

²⁹Si-Kernresonanzuntersuchungen an wäßrigen Silicatlösungen

²⁹Si NMR Studies on Silicate Solutions in Water

H. C. MARSMANN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

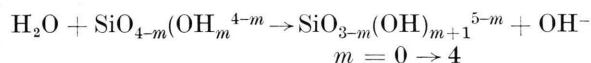
(Z. Naturforsch. **29b**, 495–499 [1974]; eingegangen am 5. März/30. April 1974)

²⁹Si NMR studies, Silicate solutions

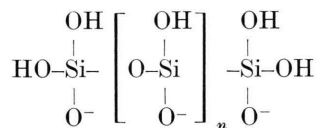
²⁹Si NMR measurements show that in waterglass solutions the silicon exists mainly in the form of tetrafunctional branching groups (–107.2 ppm), trifunctional branching groups (–94.6 ppm), middle groups (–86.6 ppm) and end groups at –77.4 ppm. The ortho-silicate anion resonance was found between –68.7 and –72.3 ppm. The variation is probably due to different degrees of ionization.

Während die Struktur der kristallisierten Silicate durch die Röntgenstrukturanalyse weitgehend aufgeklärt sind, ist die Kenntnis über die in wäßriger Lösung existierenden Silicate weniger weit vorangekommen.

Wäßrige Silicatlösungen haben als Wassergläser eine große technische Bedeutung. Sie sind als Zwischenstufen zu den mineralischen Silicaten auch von theoretischem Interesse. Eine gewisse Kontroverse entstand über die Existenz protonierter Formen des monomeren Silicatanions SiO₄⁴⁻. So beruht die Interpretation von Titrationskurven^{1–3} für die Berechnung der Dissoziationskonstanten für eine Gleichung des Typs:



in erster Linie auf monomeren Silicatespecies. Andererseits weisen Untersuchungen mit Ultrazentrifugen⁴ und Molekulargewichtsmessungen in Glaubersalz⁵ selbst in verdünnter Lösung auf das Vorliegen von Polymeren hin. In etwa 1 M stark sauren Lithiumsilicatlösungen wurden durch Papierchromatographie neben Mono- und Disilicaten auch Ringe aus 3, 4 und 6 Mittelgruppen gefunden⁶. THILO und KRÜGER⁵ nahmen dabei an, daß in Natriumsilicatlösungen bei höherer Konzentration an Silicat bei einem Na:Si-Verhältnis von 1:1 lineare Ketten des Typs:



vorliegen, während es sich bei einem Na:Si-Verhältnis zwischen 4:1 und 1:1 um Gemische aus dem Monomeren und dem Dimeren handeln soll. Bei einem Na:Si-Verhältnis unterhalb von 1:1 wird die Bildung von trifunktionellen Verzweigungsgruppen vorgeschlagen. Da die Messungen des Molekulargewichts mit Ultrazentrifugen und in der Salzsäure nur sehr indirekte Schlüsse auf die Art der vorliegenden Polymere geben kann, wurde nach einer neuen Methode gesucht. Bei den verwandten Polyphosphaten ist die Methode der ³¹P-Resonanz mit großem Erfolg zur Untersuchung der gebildeten Polymeren verwandt worden⁶. So lag es nahe zu prüfen, ob auch die ²⁹Si-Kernresonanz Einblick in die Struktur der Silicate möglich macht. Besonders deshalb, da die ²⁹Si-Kernresonanz gute Ergebnisse bei der Analyse von Organopolysiloxanen gezeigt hat^{7,8,10,11}.

²⁹Si-Kernresonanzmessungen

Wegen der etwas geringen Intensität der Effekte – das ²⁹Si-Isotop kommt in der Natur nur zu 4,7% vor –, mußte auf die Messung von verdünnten Lösungen verzichtet werden. Daher wurde die Untersuchung auf wäßrige Natrium-, Kalium- und Tetraäthylammoniumsilicatlösungen mit einem SiO₂-Gehalt zwischen 20 und 40 Gew.-% beschränkt, wie sie in handelsüblichen Wassergläsern vorliegen.

Tab. I. Zusammensetzung der untersuchten Natrium-silicatlösungen.

Mischung Nr.	SiO_2 [%]	Na_2O [%]	H_2O [%]	Na : Si
Na I	~40,0	0,82	~59,2	0,02
II	22,3	5,7	72,0	0,50
III	27,2	8,1	64,7	0,57
IV	12,1	33,2	54,7	0,71
V	18,1	36,5	45,4	0,96
VI	22,3	9,4	68,3	0,80
VII	22,3	16,9	60,8	1,45
VIII	22,3	18,8	58,9	1,61
IX	27,2	28,6	44,2	2,04
X	22,3	26,4	51,3	2,24
XI	22,3	28,3	49,4	2,39
XII	22,3	40,7	37,0	3,92
XIII	22,3	46,3	31,4	3,92

Das Molverhältnis von Base zu Silicium bewegte sich in den Grenzen von 4:1 bis 0,02:1. Die Zusammensetzungen der untersuchten Natriumsilicatlösungen sind in Tab. I zusammengefaßt. Zwei Kaliumwassergläser mit einem K:Si-Verhältnis von 0,61 und 0,5 wurden ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen, sowie eine Reihe von Tetraäthylammoniumsilicaten mit einem Silicium-Base-Verhältnis von 3:1 bis herab zu 10:1. Die natriumreichen Ansätze wurden durch Zugabe von festem Natriumhydroxid zu Wasserglaslösungen erhalten.

Zuordnung der ^{29}Si -Spektren

Die ^{29}Si -Kernresonanzspektren wäßriger Silicatlösungen sind in erster Linie vom Molverhältnis

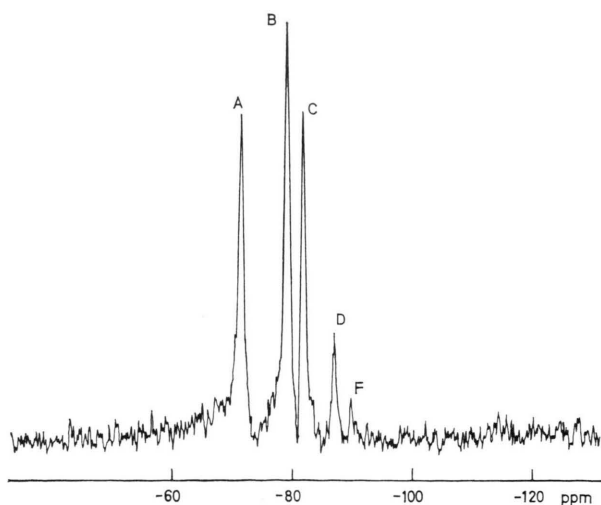


Abb. 1. ^{29}Si -Kernresonanzspektren einer Natrium-silicatlösung mit einem Verhältnis von Natrium zu Silicat wie 1:2, 3. Für die Bezeichnung der Resonanzlinien siehe Text.

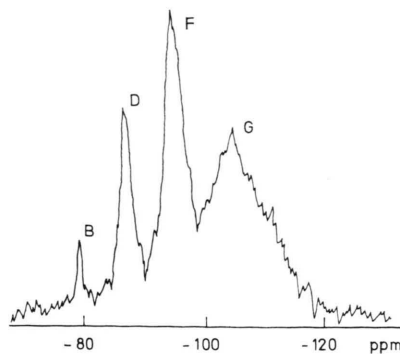


Abb. 2. ^{29}Si -Kernresonanzspektrum einer Natrium-silicatlösung mit einem Verhältnis von Natrium zu Silicium von 1:0,5.

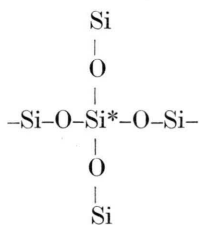
Silicium zu Base abhängig und weniger von der Art des Kations, so daß eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse für die Natriumsilicate auch die beiden anderen Silicate einschließt. Typische ^{29}Si -Kernresonanzspektren sind für eine alkalireiche Mischung in Abb. 1 und für eine alkaliarme Zusammensetzung in Abb. 2 gezeigt. Über den Bereich des Verhältnisses von Na:Si = 4,0:1 bis 0,02:1 wurden insgesamt sieben ^{29}Si -Resonanzstellen gefunden: „A“ bei 72,1, „B“ bei 77,4, „C“ bei 80,5, „D“ bei 86,6, „E“ bei 88,0, „F“ bei 94,6 und „G“ bei 107,2 ppm feldaufwärts zu $\delta^{29}\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 0$, wobei die Bezeichnung der Signale die gleiche ist wie in den Abbn. 1 und 2. Die Intensitäten der Linien bei verschiedenen Na:Si-Verhältnissen sind in Tab. II zusammengefaßt. In den natriumreichen Lösungen mit Na:Si = 3,9:1 und 3,4:1 ist das Signal „A“ das weitaus intensivste. Es dürfte damit zweifellos dem Monosilicat-Ion zuzuordnen sein. Eine frisch bereitete wäßrige Lösung von Natriummonosilicat zeigte ein Signal im gleichen Bereich. Es ist interessant zu beobachten, daß in frisch, durch Zufügen von festem Natriumhydroxid zu der Wasserglaslösung Na V dargestellten Silicatlösungen die Lage dieses Signals zwischen -68,7 ppm, bei der alkalireichsten Mischung Na XIII und -72,3 ppm, bei der alkaliärmsten Mischung Na VI schwankt. Diese Variation wird auf den unterschiedlichen durchschnittlichen Ionisationsgrad des Monosilicat-anions zurückzuführen sein. In gealterten Lösungen ist dieser Peak nur bei -72,1 ppm zu finden. Die alkaliärmeren Mischungen Na I bis Na V weisen vier ^{29}Si -Resonanzstellen unterschiedlicher Intensität auf: „B“, „D“, „F“ und „G“. Davon ist „G“

Tab. II. Flächenverteilung unter den ^{29}Si -Resonanzlinien von äquilibrierten wäßrigen Silicatlösungen in Prozent des gesamten Siliciumgehalts.

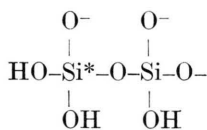
Mischung Nr.	Ortho (Peak A)*	End ₁ (Peak B)	End ₂ (Peak C)	Mittel ₁ (Peak D)	Mittel ₂ (Peak E)	Trifunktionelle Verzw. (Peak F)	Tetrafunktionelle Verzw. (Peak G)
Na I	—	—	—	—	—	—	100
II	—	3	—	13	—	28	56
III	—	6	—	21	—	38	35
IV	—	9	—	42	—	44	5
V	—	14	—	53	—	32	—
VI	3	13	4	46	—	34	—
VII	5	38	6	39	—	12	—
VIII	11	37	10	26	5	10	—
IX	28	40	18	12	2	—	—
X	36	35	21	9	—	—	—
XI	44	34	21	—	—	—	—
XII	64	27	8	—	—	—	—
XIII	64	24	12	—	—	—	—

* Bezeichnungen der Resonanzstellen wie in Abbn. 1 und 2.

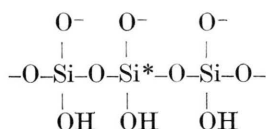
bei 107,2 ppm mit Sicherheit die vierfache Verzweigungsstelle:



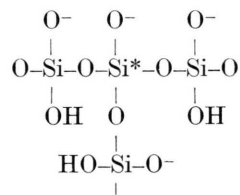
In extrem alkaliarmen Mischungen mit Molverhältnissen von Base zu Si unterhalb 1:10 wurde nur noch diese Resonanzstelle gefunden. Außerdem ergab eine Messung an $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_4\text{Si}$ eine Resonanz des zentralen Siliciums bei -105,2 ppm⁷. Bei den Resonanzen „B“ (-77,4 ppm), „D“ (-86,6 ppm) und „F“ (94,6 ppm) kann man aus der Abhängigkeit der Intensitäten (siehe Tab. II) vom Na:Si-Verhältnis schließen, daß „B“ einer Endgruppe



„D“ einer Mittelgruppe



und „F“ einer dreifachen Verzweigungsgruppe



zuzuordnen ist. Diese Zuordnung wird durch ^{29}Si -Kernresonanzen an gesättigten wäßrigen Lösungen von Benzyltrimethylammoniumcyclooctasilicat, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$, bestätigt, das ein scharfes Signal bei -95,9 ppm ergab. Cyclooctasilicat besteht aus zwei übereinander liegenden Ringen aus je vier trifunktionellen Verzweigungsgruppen. Kaliumtetracyclosilicat, das für Mittelgruppen typische Signale geben sollte, zeigte eine Resonanzstelle bei -83,4 ppm und zwei weitere schwache von Zersetzungsprodukten herrührende Resonanzen bei -91,5 und -75,2 ppm.

Problematischer ist die Herkunft der Signale „C“ und „E“ zu erklären. Diese treten nur in den alkalireichen Mischungen Na VI bis XIII auf. Die Tatsache, daß „B“ und „C“ immer gemeinsam auftreten und daß „C“ immer kleiner als „B“ ist, läßt vermuten, daß „C“ von einer Mittelgruppe zwischen zwei Endgruppen stammt. Man kann aber nicht ausschließen, daß „C“ von einer kleineren Ringverbindung abzuleiten ist, die bei hoher Alkalikonzentration noch beständig ist. Das Signal „E“ ist nur bei Lösungen mit einem Na:Si-Verhältnis zwischen 2,04:1, bis 1,45:1 in geringer Konzentration beobachtet worden. Mögliche Zuordnungen wären zu einer Ringverbindung oder

wahrscheinlich zu einer dreifachen Verzweigungsgruppe, die direkt an Endgruppen gebunden ist.

Auswertung der Signalflächen

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Zuordnung der ²⁹Si-Resonanz-Signale zu Bausteinen der Polymeren, die in den wäßrigen Silicatlösungen vorliegen, beruht darauf, daß eine Materialbilanz nicht zur Überprüfung der Zuordnung herangezogen werden kann, da nicht genau bekannt ist, wie viele O-Gruppen hydrolytisch durch OH-Gruppen ersetzt werden. Wenn man als Anhaltspunkt die Mengen an „freier Natronlauge“ annimmt, die THILO und KRÜGER bei EMK-Messungen in Abhängigkeit von Na:Si-Verhältnissen gefunden haben⁵, so ergibt sich, daß eine monomere Silicatgruppe zweifach und End-, Mittel- und dreifache Verzweigungsgruppen einfach ionisiert sind. Mit

diesen Voraussetzungen erhält man für die alkaliarmen Silicatlösungen II bis IV eine ungefähre Übereinstimmung zwischen berechneter und analytischer Zusammensetzung der Polymeren.

Die elektrische Ladung der Polymeren hat die interessante Konsequenz, daß die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Molekülen relativ langsam ist. Während sofort nach der Zugabe genügender Mengen festen Natriumhydroxids zu einer hochpolymeren Silicatlösung monomeres Silicat und das Signal „C“ auftreten, muß man 100 Stunden auf 100 °C erhitzen, ehe keine weiteren Veränderungen in den jeweiligen Intensitäten der ²⁹Si-Resonanzen feststellbar sind.

Aus den Werten der Tab. II lassen sich die folgenden Gleichgewichtskonstanten zwischen den Strukturelementen der Polymeren berechnen.

$$K_1 = \frac{[\text{Orthogruppe}] \cdot [\text{Mittelgruppe}]}{[\text{Endgruppe}]^2} = 0,19 \pm 0,07$$

$$K_2 = \frac{[\text{Endgruppe}] \cdot [\text{Trifunktionelle Verzweigung}]}{[\text{Mittelgruppe}]^2} = 0,39 \pm 0,05$$

$$K_3 = \frac{[\text{Mittel}] \cdot [\text{Tetrafunktionelle Verzweigung}]}{[\text{Trifunktionelle Verzweigung}]^2} = 0,6 \pm 0,2$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß die Flächen unter den Resonanzlinien der Konzeption an Silicium in den einzelnen Baugruppen proportional sind.

Schlußfolgerungen

Mit dem Auftreten von dreifachen Verzweigungsstellen bei einem Na:Si-Verhältnis von 1:1, läßt sich der Thilosche Strukturvorschlag linearer Polymerer in diesem Bereich nicht bestätigen. Man kann im Gegenteil feststellen, daß die Polysilicate eine ausgeprägte Neigung zur Ausbildung von drei- und vierfunktionellen Verzweigungsstellen zeigen. In Lösungen mit einem Si:Base-Verhältnis von kleiner als 0,5 sind mit der ²⁹Si-Kernresonanz nur noch Verzweigungsgruppen nachzuweisen. Es scheint einen lückenlosen Übergang vom monomeren Orthosilikat bis zu den kolloidalen SiO₂-Suspensionen zu geben, denn in den extrem basenarmen Lösungen mit einem Si-Base-Verhältnis unterhalb 0,1 sind nur noch die quartären Verzweigungsgruppen nachweisbar.

Experimentelles

Bei den Natriumsilicatlösungen I bis V handelt es sich um kommerziell erhältliche Wasserglaslösungen. Die anderen Mischungen wurden durch Zufügen von festem Natriumhydroxid zu den Wasserglaslösungen III und IV hergestellt. Die ²⁹Si-Kernresonanzmessungen erfolgen mit einem Bruker-Gerät HFX 60 bei einer Meßfrequenz für ²⁹Si von 11,91 MHz. Spulenkörper und Röhrchen bestanden aus Teflon. Es wurde nach dem Fourier-Transform-Verfahren gearbeitet. Dabei wurde mit externem Lock auf ¹⁹F in C₆F₆ stabilisiert. Wegen der Breite der Signale und des externen Standards wird die Genauigkeit der chemischen Verschiebungen zu etwa ± 1,5 ppm geschätzt, obwohl die Reproduzierbarkeit der Signale wesentlich darunter liegt.

Herrn Dr. WORMS von der Firma Henkel und Co. danke ich für die Überlassung von Silicatproben und anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Dr. A. HAAS bin ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹ G. LAGERSTRÖM, Acta chem. scand. **13**, 722 [1959].

² N. INGRI, Acta chem. scand. **13**, 758 [1959].

³ H. BILINSKI u. N. INGRI, Acta chem. scand. **21**, 2503 [1967].

⁴ L. AVESTON, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4444–8.

⁵ E. THILO u. G. KRÜGER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **61**, 24 [1957].

⁶ V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD, and

- J. R. VAN WAZER, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 5, ^{31}P -Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Pub. New York 1962.
- ⁷ G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MÄGI, T. PEHK u. E. LIPPMAN, J. Organomet. Chem. **28**, 293 [1971].
- ⁸ H. C. MARSMANN u. H. G. HORN, Makromolekulare Chem. **162**, 255 [1972].
- ⁹ W. WIEKER u. D. HOEBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 939 [1969].
- ¹⁰ G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAN, J. Organomet. Chem. **54**, 115 [1973].
- ¹¹ H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MÄGI u. E. LIPPMAN, Z. Chem. **13**, 392 [1973].