diskutiert werden, über die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit wird in einer folgenden Mitteilung dieser Reihe berichtet.

Meßergebnisse und Diskussion

1. Kondensationsgleichgewicht und Struktur der Silicatanionen

Mit Hilfe der Molybdatmethode [6, 7] und der Papierchromatographie [6] konnte nachgewiesen werden, daß mit abnehmendem molarem Na:Si-Verhältnis bei gleichbleibender SiO_2 -Konzentration eine Verschiebung des Kondensationsgleichgewichts zwischen monomeren, oligomeren und polymeren Silicatanionen auf die Seite der höhermolekularen Species erfolgt. Diese Feststellung läßt sich in überzeugender Weise durch die in Abb. 2 schematisch wiedergegebenen ^{29}Si -NMR-Spektren bestätigen, bei denen bei gleichbleibender SiO_2 -Konzentration¹⁾ das Na:Si-Verhältnis der untersuchten Silicatlösungen von 40:1 (abgekürzte Bezeichnung „ Na_{40}Si “) in 13 Stufen bis 0,5:1 („ $\text{N}_{0,5}\text{Si}$ “) variiert wurde. Man beobachtet mit fallendem Alkaligehalt eine deutliche Zunahme der Zahl und relativen Intensität der Signale B, D und E, die den End-, Mittel- und Verzweigungsgruppen zuzuordnen sind, bei gleichzeitiger starker Abnahme der Intensität des Monosilicat-Signals A²⁾. Eine quantitative Abschätzung der Intensitätsverteilung führt zu den

¹⁾ Für die alkalireichen Lösungen Na_{40}Si bis Na_7Si ist die sonst verwendete Konzentration von 1,84 m nicht erreichbar, es wurden deshalb Lösungen geringerer Konzentration eingesetzt.

²⁾ Über die Zuverlässigkeit der Signalintensitäten als Konzentrationsmaß für die unterschiedlichen Struktureinheiten s. Experimenteller Teil.

in Abb. 3 dargestellten Kurven für die relative Konzentrationsänderung der einzelnen Struktureinheiten.

Eine detaillierte Diskussion der Spektren gestattet jedoch weitergehende Aussagen über das Kondensationsgleichgewicht der Silicatanionen.

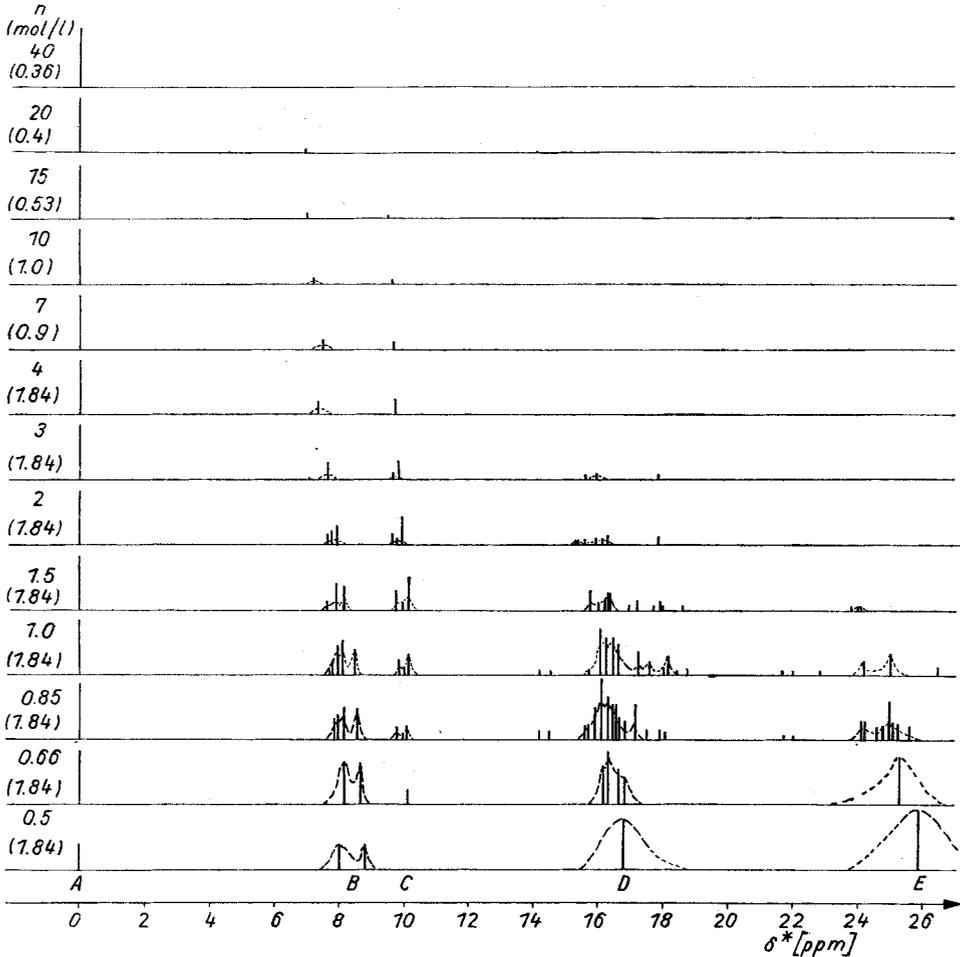


Abb.2 Schematische ²⁹Si-NMR-Spektren von Natriumsilicatlösungen mit unterschiedlichem Na:Si-Verhältnis n („ Na_nSi -Lösungen“)

So kann in einer Na_{40}Si -Lösung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Molybdätmethode nur das Monosilicatsignal A nachgewiesen werden, bei Na_{20}Si tritt ein schwaches weiteres Signal bei $\delta^* = 7 \text{ ppm}^3$ im Verschiebungsbereich B auf, das dem aus zwei iden-

³⁾ δ^* bezeichnet die ²⁹Si-chemische Verschiebung des betreffenden Signals X bezogen auf das Monosilicatsignal A der untersuchten Lösung nach $\delta^* = \delta(A) - \delta(X)$. δ^* wächst danach mit Verschiebung nach höherem Feld an.

tischen Endgruppen Q^1 aufgebauten Disilicatanion zugeordnet werden muß. Dieses Signal nimmt mit fallendem Na:Si-Verhältnis deutlich zu, wird ab Na_7Si zunächst verbreitert und ab Na_2Si von deutlich ausgeprägten Nachbarsignalen begleitet und z. T. überlagert, die weiteren Endgruppen von oligomeren Silicatanionen unterschiedlicher Struktur zuzuschreiben sind. Ab $Na_{0,6}Si$ werden für die Signalgruppe B schließlich nur noch 2 stark verbreiterte Maxima beobachtet, die sich aus

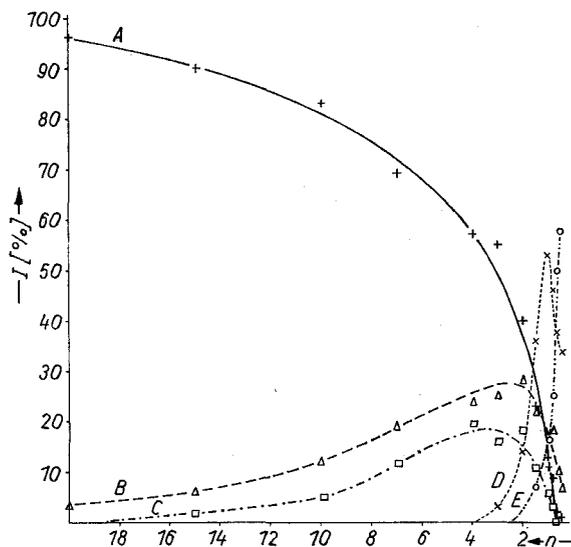
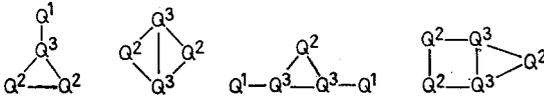


Abb.3 Relative Intensitätsänderungen (in %) der Signalgruppen für Monosilicat (A), Endgruppen (B), Mittelgruppen in Cyclotrisilicatstrukturen (C), Mittelgruppen (D) und Verzweigungsgruppen (E) in Abhängigkeit vom Na:Si-Verhältnis n

einer Vielzahl unterschiedlicher Endgruppensignale zusammensetzen. Dabei ist das intensivere und stärker verbreiterte Maximum bei tieferem Feld Endgruppen zuzuordnen, die an Q^3 oder Q^4 -Einheiten gebunden sind, das bei höherem Feld solchen, die Q^2 -Gruppen als Nachbarn haben. Für $Na_{0,5}Si$ nimmt die Gesamtintensität dieses Signals merklich ab, die Intensitätsverteilung innerhalb des Signals ändert sich noch mehr zugunsten des bei tieferem Feld liegenden Maximums. Daraus läßt sich eine Verringerung der Gesamtzahl an Endgruppen in den polymeren Silicatanionen ableiten, sowie die verstärkte Bildung von Strukturen höheren Verzweigungs- bzw. Vernetzungsgrades ($Q^1 - Q^3$ bzw. $Q^1 - Q^4$) auf Kosten linearer Teilstrukturen ($Q^1 - Q^2$, $Q^1 - Q^1$).

Die Signalgruppe C tritt zum ersten Mal in der $Na_{1,5}Si$ -Lösung mit einem schwachen Signal bei $\delta^* = 9,5$ ppm auf, das bis $Na_{1,5}Si$ deutlich an Intensität zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Ab Na_3Si wird in dieser Gruppe ein 2. Signal geringerer Intensität beobachtet, ab Na_2Si kommt ein drittes eng benachbart hinzu. Auch diese Signale nehmen mit weiter fallendem Na:Si-Verhältnis wieder ab und sind in $Na_{0,5}Si$ kaum noch nachweisbar. Eine zuverlässige Zuordnung dieser Signalgruppe ist problematisch, da sie aufgrund der großen Verschiebungsdifferenz zur Signalgruppe B von etwa 2 ppm sicher nicht von Q^1 -Endgruppen hervorgerufen werden kann, der für normale Mittelgruppen Q^2 typische Bereich D aber erst bei etwa 5–6 ppm höheren Werten beginnt. Aus Untersuchungen an Alkylsiloxanen [9, 10] ist jedoch bekannt, daß Signale von Mittelgruppen vom Typ $-Si(CH_3)_2O-$ im Cyclotrisiloxan gegenüber linearen Strukturen oder höheren Ringen um etwa 14 ppm nach tieferem Feld verschoben sind. Eine analoge Verschiebung von etwa 10 ppm wurde für Verzweigungsgruppen des Typs CH_3SiO- beobachtet [12]. Es liegt demnach nahe, auch für Mittelgruppen Q^2 in Cyclotrisilicatstrukturen eine entsprechende Verschiebung

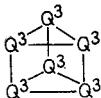
nach tieferem Feld anzunehmen, die hier etwa 6 ppm betragen sollte. Wir ordnen deshalb im Gegensatz zu früheren Annahmen [1, 3, 4] die Signalgruppe C Q²-Si-Atomen zu, die Teil von Cyclotrisilicatstrukturen sind. Das zuerst auftretende Signal bei δ* = 9,5 ppm dürfte dabei dem Cyclotrisilicatanion selbst angehören, die zwei bei kleinerem Na:Si-Verhältnis beobachteten Signale könnten durch Silicatanionen vom Typ



o. ä. hervorgerufen werden. Für das Auftreten derartiger Strukturen mit Q³-Gruppen im Dreiring spricht weiterhin ein zugleich mit dem 2. Signal des C-Bereiches in Na₃Si zu beobachtendes Signal bei δ* = 17,8 ppm, das im Vergleich zur normalen Q²-Verschiebung (s. u.) um etwa 2 ppm nach höherem Feld, gegenüber den Q³-Gruppen (s. u.) um etwa 6–7 ppm nach tieferem Feld verschoben ist und damit den Q³-Gruppen in Cyclotri-Strukturen entsprechen könnte. Die Stabilität derartiger Anionen mit Cyclotrisilicatstruktur nimmt offensichtlich mit fallendem Na:Si-Verhältnis ab, bei großem Na⁺-Überschuß zeigt dagegen das Cyclotrisilicatanion eine größere Bildungswahrscheinlichkeit als das lineare Trisilicat oder Tetrasilicat, die erst ab Na₃Si sicher nachgewiesen werden können (s. u.).

Die den übrigen Mittelgruppen Q² in Kettenstrukturen bzw. in Cyclosilicatanionen Q_n² mit n > 3 entsprechende Signalgruppe D wird erstmals in geringer Intensität bei einem Na:Si-Verhältnis von 3:1 mit 2 intensitätsschwachen Signalen bei δ* = 15,6 ppm bzw. 16,0 ppm beobachtet. Letzteres zeigt eine deutliche Verbreiterung, was auf das Vorliegen mehrerer Q²-Gruppen (Mittelgruppen in Tetra-, Penta- und höheren Kettenstrukturen) in geringer Konzentration hinweist. Das Signal bei δ* = 15,6 ppm ist dagegen scharf und könnte von der Mittelgruppe des Trisilicatanions herrühren. Mit weiter abnehmendem Na:Si-Verhältnis nehmen die Signale der Gruppe D im Bereich von 15–17 ppm an Intensität und Zahl schrittweise zu, was einer zunehmenden Konzentration und Anzahl unterschiedlicher Q²-Gruppen durch Kondensation zu höhermolekularen Ketten- und verzweigten Silicatanionen entspricht.

In gleicher Richtung beobachtet man eine relative Abnahme der D-Signale oberhalb 17 ppm, woraus auf eine Verringerung der Konzentration an Q³-Gruppen mit Cyclotrisilicatstruktur geschlossen werden kann. Das bei höchstem Feld liegende Signal dieser Gruppe (δ* = 18,7 ppm), das im Na_{1,5}Si und Na₁Si nachgewiesen wurde, ist wahrscheinlich dem Bicyclohexasilicat (Doppeldreiring) aus 6 Q³-Baugruppen zuzuordnen. In Übereinstimmung damit wurden in den gleichen



Lösungen papierchromatographisch etwa 10% hexamere Silicatanionen nachgewiesen, die u. a. Cyclohexa- oder Doppeldreiringstrukturen besitzen können. Unklar bleibt bisher die Bedeutung der deutlich nach tieferem Feld verschobenen intensitätsschwachen Signale in Na₁Si und Na_{0,85}Si bei δ* = 14,2 bzw. 14,5 ppm, u. U. sind sie Q²-Gruppen in Cyclotetrasilicatstrukturen zuzuschreiben, für die in Analogie zu den Organosiloxanen eine Verschiebung nach tieferem Feld zu erwarten ist [9, 10].

Mit dem Auftreten von wiederum zunächst sehr intensitätsschwachen Signalen im Verschiebungsbereich E zeigt sich ab Na_{1,5}Si die Bildung von zu Kettenverzweigungen führenden Q³-Gruppen an. Die hier zunächst bei kleinen δ*-Werten beobachteten Signale (δ* = 21,7 und 22,0 ppm) sind nach einer Intensitätszunahme bei Na_{1,0}Si und Abnahme bei Na_{0,85}Si bei geringeren Na:Si-Verhältnissen nicht mehr nachweisbar und sind u. U. Q³-Einheiten in Vierringstrukturen (z. B. Doppelpvierringe oder Tricycloheptasilicat) zuzuordnen. Die bei etwa δ* = 24–26 ppm

auftretenden Signale für die verschiedenartigen Verzweigungsgruppen mit unterschiedlicher Nachbarschaft nehmen dagegen in gleicher Richtung an Zahl und Intensität wiederum stark zu und bilden in der $\text{Na}_{0,5}\text{Si}$ -Lösung ein unstrukturiertes, breites Signal, das nun die höchste Intensität aller auftretenden Signalgruppen besitzt. Im Zusammenhang mit dem deutlich an Intensität abgenommenen Monosilicatsignal A sowie den Intensitätsabstufungen der verbreiterten End- und Mittelgruppensignale B und D zeigt sich, daß hier das Kondensationsgleichgewicht stark nach der Seite der polymeren Silicatanionen mit hohem Gehalt an Kettenverzweigungen verschoben ist.

Im Verschiebungsbereich F, der den Vernetzungsgruppen Q^4 entspricht, wird bei δ^* -Werten von etwa 35–50 ppm nur ein stark verbreitertes Signal beobachtet, das keine detaillierten Aussagen über die unterschiedliche strukturelle Umgebung der Q^4 -Si-Atome gestattet und im Einzelnen nicht zur Auswertung herangezogen werden kann, da es stark von dem durch das Glas des Probenröhrchens und des Spulenträgers im Spektrometermeßkopf hervorgerufene Signal überlagert wird. Auch der Einsatz von Teflonröhrchen, die für die stark alkalischen Lösungen verwendet wurden, um eine Änderung des Silicat-Gehalts der Lösungen durch aus Glas herausgelöstes SiO_2 zu vermeiden, schafft nur bedingt Abhilfe. Bei höherkonzentrierten Lösungen mit kleinem Na:Si-Verhältnis wurde mehrfach eine Aufspaltung des F-Signals in zwei breite Maxima bei δ^* etwa 38 und 50 ppm beobachtet. Anhand des ^{29}Si -NMR-Spektrums eines Glasstabes konnte der höhere Wert dem Glas, der tiefere den Q^4 -Einheiten der Silicatlösung zugeordnet werden. Erwartungsgemäß tritt das Signal bei δ^* etwa 38 ppm erst bei Na:Si-Verhältnissen unterhalb Na_2Si auf und nimmt mit fallender Na^+ -Konzentration an Intensität zu, wiederum ein Ausdruck der steigenden Beteiligung polymerer Silicatanionen am Kondensationsgleichgewicht.

2. Einfluß des Dissoziationsgleichgewichts auf die ^{29}Si -chemischen Verschiebungen

Neben der im vorstehenden Abschnitt diskutierten Änderung der Signalzahl und -lage wird in den ^{29}Si -NMR-Spektren der Silicatlösungen eine systematische Verschiebung spezifischer Signale oder Signalgruppen bei Änderung des Na:Si-Verhältnisses beobachtet. Diese, primär nicht durch Veränderungen im Silicatgrundgerüst hervorgerufenen Verschiebungseffekte, sind in der für Abb. 2 gewählten Darstellung durch die Wahl des Monosilicatsignals A als Bezugspunkt z.T. bereits eliminiert bzw. stark abgeschwächt (s. z.B. Signale B und C). Aus Abb. 4, in der die gemessenen δ -Werte (bezogen auf Tetramethylsilan) der Signale A, B und C für eine konstante Si-Konzentration von 0,3 m in Abhängigkeit vom Na:Si-Verhältnis aufgetragen sind, wird jedoch deutlich sichtbar, daß für alle 3 Signale mit steigendem Alkaligehalt eine Verschiebung nach tieferem Feld erfolgt. Ähnliche δ -Änderungen lassen sich auch für die Signalgruppen D und E der 1,84 m Silicatlösungen nachweisen (s. Abb. 2). Offensichtlich sind diese Verschiebungseffekte auf den bereits erwähnten Einfluß des Dissoziationsgleichgewichts der Silicatanionen nach Gl. (1) zurückzuführen, das mit steigendem Alkaligehalt und damit steigendem pH-Wert auf die Seite verstärkter Dissoziation verschoben wird. Da im ^{29}Si -NMR-Spektrum aufgrund des schnellen Protonenaustausches zwischen $-\text{SiOH}$ und SiO^- nur ein Signal an der Stelle des nach den Konzentrationen gewichteten Mittelwertes aus $\delta(\text{SiOH})$ und $\delta(\text{SiO}^-)$ beobachtet wird, läßt sich aus der festgestellten Verschiebung nach tieferem Feld bei zunehmender SiO^- -Konzentration folgern, daß Si-Atome in dissoziierten Spezies eine geringere Abschirmung erfahren, als solche mit undissoziierten OH-Gruppen.

Diese zunächst überraschende Feststellung läßt sich zwanglos anhand des von uns entwickelten Modells zur theoretischen Interpretation der ^{29}Si -chemischen Verschiebung erklären [13], das mit abnehmender positiver Ladung am ^{29}Si -Kern für Si-Atome mit 4 elektronegativen Liganden eine Zunahme des paramagnetischen Abschirmungsterms, d.h. Verschiebung nach tieferem Feld fordert. Somit läßt sich auch aus der beobachteten Richtung der Signalverschiebung die zunehmende Dissoziation der Silicatanionen bei steigendem Na:Si-Verhältnis be-

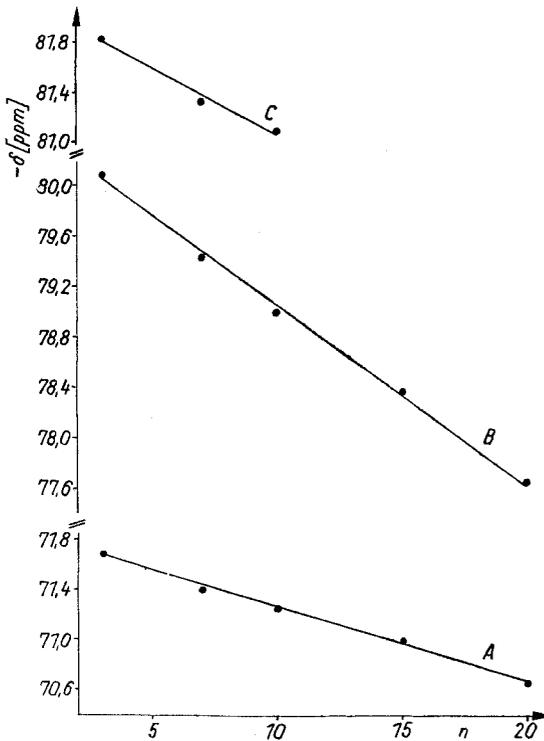


Abb. 4 Abhängigkeit der ^{29}Si -NMR-Verschiebungen δ für Monosilicat (A), Endgruppen (B) und Cyclotrisilicat-Mittelgruppen (C) vom Na:Si-Verhältnis n . (SiO_2 -Konzentration 0,3 m)

stätigen. Quantitative Angaben über den Dissoziationsgrad können aus den Meßwerten jedoch nicht abgeleitet werden, da die δ -Werte der reinen dissoziierten bzw. undissoziierten Spezies nicht bekannt sind. Aus den Kurven der Abb. 4 ist aber ersichtlich, daß der Dissoziationsgrad im erfaßten Bereich linear mit dem Na:Si-Verhältnis zunimmt. Der leicht unterschiedliche Anstieg der Kurven für Monosilicat (Signal A), Disilicat (Signal B) und Cyclotrisilicat (Signal C) kann entweder auf eine etwas unterschiedliche Änderung des Dissoziationsgrades für die betrachteten Anionen hinweisen, oder aber durch strukturabhängige Änderungen der Verschiebungsdifferenz zwischen dissoziierter und undissoziierter Form bedingt sein.

Zusammenfassende Schlußfolgerungen

1. In den ^{29}Si -NMR-Spektren von wäßrigen Natriumsilicatlösungen treten Signale in charakteristischen, nicht überlappenden Verschiebungsbereichen auf, die den am Aufbau der Silicatanionen beteiligten Struktureinheiten (Monosilicat, End-, Mittel-, Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen) in der in Tab. 2 angegebenen Weise zugeordnet werden können.

Tabelle 2 Bereiche der ^{29}Si -NMR-chemischen Verschiebung δ für verschiedene Struktureinheiten in Na-Silicatlösungen

Struktureinheit		δ -Bereich [ppm]
Monosilicat	Q ⁰	--70,0 bis --72,0
Endgruppen	Q ¹	--77,5 bis --80,7
Mittelgruppen in Cyclotrisilicat	Q _{Tri} ²	--80,0 bis --82,3
Mittelgruppen	Q ²	--88,0 bis --90,5
Verzweigungsgruppen	Q ³	--92,6 bis --98,2
Vernetzungsgruppen	Q ⁴	Breites Signal mit Maximum bei etwa --108 ppm

2. Anhand von Intensität und Signalzahl der einzelnen Bereiche läßt sich eine detaillierte Baugruppenanalyse der in den Lösungen vorliegenden Silicatanionen durchführen, die Rückschlüsse auf das Kondensationsgleichgewicht zwischen monomeren, oligomeren und polymeren Anionentypen gestattet.

3. Als Ergebnis der Untersuchung von 13 Natriumsilicatlösungen, bei denen das molare Na:Si-Verhältnis systematisch von 40:1 bis 0,5:1 variiert wurde, läßt sich feststellen, daß bei fallenden Na:Si-Werten zahlreiche unterschiedlich strukturierte Anionentypen gebildet werden und eine kontinuierliche Verschiebung des Kondensationsgleichgewichts auf die Seite höhermolekularer Silicat-anionen mit steigendem Gehalt an Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen erfolgt. Wie die aus den Signalintensitäten abgeleiteten Kurven für die Konzentrationsverteilung in Abb. 3 zeigen, nimmt mit sinkendem Na:Si-Verhältnis das bei Na_{40}Si zu nahezu 100% vorliegende Monosilicat (Kurve A) zugunsten der zur Bildung von polymeren Silicaten führenden End- (B), Mittel- (C, D) und Verzweigungsgruppen (E) ständig ab, ist aber auch für $\text{Na}_{0,5}\text{Si}$ noch in sehr geringer Menge (etwa 1%) nachweisbar. Die zunächst deutlich zunehmende Konzentration an End- und Mittelgruppen nimmt bei kleinen Na:Si-Werten wieder stark ab unter gleichzeitiger Bildung hoher Anteile von Verzweigungs- und (nicht im Diagramm aufgenommener) Vernetzungsgruppen⁴). Damit wird deutlich, daß in den unter-

⁴) Die ^{29}Si -NMR-spektroskopisch beobachteten Konzentrationsänderungen besonders der niedermolekularen Anionentypen stehen, soweit vergleichbar, in guter Übereinstimmung mit papierchromatographischen Ergebnissen. Ein quantitativer Vergleich der beiden Methoden wird unter Einbeziehung der Trimethylsilylierungsmethode in einer späteren Mitteilung diskutiert.

suchten Lösungen Silicatanionen von sehr unterschiedlichem Kondensationsgrad nebeneinander in einem Gleichgewicht vorliegen und mit abnehmendem Na:Si-Verhältnis ein kontinuierlicher Übergang vom Monosilicat über cyclische und lineare Formen bis hin zu hochverzweigten und vernetzten Silicatstrukturen ohne Bevorzugung bestimmter Anionentypen erfolgt.

Experimenteller Teil

Die Natriumsilicatlösungen wurden durch Zugabe der entsprechenden molaren Mengen gefällter Kieselsäure zu einer durch Lösen von Natrium in Wasser unter CO₂-Ausschluß hergestellten NaOH-Lösung und Schütteln der Mischung bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung erhalten. Die Lösungen wurden zur Abtrennung evtl. auftretender SiO₂-Flocken dekantiert und zur Einstellung des Kondensationsgleichgewichts vor der Messung etwa 2–3 Wochen bei Raumtemperatur unter CO₂-Ausschluß in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

Die ²⁹Si-NMR-Spektren wurden unter Anwendung der Fourier-Transform-Technik bei einer Meßfrequenz von 19,86 MHz an einem NMR-Spektrometer der Fa. Jeol/Tokio Typ PS-100/PFT-100 aufgenommen, zur Datenerfassung und -verarbeitung diente ein direkt mit dem Spektrometer gekoppelter Computer Typ NICOLET 1085. Zur Magnetfeldstabilisierung wurde das ¹⁹F-Signal von in einer Kapillare zugegebenem Hexafluorbenzol verwendet, als Standard diente Tetramethoxysilan Si(OCH₃)₄ ($\delta(\text{TMS}) = -79,14$ ppm), das in einer getrennten Probe jeweils vor und nach der Aufnahme des Spektrums der Silicatlösung vermessen wurde. Der für das Fourier-Spektrum verwendete Speicherumfang betrug 8 K, die Sweepweite i. a. 1500 Hz. Je nach Konzentration und Signalzahl wurden zwischen 1000 und 20000 scans bei typischen Pulsbreiten von 5 μs ($\hat{=}$ etwa 30°) und Pulsabständen von 5 s accumuliert. Wie orientierende Messungen ergaben, liegen die Relaxationszeiten T₁ der Silicat-Si-Atome etwa zwischen 0,5 und 5 s [14], so daß die Signalintensitäten unter den angewandten Meßbedingungen als relatives Konzentrationsmaß für die verschiedenen Baugruppen verwendet werden können.

Literatur

- [1] I. Mitteilung s. G. ENGELHARDT, H. JANCKE, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. Chem.* **14**, 109 (1974).
- [2] Vorbericht: *Z. anorg. allg. Chem.* **414**, 289 (1975).
- [3] H. C. MARSMANN, *Z. Naturforsch.* **29 b**, 495 (1974).
- [4] R. O. GOULD, B. M. LOWE u. N. A. MCGILP, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 720.
- [5] E. FREUND, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2238, 2244.
- [6] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969); D. HOEBBEL, Dissertation Humboldt-Universität, Berlin 1969.
- [7] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 265 (1965).
- [8] C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964).
- [9] G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÄGI, T. PEHK u. E. LIPPMAA, *J. Organomet. Chem.* **28**, 293 (1971).
- [10] G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, *J. Organomet. Chem.* **54**, 115 (1973).
- [11] R. K. HARRIS u. B. J. KIMBER, *J. Organomet. Chem.* **70**, 43 (1974).
- [12] H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAA, *Z. Chem.* **13**, 393 (1973).

- [13] G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE, E. LIPPMAN u. M. MÄGI, *Org. Magn. Res.* **5**, 561 (1973).
- [14] G. ENGELHARDT, *Z. Chem.*, im Druck.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1975.

Ansch. d. Verf.: Dr. habil. G. ENGELHARDT, Dr. D. ZEIGAN u. Dr. H. JANCKE, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Prof. Dr. W. WIEKER u. Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5