

Zum Anionenaufbau von Tetra-n-butylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen

D. HOEBBEL*, A. VARGHA, G. ENGELHARDT und K. ÚJSZÁSZY

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

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

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe der Trimethylsilylierung und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurde die Anionenverteilung in Tetra-n-butylammonium-(TBA-)Silicatlösungen mit molaren TBA/SiO₂-Verhältnissen zwischen 0,6 und 4 und SiO₂-Konzentrationen von 0,1 m–2,2 m untersucht. Im Unterschied zu konzentrierten Tetramethylammonium- und Tetraethylammoniumsilicatlösungen liegt in TBA-Silicatlösungen eine relativ gleichmäßige Verteilung aus monomeren, ketten- und ringförmigen sowie polymeren Anionen ohne Bevorzugung von Doppelring-silicatanionen vor. Kristalline TBA-Silicate mit molaren TBA/SiO₂-Verhältnissen von 0,78 bis etwa 1 enthalten vorwiegend Doppelfünfring-anionen Si₁₀O₂₅¹⁰⁻, während bei TBA/SiO₂-Verhältnissen größer 1,4 Doppeldreiring-anionen Si₆O₁₅⁶⁻ dominieren.

Ein neu hergestelltes TBA-Silicat mit niedrigem TBA/SiO₂-Verhältnis (0,23) wurde als ein 6 SiOH-Gruppen enthaltendes Doppelvieringsilicat identifiziert.

On the Anion Constitutions of Tetrabutylammonium Silicates and their Aqueous Solutions

Abstract. The anion distribution of tetra-n-butylammonium-(TBA)-silicate solutions with molar TBA/SiO₂ ratios between 0.6 and 4 and silica concentrations between 0.1 M and 2.2 M has been investigated by trimethylsilylation and ^{29}Si NMR techniques. In contrast to concentrated tetramethylammonium- and tetraethylammonium silicate solutions in TBA silicate solutions a preference of double ring silicate anions does not occur. In TBA silicate solutions a broad distribution of silicate anions consisting of monomeric, oligomeric chain and ring, as well as polymeric silicate anions has been observed. Crystalline TBA silicates with TBA/SiO₂ ratios of 0.78 to 1 contain mainly double five-ring silicate anions Si₁₀O₂₅¹⁰⁻ whereas for TBA/SiO₂ ratios higher than 1.4 the double three-ring anion Si₆O₁₅⁶⁻ predominates. A recently prepared TBA silicate with low TBA content (TBA/SiO₂ = 0.23) has been found to consist of double four-ring silicate anions with 6 SiOH groups per double four-ring.

Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses von Tetraalkylammonium-(TAA)-Kationen auf die Silicatanionenkonstitution wurde bereits über den Anionenbau kristalliner Tetramethylammonium-(TMA-) und Tetraethylammonium-(TEA-)silicate sowie ihrer wäßrigen Lösungen berichtet [1–5]. Erste Untersuchungen an Tetra-n-butylammonium-(TBA-)silicaten mit molaren TBA/SiO₂-Ver-

hältnissen $>0,5$ ergaben, daß bis dahin unbekannte Doppelfünfring-(DFR-) silicatanionen $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$ und hexamere Silicatanionen nicht näher bestimmter Konstitution am Aufbau der TBA-Silicate maßgeblich beteiligt sind [6].

Im Hinblick auf das Interesse, das TBA^+ -Kationen bei der Herstellung SiO_2 -reicher Molekularsieve finden, wurden weitergehende Untersuchungen zum Anionenbau von TBA-Silicaten und wäßrigen TBA-Silicatlösungen in Abhängigkeit vom TBA/ SiO_2 -Verhältnis und der SiO_2 -Konzentration durchgeführt. Zur Erlangung verallgemeinerungsfähiger Aussagen über den Bau von Tetraalkylammoniumsilicaten und ihren wäßrigen Lösungen werden die Ergebnisse der Konstitutionsanalysen mit dem Anionenbau entsprechender TMA- und TEA-Silicate sowie deren Lösungen verglichen.

Herstellung und Charakterisierung der TBA-Silicate und -Silicatlösungen

Die Herstellung der TBA-Silicatlösungen erfolgte durch Auflösen gefällter Kieselsäure in TBA-Hydroxidlösungen [6]. Die molaren TBA/ SiO_2 -Verhältnisse der untersuchten Lösungen lagen zwischen 0,6:1 und 4:1, die SiO_2 -Konzentration zwischen 0,1 m und 2,2 m. Die TBA-Silicate wurden durch Abkühlen der bei Raumtemperatur gesättigten Silicatlösungen auf $+5^\circ\text{C}$ erhalten. Die Konzentration der zu kristallisierenden TBA-Silicatlösungen wurde so eingestellt, daß nach der Kristallisation das Kristall/Mutterlaugen-Volumen etwa 1:3 betrug. Da der Schmelzpunkt der TBA-Silicate mit $20-25^\circ\text{C}$ sehr niedrig liegt, sind bei Raumtemperatur leicht übersättigte Lösungen herzustellen, die mit in die Untersuchungen einbezogen wurden.

Die molaren Zusammensetzungen der untersuchten TBA-Silicate und der Lösungen, aus denen diese Silicate durch Abkühlen erhalten wurden, sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Im Vergleich zu den Analysendaten früher synthetisierter TBA-Silicate [6] zeigen sich kleinere Unterschiede in den molaren TBA/ SiO_2 -Verhältnissen, die auf abweichende SiO_2 -Konzentrationen der zu kristallisierenden Lösungen bzw. ein unterschiedliches Kristall/Mutterlaugen-Verhältnis nach der Kristallisation zurückzuführen sind. Aus den Analysendaten der Tab. 1 ist in Übereinstimmung mit früheren Resultaten [6] zu entnehmen, daß aus TBA-Silicatlösungen stets Silicate mit größerem molarem TBA/ SiO_2 -Verhältnissen auskristallisieren, als in der ursprünglichen Lösung vorliegt. Diese Tendenz ist bei den Tetramethyl- und Tetraethylammoniumsilicaten nicht oder nur im untergeordneten Maße zu

Tabelle 1 Analysendaten gesättigter TBA-Silicatlösungen und ihrer Kristallisationsprodukte

Probenbezeichnung	Molare Zusammensetzung der TBA-Silicatlösungen vor der Kristallisation	Probenbezeichnung	Molares $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} : \text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis der Kristalle
L 1	0,8 m $\text{TBA}_{0,6}\text{Si}^{\text{a}}$	K 1	0,78 : 1 : 38
L 2	0,67 m $\text{TBA}_{0,8}\text{Si}$	K 2	0,95 : 1 : 47
L 3	0,61 m TBA_1Si	K 3	1,34 : 1 : 65
L 4	0,23 m TBA_2Si	K 4	4,18 : 1 : 191
L 5	0,14 m TBA_4Si	K 5	36 : 1 : 1555

^a) Die Abkürzung steht für eine an SiO_2 0,8 m Tetrabutylammoniumsilicatlösung mit einem molarem $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} : \text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,6 : 1

beobachten [2, 4, 5]. Desweiteren zeigen sich Unterschiede zwischen den TMA- bzw. TEA- und den TBA-Silicaten im molaren H_2O/TAA -Verhältnis, das bei den erstgenannten Silicaten etwa 7–9 beträgt und bei den TBA-Silicaten um 45 liegt.

Konstitutionsuntersuchungen

Die Untersuchung des Anionenaufbaus der TBA-Silicate und ihrer Lösungen erfolgte durch Trimethylsilylierung nach einer modifizierten Variante von TAMAS, SARKAR und ROY [7] in Verbindung mit gaschromatographischen und massenspektroskopischen Analysen der gebildeten Trimethylsilylkieselsäureester. Parallel dazu wurden an den wäßrigen TBA-Silicatlösungen ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die vor allem der Charakterisierung der höhermolekularen Silicatanionen und der Stützung der Aussagen der Trimethylsilylierungs(TMS-)-Methode dienen.

In Abb. 1 sind die Resultate der mit der TMS-Methode durchgeführten Anionenanalysen von TBA_2Si^1 -, TBA_1Si - und $TBA_{0,6}Si$ -Lösungen wiedergegeben. Neben Mono- (SiO_4^{4-}) -, Di- $(Si_2O_7^{6-})$ -, Tri- $(Si_3O_{10}^{8-})$ -, Tetra- $(Si_4O_{13}^{10-})$ -, Doppeldreiring- $(Si_6O_{15}^{6-})$ - und Doppelfünfring- $(Si_{10}O_{25}^{10-})$ -Silicatanionen sind in diesen Lösungen in Abhängigkeit von der SiO_2 -Konzentration auch die cyclischen Anionen $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$ I und II, $Si_5O_{15}^{10-}$, $Si_6O_{16}^{8-}$ sowie $Si_6O_{17}^{10-}$ I und II nachzuweisen, deren Konzentration jeweils nur maximal 3–4% beträgt. Die Summe der Konzentrationen der letztgenannten cyclischen Anionen, deren Konstitution aus Tab. 2 zu entnehmen ist, wird in Abb. 1

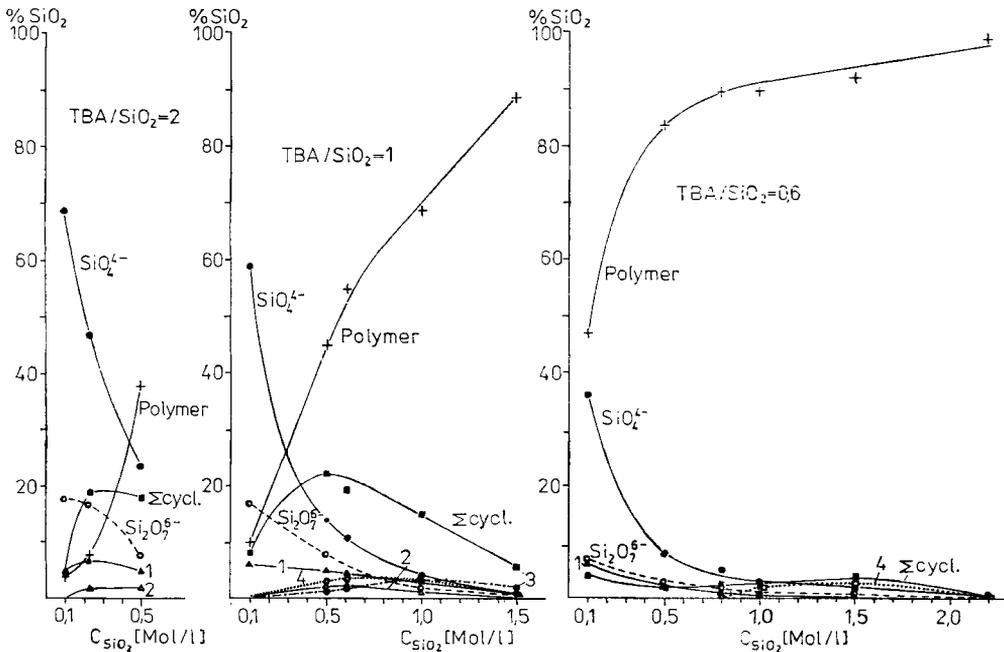


Abb. 1 Anionenverteilung in TBA-Silicatlösungen unterschiedlichen molaren TBA/SiO₂-Verhältnisses in Abhängigkeit von der SiO₂-Konzentration

1 $Si_3O_{10}^{8-}$, 2 $Si_4O_{13}^{10-}$, 3 $Si_6O_{15}^{6-}$, 4 $Si_{10}O_{25}^{10-}$, $\Sigma cycl.$ s. Text

¹⁾ Erläuterungen zur Abkürzung siehe Anmerkung in Tab. 1.

Tabelle 2 Konstitution oligomerer Silicatanionen in TBA-Silicatlösungen

Anionenformel	Konstitution	Anionenformel	Konstitution
SiO_4^{4-}	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array} \equiv \text{✦}$	$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$	
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$		$\text{Si}_6\text{O}_{16}^{8-}$	
$\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$		$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}\text{I}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{13}^{10-}$		$\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}\text{II}$	
$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$		$\text{Si}_7\text{O}_{19}^{10-b)}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}\text{I}$		$\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-b)}$	
$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}\text{II}$		$\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$	
$\text{Si}_5\text{O}_{15}^{10-a)}$		(?)	

a) Konstitution nicht bestimmt

b) in TMA-, TEA- und TPA-Silicatlösungen

durch die Kurve Σ_{cycl} wiedergegeben. Der als „Polymer“ bezeichnete Silicatanionenanteil wurde aus der Differenz der zur Silylierung eingesetzten SiO_2 -Menge und dem gaschromatographisch nachweisbaren SiO_2 -Gehalt bestimmt²⁾.

Die Ergebnisse der Konstitutionsanalyse kristalliner TBA-Silicate sind in Abb. 2 wiedergegeben. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung auch der Anionenaufbau derjenigen TBA-Silicatlösungen dargestellt, aus denen die Kristallisationsprodukte erhalten wurden. Im Kristallisationsprodukt K1, das sich durch Abkühlen einer 0,8 m $\text{TBA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösung bildet, dominieren Doppelfünfring-(DFR-)Silicatanionen, die bereits identifiziert und beschrieben wurden [6]. Neben den DFR-Anionen werden in geringeren Konzentrationen (2–7%) Mono-, Di-, Tri-, Cyclotetra-, verzweigte Cyclotri- und Doppeldreiring-Silicatanionen nachgewiesen. Relativ groß ist der gaschromatographisch nicht nachweisbare SiO_2 -Anteil von 68%, auf den in der Diskussion näher eingegangen wird. Die Kristalle K2 mit einem TBA/ SiO_2 -Verhältnis von 0,95 : 1 weisen einen den K1-Kristallen nahezu identischen Anionenaufbau

²⁾ Unter den derzeitigen experimentellen Bedingungen sind TMS-Kieselsäureester mit mehr als 16 TMS-Gruppen pro Molekül nicht mehr flüchtig genug, um nachgewiesen zu werden, und werden somit den Polymeren zugeordnet.

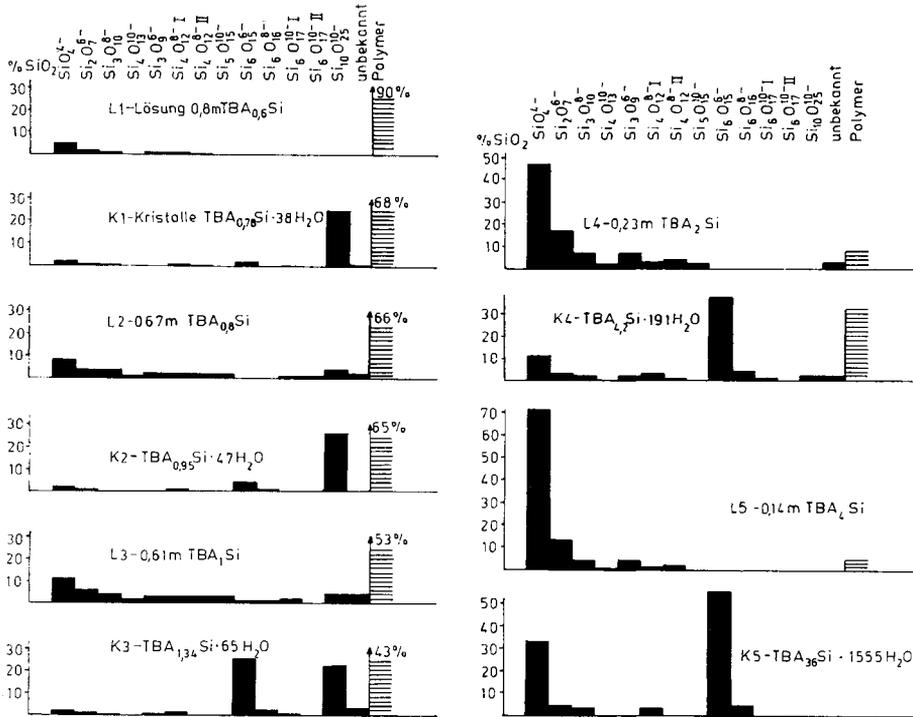


Abb. 2 Anionenaufbau gesättigter TBA_xSi -Lösungen ($x = 0,6 - 4$) und ihrer Kristallisationsprodukt

auf. Zu beachten ist jedoch der erhöhte Gehalt an Doppeldreiring-(Ddr-)Silicatanionen. Eine beträchtliche Vergrößerung des Anteils an Ddr-Silicatanionen erfolgt in den Kristallen K3, die aus einer TBA_1Si -Lösung erhalten wurden. Beide Doppelringanionen (Ddr- und Dfr-) liegen in nahezu gleichen Konzentrationen als Hauptkomponenten vor.

In den Kristallisationsprodukten K4 und K5 mit hohem TBA/SiO₂-Verhältnis sind Doppelfünfringanionen nur noch in geringen Konzentrationen bzw. nicht mehr nachzuweisen. Die Hauptkomponente dieser Kristalle besteht aus Doppeldreiring-silicatanionen, die identisch den in [6] als „hexamere Silicatanionen“ bezeichneten Anionenspezies sind.

Diskussion

1. TBA-Silicatlösungen

Wird der Anionenaufbau einer verdünnten 0,1 m TBA_1Si -Lösung mit dem entsprechend zusammengesetzter 0,1 m TMA_1Si - [4], TEA_1Si - [5] und Na_1Si -Lösungen [4] verglichen, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Aufbau dieser Lösungen (Tab. 3). Diese Übereinstimmung zwischen TAA- und Natriumsilicatlösungen wird auf die in verdünnten TAA-Silicatlösungen noch nicht wirksam werdende Wasser-Clathrat-Struktur zurückgeführt, so daß die Anionenverteilung in diesen Lösungen weniger durch die Kationen als vielmehr durch die etwa gleichen OH⁻- bzw. Silicat-Konzentrationen bestimmt wird [4].

Tabelle 3 Silicatanionenverteilung in 0,1 m Tetraalkylammonium- und Natriumsilicatlösungen (Molverhältnis Kation/SiO₂ = 1:1, Angaben in % SiO₂)

Anionentyp	0,1 m TMA ₁ Si	0,1 m TEA ₁ Si	0,1 m TBA ₁ Si	0,1 m Na ₁ Si
SiO ₄ ⁴⁻	58	56	59	48
Si ₂ O ₇ ⁶⁻	14	14	16	14
Si ₃ O ₁₀ ⁸⁻	4	7	6	7
Si ₄ O ₁₃ ¹⁰⁻	1	3	1	2
Si ₃ O ₉ ⁶⁻	3	3	4	3
Si ₄ O ₁₂ ⁸⁻ I	2	4	2	3
weitere identifizierte cyclische Anionen	2	2	2	6
polymere Anionen	16	11	10	17

Der Vergleich des Anionenaufbaus konzentrierter Tetraalkylammonium-silicatlösungen ist auf Grund des Vorliegens vom Kationentyp abhängiger — und damit unterschiedlicher — Wasser-Clathratstrukturen nicht ganz problemlos. In dieser Arbeit werden daher nur diejenigen konzentrierten TAA-Silicatlösungen miteinander verglichen, aus denen unter gleichen äußeren Bedingungen eine Kristallisation erfolgt. Die Anionenverteilung in derartigen Lösungen ist am Beispiel der TMA₁Si-, TEA₁Si- und TBA₁Si-Lösungen in Abb. 3 wiedergegeben. Während in einer gesättigten 1,6 m TMA₁Si-Lösung mit etwa 66% Doppelvierringsilicatanionen und in einer 2,4 m TEA₁Si-Lösung Doppeldreiringssilicatanionen (35%) dominieren, liegt in einer bezüglich des Kristallisationsverhaltens vergleichbaren 0,6 m TBA₁Si-Lösung eine Anionenverteilung vor, in der kein oligomeres Silicat-

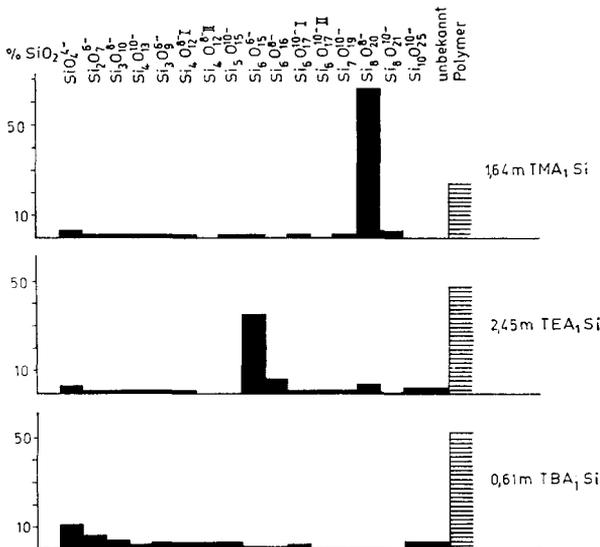


Abb. 3 Anionenaufbau konzentrierter (gesättigter) TMA₁Si, TEA₁Si- und TBA₁Si-Lösungen

anion (z. B. Doppelringe) vorherrscht. Auch in übersättigten 1,5 m TBA₁Si-Lösungen wurden keine Doppelringanionen in größeren Konzentrationen nachgewiesen. ²⁹Si-NMR-Messungen an einer auf 3°C abgekühlten übersättigten Lösung ergaben in Übereinstimmung mit Untersuchungen von HARRIS [8], daß auch bei tieferen Temperaturen keine wesentliche Erhöhung der Konzentration an Doppelringanionen erfolgt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungsergebnissen an gekühlten TMA- und TEA-Silicatlösungen, die eindeutig zeigten, daß mit abnehmender Temperatur der Lösungen eine starke Konzentrationszunahme an Doppelringanionen erfolgt [9]. Das abweichende Verhalten der TBA-Silicatlösungen weist darauf hin, daß in diesen Lösungen keine den TMA- und TEA-Silicatlösungen vergleichbaren Wasser-Clathratstrukturen gebildet werden, die eine bevorzugte Bildung und Stabilisierung von Doppelringen ermöglichen.

Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, werden mit der TMS-Methode zum Teil beträchtliche Polymergehalte in den TBA-Silicatlösungen bestimmt.

Erwartungsgemäß wurden in Lösungen mit niedrigem TBA/SiO₂-Verhältnis bzw. hoher SiO₂-Konzentration die größten Polymergehalte ermittelt. Da mit der TMS-Methode keine näheren Aussagen über den Aufbau der polymeren Silicatanionen zu erhalten sind, wurde zur Klärung dieser Frage die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie herangezogen. Prinzipiell sind mit der ²⁹Si-NMR alle 5 möglichen Struktureinheiten (SiO₄-Tetraeder im Monosilicat, in Endgruppen, Mittelgruppen, Verzweigungs- und Vernetzungsgruppen), aus denen sich Silicatanionen aufbauen können, nachzuweisen, so daß auch die polymeren Anionen mit erfaßt werden. Aus einem Vergleich der NMR-spektroskopisch ermittelten Baugruppenverteilung mit der aus den Ergebnissen der TMS-Methode zu berechnenden Baugruppenverteilung sollten somit Aussagen über die Baueinheiten der polymeren Silicatanionen möglich sein. In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Baugruppenanalysen beider Methoden wiedergegeben.

Tabelle 4 Ergebnisse der Silicat-Baugruppenanalyse an Tetrabutylammoniumsilicatlösungen mit Hilfe der ²⁹Si-NMR und Trimethylsilylierungsmethode (TMS) (in % SiO₂)

Silicatlösung	Q ⁰		Q ¹		Q ² _{Cy-3}		Q ²		Q ³		Polymer (TMS-Methode)
	NMR	TMS	NMR	TMS	NMR	TMS	NMR	TMS	NMR	TMS	
0,5 m TBA ₁ Si	13	14	22	12	14	6	40	13	10	4	45
0,67 m TBA _{0,8} Si	9	8	13	9	4	3	45	7	29	4	69
0,5 m TBA _{0,6} Si	12	8	9	5	2	1	23	2	53	0	84

Aus dem Vergleich der Baugruppenanalysen ist zu entnehmen, daß bei den Gehalten an Monosilicatanionen (Q⁰), an SiO₄-Tetraedern in Endgruppen (Q¹) und Mittelgruppen von Dreiringstrukturen (Q²_{Cy-3}) eine befriedigende Übereinstimmung erzielt wird.

Beträchtliche Unterschiede sind jedoch in den ermittelten Gehalten an SiO₄-Tetraedern in Mittel- (Q²) und Verzweigungs-(Q³)gruppen festzustellen. Q⁴-Vernetzungsgruppen wurden ²⁹Si-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen. Der mit

der ^{29}Si -NMR ermittelte höhere Gehalt an Q^2 - und Q^3 -Baueinheiten in TBA-Silicatlösungen ist zweifellos auf die mit der TMS-Methode nicht erfaßbaren polymeren Silicatanionen zurückzuführen, die sich somit hauptsächlich aus Mittel- und Verzweigungsgruppen aufbauen. Aus Tab. 4 ist weiterhin zu entnehmen, daß mit abnehmendem TBA/ SiO_2 -Verhältnis bzw. OH^- -Konzentration der Lösungen in zunehmendem Maße SiO_4 -Tetraeder in Verzweigungsgruppen (Q^3) am Aufbau der polymeren Silicatanionen beteiligt sind.

2. Kristalline TBA-Silicate

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, erfolgt mit zunehmendem TBA/ SiO_2 -Verhältnis der Kristallisationsprodukte eine allmähliche Änderung des Anionenaufbaus von Doppelfünfring- zu Doppeldreiringssilicatanionen. Aus der Anionenanalyse ist auf die Existenz zweier stabiler kristalliner Modifikationen zu schließen, von denen die eine (Dfr-) bei Molverhältnissen TBA/ SiO_2 von 0,78—1 vorherrscht, die zweite Modifikation (Ddr-) bevorzugt bei Molverhältnissen $>1,4$ gebildet wird. Da beide Doppelringstrukturen das gleiche Kation: SiO_2 -Verhältnis von 1:1 beanspruchen, besteht kein direkter Grund dafür, daß sich Doppeldreiringssilicate erst bei TBA/ SiO_2 -Molverhältnissen >1 bilden. Es ist daher anzunehmen, daß bei großen TBA-Konzentrationen ein neuer Wasser-Clathrat-Strukturtyp gebildet wird, der das Doppeldreiring-Anion besser stabilisieren kann als größere Doppelringe.

Neben den Doppelringssilicatanionen sind in den Kristallisationsprodukten stets weitere Anionentypen nachzuweisen, deren Konzentration jedoch — abgesehen von den Monosilicatanionen — relativ gering ist (Abb. 2). Da diese Anionentypen in Konzentrationen bis zu maximal 70% Bestandteil der Lösungen sind, aus denen die TBA-Silicate kristallisieren, wird angenommen, daß ein Teil der Mutterlauge während des Kristallisationsprozesses in die Wasser-Clathratstruktur der TBA-Silicate eingeschlossen wird und somit diese Anionentypen durch die Analyse mit erfaßt werden.

Ein Vergleich des Silicatanionenaufbaus der TBA-Silicatlösungen L1 bis L6 mit dem der entsprechenden Kristallisationsprodukte zeigt, daß diejenigen Anionentypen, die in den kristallinen TBA-Silicaten als Hauptkomponenten vorliegen (Ddr-, Dfr-Anionen), in den Lösungen nicht (L1, L4, L5) oder nur in geringeren Konzentrationen (L2, L3) nachzuweisen sind. Damit unterscheidet sich das TBA-System deutlich von dem der TMA- und TEA-Silicate. In den beiden letztgenannten Systemen ist im allgemeinen der dominierende Silicatanionentyp des Kristallisationsproduktes identisch dem in Lösungen am häufigsten auftretenden Anion.

Offensichtlich kommt es bei den TBA-Silicaten erst während des Kristallisationsprozesses zur Ausbildung einer für die Bildung und Stabilisierung von Doppelringssilicatanionen geeigneten Wasser-Clathratstruktur.

Während alle bisher beschriebenen TBA-Silicate durch Abkühlen konzentrierter Lösungen auf $+5^\circ\text{C}$ erhalten wurden, bildeten sich aus übersättigten 1,6 m $\text{TBA}_{0,6}\text{Si}$ -Lösungen nach monatelangem Stehen bei Raumtemperatur Kristalle mit einem ungewöhnlich niedrigen molaren TBA/ SiO_2 -Verhältnis von

0,23:1. Mit der Trimethylsilylierungsmethode und der hochauflösenden Festkörper ^{29}Si -NMR wurde nachgewiesen, daß sich dieses TBA-Silicat zu nahezu 100% aus Doppelvierringsilicatanionen aufbaut. Unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der Kristalle muß demnach das Doppelvierringsilicatanion die ungewöhnlich hohe Zahl von 6 Si—OH-Gruppen enthalten.

Kürzlich wurde von GERKE, GIES und LIEBAU [10] aus TBA-Hydroxidlösungen und $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ein TBA-Silicat der Zusammensetzung $0,5[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{O} \cdot 7,14\text{SiO}_2 \cdot 8,83\text{H}_2\text{O}$ hergestellt und kristalchemisch untersucht. Durch einen Vergleich der in [10] mitgeteilten Röntgeninterferenzen dieses Silicates mit den Interferenzen des in der vorliegenden Arbeit hergestellten TBA-Silicats wurde festgestellt, daß es sich bei beiden Silicaten um identische Verbindungen handelt. Das etwas höhere TBA-SiO₂-Verhältnis des selbst hergestellten Silicats ist möglicherweise auf das relativ hohe TBA/SiO₂-Verhältnis von 0,6 : 1 der zur Kristallisation verwendeten Lösung zurückzuführen.

Auffallend ist das für TBA-Silicate sehr niedrige $\text{H}_2\text{O}/\text{TBA}$ -Verhältnis von etwa 8:1, das etwa mit dem der TMA- und TEA-Silicate zu vergleichen ist. Offensichtlich wird in dem neuen TBA-armen Silicat ein den TMA- und TEA-Silicaten vergleichbarer Wasser-Clathratstrukturtyp gebildet. Diese Aussage wird durch die nachgewiesene Doppelvierringkonstitution des TBA-Silicats noch bekräftigt, da dieser Anionentyp charakteristisch für TMA- und TEA-Silicate mit TAA/SiO₂-Verhältnissen <1 ist. Somit sind am Bau kristalliner TBA-Silicate in Abhängigkeit vom TBA/SiO₂-Verhältnis bzw. dem Typ der Wasser-Clathratstruktur die drei verschiedenen Doppelringsilicatanionen $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$, $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ und $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}^{10-}$ maßgeblich beteiligt.

Experimentelles

Die Herstellung der TBA-Silicatlösungen erfolgte bei Raumtemperatur durch Auflösen gefällter Kieselsäure (Fa. Reachim) in 40%iger TBA-Hydroxidlösung (Fa. Fluka) und Einengen der erhaltenen Lösungen im Vakuum über CaCl_2 bis zur erforderlichen SiO₂-Konzentration.

Die Silylierungen der Lösungen und Kristallisationsprodukte erfolgten nach dem Verfahren von TAMAS, SARKAR und ROY [7], jedoch ohne Nachbehandlung der Silylierungsprodukte mit Amberlyst 15. Die Silylierung der niedrigschmelzenden TBA-Silicate erfolgte in einer auf $+10^\circ\text{C}$ temperierten Silylierungslösung unter starkem Rühren.

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Hewlett-Packard-Gerät (Modell 5830/A) mit Flammenionisationsdetektor und Spezialeinspritzblock für die Kapillargaschromatographie (Modell 18740/A) durchgeführt. Einzelheiten der Silylierung und Gaschromatographie sind in [5] wiedergegeben.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem AEI MS-902 Gerät bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV durchgeführt. Die Temperatur der Ionenquelle betrug 180°C .

Die ^{29}Si -NMR-Spektren der TBA-Silicatlösungen wurden mit einem Spektrometer vom Typ Jeol PS-100/PFT-100 unter Anwendung der direkten FT-Technik bei 19,87 MHz aufgenommen. Experimentelle Einzelheiten sind aus [5] zu entnehmen.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. W. WIEKER für die Unterstützung dieser Arbeit und Frau M. NEMES, Frau U. BÖTTCHER sowie Herrn Dipl.-Chem. R. EBERT für die sorgfältige Durchführung analytischer Arbeiten.

Literatur

- [1] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).
- [2] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 267 (1974).
- [3] JU. I. SMOLIN, JU. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Kristallografiya* **24**, 38 (1979).
- [4] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT u. A. VARGHA, *Z. anorg. allg. Chem.* **494**, 31 (1982).
- [5] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, R. EBERT, E. LIPPMAA u. M. ALLA, *Z. anorg. allg. Chem.* **465**, 15 (1980).
- [6] D. HOEBBEL, W. WIEKER, P. FRANKE u. A. OTTO, *Z. anorg. allg. Chem.* **418**, 35 (1975).
- [7] F. D. TAMÁS, A. K. SARKAR u. D. M. ROY, *Hung. J. Ind. Chem. (Veszprém)* **5**, 115 (1977).
- [8] R. K. HARRIS u. C. T. G. KNIGHT, *J. Mol. Struct.* **78**, 273 (1982).
- [9] G. ENGELHARDT u. D. HOEBBEL, *Z. Chem.* **23**, 33 (1983).
- [10] H. GERKE, H. GIES u. F. LIEBAU, *ACS Symp. Ser.* **1982**, 194 (Soluble Silicates), p. 305.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1983.

Anshr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL, Zentralinst. f. Anorg. Chemie der AdW der DDR;
Dr. habil. G. ENGELHARDT, Zentralinst. f. Physikal. Chemie d. 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;
Dipl.-Chem. K. ÚJSZÁSZY, Zentralinst. f. Chemie der Ungar. Akademie d. Wiss.,
H-1025 Budapest (Ungar. VR), Pusztaszeri ut.