

Über Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure

Von D. HOEBBEL und W. WIEKER

Mit 6 Abbildungen

Professor Erich Thilo zum 75. Geburtstag am 27. August 1973 gewidmet

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe chemischer, kinetischer und chromatographischer Methoden wird gezeigt, daß die Monokieselsäure in 0,084; 0,4 und 0,97 m salzsaurer wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Zeit über die Di-, Cyclotri-, Cyclotetra- und Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringkieselsäure zu zwei- bis dreidimensionalen hochmolekularen Kieselsäuren kondensiert, die nicht die Konstitution von Doppelketten- oder Phyllokieselsäuren haben.

On Condensation Reactions of the Monomeric Silicic Acid

Abstract. The condensation of monomeric silicic acid in 0.084, 0.4 and 0.97 M aqueous HCl containing solution is investigated by means of chemical, kinetical, and chromatographic methods. The condensation, in dependence on the time, proceeds via the di-, cyclotri-, cyclotetra- and cyclohexa- or double-threering-silicic acid as intermediates, leading to two- and threedimensional highmolecular silicic acids which are not of the known types as double chain- or phyllosilicate structures.

Einleitung

Obwohl eine Vielzahl von Arbeiten^{1–15)} über Kieselsäurelösungen veröffentlicht wurden, ist bisher nur wenig über die in ihnen vorliegenden Kie-

¹⁾ F. MYLIUS u. E. GROSCHEFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 116 (1906).

²⁾ R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. K. LOBINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2462 (1925); **61**, 2280 (1928); **62**, 2057 (1929).

³⁾ H. BRINTZINGER u. B. TROEMER, Z. anorg. allg. Chem. **181**, 237 (1929); H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 44 (1931).

⁴⁾ P. C. CARMAN, Trans. Faraday Soc. **36**, 964 (1940).

⁵⁾ W. A. WEYL u. E. A. HAUSER, Kolloid. Z. **124**, 72 (1951).

⁶⁾ R. SCHWARZ u. K. G. KNAUFF, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 176 (1954).

⁷⁾ J. ALEXANDER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2094 (1954).

⁸⁾ R. K. ILER, The Colloid Chemistry of Silicates, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955.

^{9–15)} s. S. 149.

selsäuretypen und ihre Reaktionen bekannt. Das hat seine Ursache in der großen Reaktionsfähigkeit und der Vielfalt der Erscheinungsformen der Kieselsäuren in Lösungen und dem Fehlen von aussagekräftigen Untersuchungsmethoden.

Als Methoden wurden kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, Viskositäts-, Dichte-, Dialyse- und Lichtstreuungsmessungen angewendet, die jedoch nur summarisch den Zustand der Kieselsäuren in den Lösungen zu beschreiben gestatten und zum Teil auch zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen führen.

Es erschien daher erforderlich, mit den in den letzten Jahren neu entwickelten Untersuchungsmethoden, der Molybdatmethode¹⁶⁾, der Silylierungsmethode¹⁷⁾¹⁸⁾ und der Papierchromatographie¹⁹⁾, die Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure erneut zu untersuchen.

Schon BECHTHOLD¹²⁾ verwendete die Silylierungsmethode zur Untersuchung der Kieselsäuren, die bei der Hydrolyse des Tetraäthoxysilans entstehen. Für die sich bildenden hochmolekularen Kieselsäuren nimmt BECHTHOLD eine bandartige Vernetzung der SiO₄-Tetraeder an, über die Kontitution der niedermolekularen Kondensationsprodukte der sich primär bildenden Monokieselsäure werden jedoch keine Aussagen gemacht.

Durch eine kombinierte Anwendung der oben erwähnten drei neuen Methoden versuchten wir zu Aussagen über den Aufbau der Kieselsäuren zu gelangen, die bei den Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure gebildet werden.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode wurden 0,084 m; 0,4 m und 0,97 m Kieselsäurelösungen hergestellt und in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit (T: 25°C, pH = 2) untersucht. Zur Untersuchung

⁹⁾ H. BAUMANN, *Kolloid-Z.* **168**, 28 (1959).

¹⁰⁾ H. PFLEGER u. H. KAUTSKY, *Kolloid-Z.* **169**, 11 (1960); H. KAUTSKY u. R. IRNICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **295**, 193 (1958); H. KAUTSKY, H. PFLEGER, R. REISE u. W. VOGELL, *Z. Naturforsch.* **17 b**, 491 (1962).

¹¹⁾ M. F. BECHTHOLD, *J. physic. Chem.* **59**, 532 (1955).

¹²⁾ M. F. BECHTHOLD, R. D. VEST u. L. PLAMBECK, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4590 (1968).

¹³⁾ P. DEBYE u. R. V. NAUMANN, *J. physic. Chem.* **65**, 10 (1961).

¹⁴⁾ S. A. GREENBERG u. D. SINCLAIR, *J. physic. Chem.* **59**, 435 (1955); *J. chem. Educat.* **36**, 218 (1959).

¹⁵⁾ A. AUDSLEY u. J. AVESTON, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 2320; J. AVESTON, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 4444.

¹⁶⁾ E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 261 (1965).

¹⁷⁾ C. W. LENTZ, *Inorg. Chem. [Washington]* **3**, 574 (1964).

¹⁸⁾ J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. chem. Soc. [London] Sect. A* **1970**, 2883.

¹⁹⁾ W. WIEKER u. D. HOEBBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969).

des Kondensationsverlaufs der Kieselsäuren wurde die Molybdatmethode verwendet.

Nach festgelegten Reaktionszeiten (5 Min., 1 Std., 4 Std., 1 Tag, 3, 5, 8 und 24 Tage) wurde jeweils eine Probe der zu untersuchenden Kieselsäure entnommen und zu 0,1 n HCl (0°C) gegeben, mit einer 10proz. Ammonium-Molybdatlösung versetzt und die Bildung der gelben Silicomolybdänsäure colorimetrisch verfolgt. Trägt man den jeweils noch nicht zu Silicomolybdänsäure umgesetzten prozentualen Anteil des Gesamt-SiO₂-Gehalts der untersuchten Probe in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Reaktionszeit auf, so ergeben sich für 0,4 m Kieselsäurelösungen die in Abb.1 dargestellten Reaktionskurven. Zum Vergleich wurden in Abb. 1 auch die Reaktionskurven einer Mono-, Di-, Poly- und Doppelkettenkieselsäurelösung eingetragen.

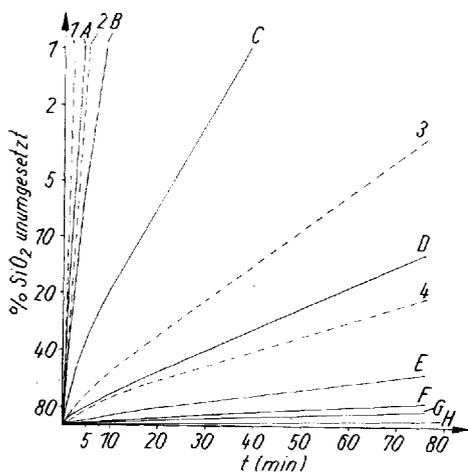


Abb.1. Molybdatreaktionskurven einer 0,4 m Kieselsäurelösung nach verschiedenen Reaktionszeiten. 1 Mono-, 2 Di-, 3 Poly-, 4 Doppelkettenkieselsäure. A 5 Min., B 1 Std., C 4 Std., D 1 Tag, E 3 Tage, F 5 Tage, G 8 Tage, H 24 Tage

Aus der Lage der Reaktionskurve der 5 Minuten alten 0,4 m Kieselsäurelösung — Abb.1, A — zwischen den Reaktionskurven einer Mono- und Di-kieselsäure ist zu entnehmen, daß nur Mono- und Dikieselsäuren in der Lösung vorliegen. Die Aussage wurde durch die Papierchromatographie, die stets parallel mit der Molybdatmethode angewendet wurde, überprüft. Abb. 2, II zeigt das mit dem Laufmittel I (L I) angefertigte Chromatogramm der 5 Minuten alten 0,4 m Kieselsäurelösung, auf dem nur ein Fleck in Mono- bzw. Dikieselsäureposition sichtbar ist.

Um zu entscheiden, ob neben Monokieselsäure auch Dikieselsäure vorliegt, wurde ein Chromatogramm mit dem Laufmittel II (L II) angefertigt, auf dem deutlich zwei Flecken der Mono- und Dikieselsäure zu erkennen sind (Abb.3, III). Eine quantitative Bestimmung der Kieselsäuren auf dem Chromatogramm ergab, daß etwa 40% Dikieselsäure neben 60% Monokieselsäure vorliegen.

5 Minuten nach Herstellung der Monokieselsäurelösung sind also etwa 40% der Monokieselsäure zur Dikeselsäure kondensiert. Eine gesonderte Untersuchung ergab, daß in der verwendeten 0,4 m Lösung sofort nach der Herstellung nur Monokieselsäure vorlag (Abb. 3, II).

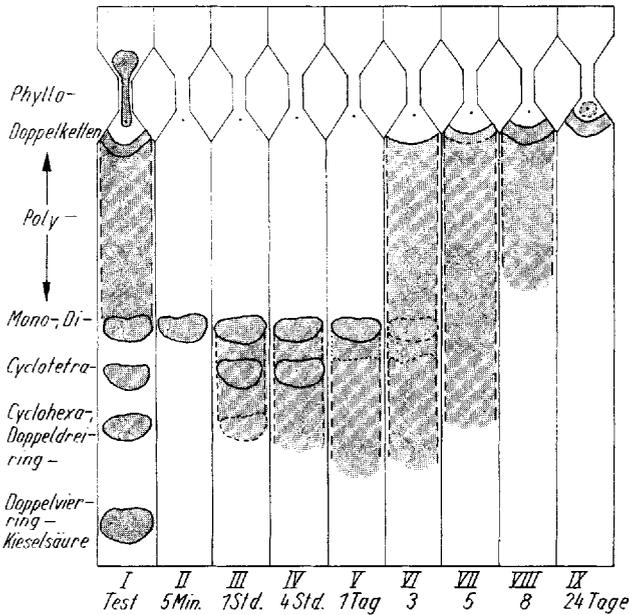


Abb. 2

Abb. 2. LI-Papierchromatogramme einer 0,4 m Kieselsäurelösung nach verschiedenen Reaktionszeiten

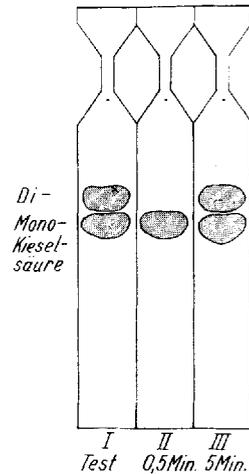


Abb. 3

Abb. 3. LII-Papierchromatogramme einer 0,4 m Kieselsäurelösung nach 0,5 und 5 Minuten Reaktionszeit

Die Reaktionskurve der 60 Minuten aufbewahrten 0,4 m Kieselsäurelösung, Abb. 1, B, weicht erheblich von der der 5-Minuten-Probe ab. Der Kurvenverlauf ist nicht linear, und ein 99proz. Umsatz der Kieselsäuremenge wird jetzt erst nach 9 Minuten erreicht. Das bedeutet, daß außer der Mono- und Dikeselsäure höhermolekulare Kieselsäuren in der Lösung enthalten sind. Die Konstitution der höhermolekularen Säuren läßt sich jedoch aus der Reaktionskurve nicht entnehmen, da mit der Molybdatmethode nur die Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Kieselsäuretypen mit Molybdänsäure gemessen wird, aus der beim Vorliegen eines Kieselsäuregemisches aus mehr als zwei verschiedenen Kieselsäuren nicht mehr mit Sicherheit auf die Einzelreaktionsgeschwindigkeiten geschlossen werden kann.

Das L I-Papierchromatogramm der 60 Minuten alten Lösung, Abb. 2, III zeigt neben dem Mono- bzw. Dikieselsäurefleck einen Cyclotetra- und Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringkieselsäurefleck. Der Mono- und Cyclotetrakieselsäurefleck sind miteinander durch ein Band verbunden, was darauf hinweist, daß möglicherweise auch Cyclotrikieselsäure in der Lösung enthalten ist. Auf das Band zwischen dem Cyclotetra- und dem Cyclohexa-(Doppeldreiring-)Kieselsäurefleck wird weiter unten noch eingegangen.

Aus dem flachen Endverlauf der Reaktionskurve der 4 Stunden alten Kieselsäurelösung (Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{HM} = 103 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) und einer Reaktionszeit mit Molybdänsäure von 39 Minuten ist abzuleiten, daß die Kondensationsreaktionen der Kieselsäure weiter fortschreiten (Abb. 1, C). Die Extrapolation der linearen Endgerade auf die Ordinate ergibt, daß nach 4 Std. bereits 50% höhermolekulare Kieselsäuren vorliegen. Aussagen über die Konstitution dieser Kieselsäuren sind aus den oben genannten Gründen nicht möglich.

Auf dem Papierchromatogramm der 4 Std. alten Lösung, Abb. 2, IV, ist neben dem jetzt schon intensitätsschwachen Mono- bzw. Dikieselsäurefleck wieder ein Cyclotetrakieselsäurefleck und ein intensitätsstarkes Kieselsäureband zu erkennen, das sich von der Mono- über die Cyclotetra-Kieselsäurepositionen hinaus erstreckt. Ein Fleck in Cyclohexa-(Doppeldreiring-)position ist nicht mehr zu beobachten. Möglicherweise wird dieser Fleck von dem Band überdeckt.

Das Chromatogramm der 24 Std. alten Kieselsäurelösung, Abb. 2, V, zeigt, daß die Intensität des Mono-(Di-)Kieselsäureflecks weiter abnimmt im Vergleich zum Chromatogramm der 4 Std. alten Lösung und daß das Kieselsäureband an Intensität zunimmt. Weder ein Cyclotetra- noch ein Cyclohexa-Kieselsäurefleck sind zu beobachten.

Aus dem flachen Endanstieg der Molybdatkurve ($k_{HM} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) der 24 h alten Lösung, Abb. 1, D ist zu entnehmen, daß weitere Kondensationsreaktionen zu höhermolekularen Kieselsäuren abgelaufen sind. Aus der Extrapolation der Endgeraden auf die Ordinate ergibt sich, daß jetzt etwa 85% der Gesamt-SiO₂-Menge in der 24 Std. alten Lösung als höhermolekulare Kieselsäuren vorliegen. Aus dem sehr ähnlichen Endanstieg der Molybdatkurve D und der Molybdatkurve 4 einer Doppelkettenkieselsäure ist auf Grund bisheriger Kenntnisse anzunehmen, daß in der 24 Std. alten Lösung etwa 85% Doppelkettenkieselsäuren vorliegen. Auf dem entsprechenden Papierchromatogramm (Abb. 2, V) ist aber kein Fleck in Doppelkettenkieselsäureposition (Kragen etwa 1 cm unterhalb des Startpunktes), sondern das schon beschriebene diffuse Kieselsäureband sichtbar. Daraus ergibt sich, daß, obwohl der Endanstieg der Kurve D nahezu identisch mit dem einer Doppelkettenkieselsäure ist, keine nachweisbaren Men-

gen an Doppelkettenkieselsäuren in der Lösung vorliegen, sondern hochmolekulare Kieselsäuren mit bisher unbekannter Konstitution. Aus dem diffusen Band auf den Chromatogrammen ist zu entnehmen, daß diese Kieselsäuren wahrscheinlich nicht molekulareinheitlich vorliegen. Diese noch unbekanntes Kieselsäuren sollen im folgenden allgemein mit dem Begriff „hochmolekulare Kieselsäuren“ bezeichnet werden. Die ihrer Konstitution nach bekannten hochmolekularen Kieselsäuren (z. B. Poly-, Doppelketten- und Phyllokieselsäuren) werden im Gegensatz hierzu ihrer Konstitution entsprechend bezeichnet.

Untersucht man eine 3, 5, 8 und 24 Tage aufbewahrte 0,4 m Kieselsäurelösung mit Hilfe der Molybdatmethode, so geht aus den mit zunehmender Aufbewahrungszeit immer geringer werdenden Endanstiegen der Reaktionskurven und den Ordinatenabschnitten hervor, daß das Molekulargewicht und auch der Anteil der hochmolekularen Kieselsäure ständig zunimmt (Abb. 1, E—H):

Betrug der Anteil der hochmolekularen Kieselsäuren in einer 24 Std. alten Lösung 85%, so vergrößert er sich nach insgesamt 3 Tagen auf 93%, nach 5 Tagen auf 96%, nach 8 Tagen auf 98% und nach 24 Tagen liegen 99% der Gesamt-SiO₂-Menge der Lösung als hochmolekulare Kieselsäuren vor.

Vergleicht man den Endanstieg der Reaktionskurve der 24 Tage alten 0,4 m Lösung ($k_{HM} = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ mit dem einer Phyllokieselsäure ($k_{HM} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), so könnte man vermuten, daß vorwiegend Phyllokieselsäuren in der 24-Tage-Lösung vorliegen.

Auf dem entsprechenden L I-Chromatogramm, Abb. 2, IX, ist aber nicht der für Phyllokieselsäuren charakteristische Fleck zu erkennen, sondern ein „Kragen“ unterhalb des Startpunktes. Formal sieht das Chromatogramm ähnlich dem einer Doppelkettenkieselsäure aus. Das Vorliegen von Doppelkettenkieselsäuren ist aber auf Grund des Verlaufs der entsprechenden Molybdatreaktionskurve H auszuschließen.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Untersuchungen der 0,4 m Monokieselsäurelösung, daß 5 Minuten nach Herstellung der Lösung neben der Monokieselsäure bereits Dikieselsäure vorliegt. Im weiteren Verlauf der Kondensation nimmt der Mono- und Dikieselsäureanteil ab zugunsten der Bildung von Cyclotri-(?), Cyclotetra- und Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringkieselsäuren. Gleichzeitig bilden sich, zuerst in geringer Konzentration, hochmolekulare Kieselsäuren, die, obgleich die Ergebnisse der Molybdatmethode dafür sprechen, keine Poly-, Doppelketten- oder Phyllokieselsäurestruktur besitzen. Mit zunehmender Aufbewahrungszeit der 0,4 m Lösung nimmt der Anteil der Mono-, Di-, Cyclotetra- und Cyclohexa-(Doppeldreiring-)Kieselsäuren weiter ab und ist nach 5 Tagen chromatographisch nicht mehr nachzuweisen.

Tabelle 1 Ergebnisse der Untersuchung wäßriger Kieselsäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen

CSiO ₂	K.S. Typ	5 Min.	k _{HM} · 10 ⁸ min ⁻¹	K.S. Typ	1 Std.	k _{HM} · 10 ⁹ min ⁻¹	K.S. Typ	4 Std.	k _{HM} s.v.
		HM Ant. %			HM Ant. %			HM Ant. %	
0,084 m	Mono-	0	—	Mono- Di- Cy. Tri? Cy. tetra	sehr klein	—	Mono- Di- Cy. Tri? Cy. tetra Cy. Hexa DDR } }	klein	—
0,4 m	Mono- Di-	0	—	Mono- Di- Cy. Tri? Cy. Tetra Cy.Hexa } DDR } }	sehr klein	—	Mono- Di- Cy. Tri? Cy. Tetra HM }	50	103
0,97 m	Mono- Di- Cy.Tri? Cy. Tetra	klein	—	Mono- Di- Cy.Tri? Cy. Tetra Cy.Hexa } DDR } HM }	45	205	Mono- Di- Cy.Tri? Cy. Tetra Cy.Hexa } DDR } HM }	60	59

Abkürzungen: K.S. = Kieselsäure; HM = Hochmolekulare Kieselsäuren; Cy.Tetra = Cyclotetraokieselsäure; DDR = Doppeldreiringkieselsäure; s.v. = · 10⁹ min⁻¹.

Der Anteil und das Molekulargewicht der ihrer Struktur nach unbekannt hochmolekularen Kieselsäuren nimmt ständig zu.

Ebenso wie in der 0,4 m Kieselsäurelösung wurden die Kondensationsreaktionen der Monokieselsäure in 0,084 m und 0,97 m Lösungen untersucht. Die Untersuchungen ergaben einen ähnlichen Reaktionsverlauf, wobei die gleichen Kieselsäuretypen auftraten, wie in der 0,4 m Lösung.

In Tab.1 sind die nachgewiesenen Kieselsäuretypen, der prozentuale Anteil der hochmolekularen Kieselsäuren (HM-Anteil) und deren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{HM} in Abhängigkeit von der Kieselsäurekonzentration und der Aufbewahrungszeit eingetragen.

Abb.4 zeigt in graphischer Darstellung die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{HM} des hochmolekularen Kieselsäureanteils von der Kieselsäurekonzentration und der Reaktionszeit der Lösungen. Aus dem Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_{HM} , die ein Maß für die Molekülgröße der hochmolekularen Kieselsäuren sind, geht hervor, daß bei gleicher Reaktionszeit in der jeweils konzentrierteren Kieselsäure-

K.S. Typ	1 Tag		3 Tage			5 Tage			8 Tage			24 Tage		
	HM Ant. %	k _{HM} sv.	K.S. Typ	HM Ant. %	k _{HM} sv.	K.S. Typ	HM Ant. %	k _{HM} sv.	K.S. Typ	HM Ant. %	k _{HM} sv.	K.S. Typ	HM Ant. %	k _{HM} sv.
Mono-Di-Cy. Tri? Cy. tetra			Mono-Di-Cy. Tri? Cy. tetra						Mono-			Mono-		
HM	58	52	HM	78	13				HM	86	4,4	HM	92	1,7
Mono-Di-														
HM	85	25	HM	93	7,6	HM	96	3,2	HM	98	2,1	HM	99	0,76
Mono-Di-														
HM	92	11	HM	98	4,8				HM	99	2,0	nach 10 Tagen Gelbfärbung		

lösung stets höhermolekulare Kieselsäuren vorliegen. Mit zunehmender Reaktionszeit verringern sich die k_{HM} -Werte der konzentrierteren Lösung langsamer als die der verdünnteren Lösung. Das bedeutet, daß sich die zuerst stark unterschiedlichen k_{HM} -Werte der verschieden konzentrierten Lösungen mit zunehmender Reaktionsdauer angleichen und somit auch die mittleren Molekulargewichte des hochmolekularen Kieselsäureanteils dem gleichen

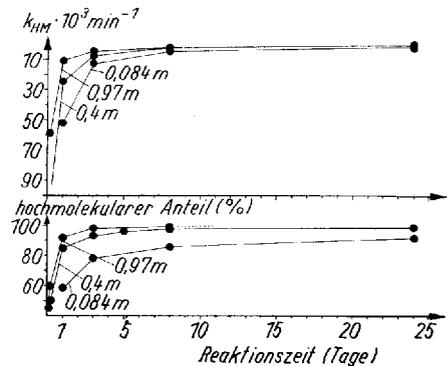


Abb. 4. Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{HM} und des hochmolekularen Kieselsäureanteils von der Reaktionszeit und der Konzentration der Kieselsäurelösungen

Grenzwert zustreben. Aus den Kurven des unteren Teils der Abb. 4 ist zu entnehmen, daß bei konstanter Reaktionszeit in den konzentrierten Lösungen immer ein größerer Anteil höhermolekularer Kieselsäuren enthalten ist, als in den verdünnteren Lösungen :

In der 0,97 m Lösung betrug nach 8 Tagen der hochmolekulare Kieselsäureanteil 99%. Nach 10 Tagen bildete sich ein festes Gel. Die 0,4 m Lösung enthielt nach 24 Tagen 99% der Gesamt-SiO₂-Menge als hochmolekulare Kieselsäuren und gelierte nach 42 Tagen. Diese ermittelten Gelbildungszeiten erhält man annähernd auch, wenn der Endkurvenverlauf auf 100% hochmolekularen Anteil extrapoliert wird (0,97 m Lösung: 11 Tage; 0,4 m Lösung: 40 Tage). Die 0,084 m Lösung enthielt nach 2 Monaten einen hochmolekularen Anteil von 96%. Auch nach insgesamt drei Monaten wurde noch keine Gelbildung beobachtet.

Nach der Identifizierung der niedermolekularen Kondensationsprodukte der Monokieselsäure (Di-, Cyclotri(?)-, Cyclotetra- und Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringkieselsäure), blieb die Frage nach der Größe und dem Aufbau der bisher als hochmolekulare Kieselsäuren bezeichneten Kondensationsprodukte.

Trimethylsilylierung der hochmolekularen Kieselsäuren

Mit Hilfe der von LENTZ¹⁷⁾ und GÖTZ¹⁸⁾ erarbeiteten Silylierungsmethode wurde versucht, die in den Kieselsäurelösungen enthaltenen hochmolekularen Kieselsäuren in ihre Trimethylsilylderivate zu überführen, um an ihnen weitere Untersuchungen durchführen zu können.

Am Beispiel der oben beschriebenen 0,4 m Kieselsäurelösung soll auf die Untersuchungen näher eingegangen werden :

Eine 24 Std. alte 0,4 m Kieselsäurelösung, die 85% hochmolekulare Kieselsäuren enthält (s. Tab. 1) wurde der Silylierungsreaktion unterworfen (s. experimentellen Teil). Nach der Reinigung des silylierten Produkts von silylierten niedermolekularen Kieselsäuren wurde eine farblose, glasartige Substanz erhalten, die beim Mörsern leicht in ein staubfeines Pulver zerfällt, sich gut in Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol löst und röntgenamorph ist. Zum Nachweis, ob alle $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen der hochmolekularen Ausgangskieselsäure silyliert wurden, wurden Protonenresonanzspektren (60 MHz) der Substanz in CCl₄ aufgenommen. Das Spektrum zeigte nur ein Resonanzsignal, das Methylprotonen zugeordnet werden muß. Daraus ergibt sich, daß eine vollständige Silylierung der $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen erfolgte.

Ebenso wurden von der zwei Tage, 3, 5, 8 und 24 Tage alten 0,4 m Kieselsäurelösung $\equiv\text{SiOH}$ -Protonen-freie trimethylsilylierte Produkte erhalten.

Die silylierten hochmolekularen Kieselsäuren wurden analysiert und ihre mittleren Molekulargewichte osmometrisch bestimmt.

Der genaue Si-Gehalt der silylierten Kieselsäuren ist analytisch recht schwierig zu bestimmen, so daß die Analysen um etwa 4% schwanken können. Für die folgenden Berechnungen wurde daher der aus den C- und H-Werten bestimmte Si-Gehalt verwendet.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß mit zunehmender Reaktionszeit der 0,4 m Kieselsäurelösung das mittlere Molekulargewicht der veresterten hochmolekularen Kieselsäuren und damit auch das Molekulargewicht der reinen hochmolekularen Kieselsäuren zunimmt. Gleichzeitig vergrößert sich auch das Verhältnis der Si-Atome, die das Kieselsäuregerüst aufbauen ($\text{Si}_{\text{Gerüst}}$)

Tabelle 2 Analysendaten der silylierten hochmolekularen Kieselsäuren

Reaktionszeit der 0,4 m Kieselsäurelösung	k_{HM} (min^{-1})	C (%)	H (%)	Si _{ber.} (%)	Si _{Gerüst:} Si _{Silyl}	Molekular- gew. d. Silyl. Kieselsäuren	Molekular- gew. d. Kiesel- säuren (ber.)
1 Tag	$25 \cdot 10^{-3}$	20,8	5,3	40,9	1,53:1	5903	3440
2 Tage	$8,5 \cdot 10^{-3}$	19,8	4,7	41,4	1,08:1	13092	7940
3 Tage	$7,6 \cdot 10^{-3}$	19,6	4,9	41,3	1,71:1	18747	11400
5 Tage	$3,2 \cdot 10^{-3}$	17,9	4,5	41,7	2,0 :1	32651	20960
8 Tage	$2,1 \cdot 10^{-3}$	17,3	4,3	42,0	2,12:1	45000	29430
24 Tage	$0,76 \cdot 10^{-3}$	15,1	3,9	42,4	2,62:1	nicht meßbar	—

zu den Si-Atomen der Trimethylsilylgruppen (Si_{Silyl}), was bedeutet, daß neben dem Molekulargewicht auch der Kondensationsgrad der veresterten bzw. nichtveresterten hochmolekularen Kieselsäuren mit der Reaktionszeit zunimmt.

Trägt man das aus dem mittleren Molekulargewicht des Esters berechnete mittlere Molekulargewicht der hochmolekularen Kieselsäuren in Ab-

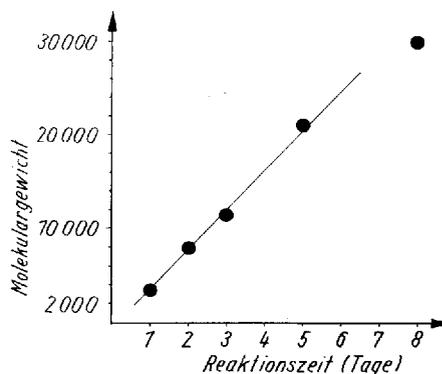


Abb. 5. Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts der hochmolekularen Kieselsäuren von der Reaktionszeit der Lösungen

hängigkeit von der Reaktionszeit der Kieselsäurelösung auf, so ergibt sich für die ersten 5 Tage eine annähernd lineare Beziehung (Abb. 5). Eine ebenfalls nahezu lineare Abhängigkeit besteht zwischen den Logarithmen der mittleren Molekulargewichte der hochmolekularen Kieselsäuren und den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{HM} (Abb. 6). Auf

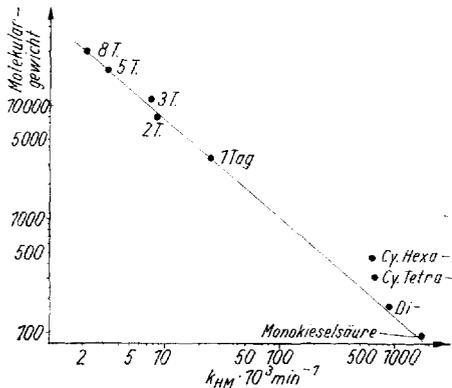


Abb. 6. Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts hochmolekularer Kieselsäuren von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{HM}

Grund dieser Beziehungen ist es möglich, aus dem Endanstieg der Molybdatreaktionskurven das mittlere Molekulargewicht hochmolekularer Kieselsäuren abzuschätzen.

Die für die silylierten hochmolekularen Kieselsäuren bestimmten molaren $Si_{Gerüst} : Si_{Silyl}$ bzw. daraus ermittelten $Si_{Gerüst} : OH$ Verhältnisse $> 1,50$ bestätigen die papierchromatographischen Befunde, daß die hochmolekularen Kieselsäuren nicht aus Poly- ($Si : OH = 0,5$), Doppelketten- (etwa 0,7) oder Phyllokieselsäuren (etwa 1,0) bestehen. Aus den $Si : OH$ -Verhältnissen größer 1,5 ergibt sich, daß in den hochmolekularen Kieselsäuren dreidimensional verknüpfte Kieselsäuren vorliegen müssen. Untersuchungen an den silylierten Kieselsäuren mit Hilfe der Ultrazentrifuge zeigten, daß die hochmolekularen Kieselsäuren nicht molekular einheitlich aufgebaut sind. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß die hochmolekularen Kieselsäuren auch als Mischungen zwei- und dreidimensional gebauter Kieselsäuren vorliegen können, wobei jedoch mit zunehmendem Alter der Kieselsäurelösungen — wie aus dem steigendem $Si : OH$ -Verhältnis hervorgeht — der Anteil der dreidimensional verknüpften Kieselsäuren zunimmt.

Diese Untersuchungen zeigen, daß auf Grund der molekularen Uneinheitlichkeit der hochmolekularen Kondensationsprodukte mit den hier

verwendeten Untersuchungsmethoden keine direkten Aussagen über die Konstitution der hochmolekularen Kieselsäuren möglich sind. Die erhaltenen Ergebnisse vermitteln aber einen Eindruck von der mittleren Größe, den Kondensationsgeschwindigkeiten und den Kondensationsgraden der bei der Monokieselsäurekondensation über die Stufen der Di-, Cyclotri(?)-, Cyclo-tetra- und Cyclohexa-(Doppeldreiring)-Kieselsäure sich bildenden hochmolekularen Kieselsäuren.

Experimentelles

a) Molybdatmethode: Die Extinktionsmessungen wurden mit dem Universalspektrofotometer VSU 1 der Firma Carl Zeiss, Jena, bei einer Wellenlänge von 409 m μ und einer Temperatur von 25,0°C durchgeführt. Die Berechnung der Molybdatkurven der hochmolekularen Kieselsäuren erfolgte auf der Basis der zur Messung eingesetzten Kieselsäuremenge.

b) Herstellung der Kieselsäurelösungen: Die verwendeten Monokieselsäurelösungen wurden unter konstanten Bedingungen durch Eintragen von Si(OCH₃)₄ in n/100 HCl bei 0°C unter kräftigem Schütteln hergestellt. Nach 2 Minuten wurden die Lösungen im Wasserbad auf 25°C erwärmt und filtriert, um eventuell gebildete SiO₂-Flocken zu entfernen. Die Aufbewahrung der Lösungen erfolgte bei 25°C in Thermostaten.

c) Trimethylsilylierung der Kieselsäurelösungen: 80 ml der 0,4 m Kieselsäurelösungen wurden portionsweise unter kräftigem Schütteln zu einer gekühlten Mischung aus 20 ml i-Propanol, 180 ml Hexamethyldisiloxan und 100 ml Trimethylchlorsilan gegeben. Die Temperatur der Reaktionsmischung stieg dabei auf etwa 30°C an. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung noch 15 Minuten geschüttelt und anschließend die Hexamethyldisiloxanphase (I) von der wäßrigen Phase, in der kein SiO₂ mehr nachgewiesen wurde, getrennt. I wurde mit 20 ml (CH₃)₃SiCl versetzt, 2 Stunden stehengelassen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das (CH₃)₃SiCl und Hexamethyldisiloxan wurden abdestilliert und anschließend wurde der Rückstand bei 120°C Badtemperatur und 10⁻¹ Torr von Lösungsmitteln befreit. Als Rückstand wurde eine glasartige Substanz erhalten. Das Silylierungsprodukt wurde von silylierten niedermolekularen Kieselsäuren (vorwiegend silylierter Monokieselsäure) durch Waschen mit Methanol oder Ausfällen aus äthanolischer Lösung gereinigt. Anschließend erfolgte die Trocknung des Silylierungsproduktes bei 120°C und 10⁻² Torr. Die Abwesenheit niedermolekularer Silylierungsprodukte in der gereinigten Substanz wurde dünnschichtchromatographisch²⁰⁾ kontrolliert.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der silylierten Kieselsäuren erfolgten in benzolischer Lösung mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer.

Frau U. BÖTTCHER danken wir für die gewissenhafte Mitarbeit, Herrn Dr. FJOLKA und Herrn Dr. GRÜNDEMANN, Zentralinstitut für Organische Chemie, für die Molekulargewichtsbestimmungen bzw. die Aufnahme von Protonenresonanzspektren.

Anmerkung zu den Abb. 2 und 3: Aus drucktechnischen Gründen konnten die unterschiedlichen Intensitäten der Flecken und Bänder auf den Chromatogrammen nicht wiedergegeben werden.

²⁰⁾ D. HOEBBEL u. W. WIEKER, bisher unveröffentlicht.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1973.

Anschr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL und Dr. W. WIEKER
Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR
DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee 5