Lösungsgleichgewicht, Lösungsvorgang und Kolloidstruktur der Kieselsäure*

Lepidoide VII

Von H. KAUTSKY, H. PFLEGER, R. REISE und W. VOGELL

Aus dem Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn und dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Marburg/Lahn
(Z. Naturforschg. 17 b, 491—499 [1962]; eingegangen am 5. Mai 1962)

Durch Messungen des Lösungsgleichgewichtes, der Lösungsgeschwindigkeit und durch elektronenmikroskopische Abbildungen war es möglich, einen tieferen Einblick in Strukturen kolloider Kieselsäure zu gewinnen.

In Lösung entstehendes $\text{Si}(\text{OH})_4$ kondensiert zu der lepidoiden kolloiden Kieselsäure $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}](\text{OH})_6$ bis zur Einstellung eines Kondensations-Hydrolyse-Gleichgewichtes, in dem einzig nur diese beiden Verbindungen nachweisbar sind.

Die Kolloidteilchen der Kieselsäure bauen sich in zwei einander überschneidenden Stufen auf. Die erste besteht in der Bildung kleiner Kieselsäurenetze, von denen, nachgewiesen durch Unterschiede in der Lösungsgeschwindigkeit, etwa 4% ihrer Siliciumatome in Form besonders OH-reicher, hydrolyseaktiver Gruppen am Netzrand verteilt sind. In der zweiten Stufe kondensieren die Netze über einzelne bewegliche Siloxan-Randbrücken zu Netzverbänden und diese untereinander weiter zu Teilchen größeren Mol.-Gew. ohne wesentliche Größenzunahme der Netze. Das ergibt sich daraus, daß das mittlere Verhältnis Gesamtsiliciumatome der Netze : Si-Atome der Netzränder weitgehend unabhängig von der Mol.-Gew.-Zunahme beim Altern eines Soles ist.

Bei dem bekannten Ausfrieren eines Kieselsäuresoles bewirken Koagulation und Eisdruck die Ausscheidung fester, kristallin aussehender Schuppen. Ihre elektronenmikroskopisch sichtbar gemachte hexagonale Spaltbarkeit läßt darauf schließen, daß die Netze der durch Ausfrieren koagulierten Kolloidteilchen parallel- und strukturgerichtet durch zwischenmolekulare Kräfte aneinanderhängen.

Einführung

In jeder Lösung, in der $\text{Si}(\text{OH})_4$ entsteht, z. B. durch Hydrolyse von Alkalisilikaten, SiCl_4 oder Kieselsäureestern, bilden sich durch zweidimensionale Kondensation Netze einer Kieselsäure¹ (Abb. 1).

Abb. 1. Struktur der Kieselsäurenetze.

Die Dreiecke in Abb. 1 sind wie üblich Symbole für die SiO_4 -Tetraeder. An den durch Punkte markierten Tetraederspitzen befinden sich die OH-Gruppen, alle in einer Ebene liegend. Der durch ein gestricheltes Sechseck umrahmte SiO_4 -Tetraedersechseck bedeutet eine zweckmäßig herausgegriffene, in der Formel

zum Ausdruck kommende chemische Einheit, auf die sich das Formelgewicht der Kieselsäure bezieht.

Die kleinen primär entstehenden Netze kondensieren an ihren Netzrändern über Siloxanbrücken miteinander zu immer größer werdenden sich selbst auch wieder zusammenschließenden Netzverbänden, den Kolloidteilchen der Kieselsäure². Abb. 2 soll ein solches im entknäulten Zustand darstellen.

In Ermangelung einer Kenntnis der wahren Umriss der untereinander verknüpften Netze, sind diese vereinfacht ungefähr kreisförmig gezeichnet. Die mehr elliptische Gestalt einiger von ihnen soll die Möglichkeit

* Diese Arbeit steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Veröffentlichung: Lepidoide V, H. PFLEGER u. H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 169, 11 [1960]; H. PFLEGER, Diss., Marburg/Lahn 1960 (Inst. f. Siliciumchemie).

¹ H. KAUTSKY u. R. IRNICH, Z. anorg. allg. Chem. 295, 193 [1958]; H. KAUTSKY u. H. PFLEGER, 295, 206 [1958]; H.

KAUTSKY u. H. SAUKEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 355 [1959]; Dissertationen von R. IRNICH u. H. SAUKEL u. J. CORNELIUS (1959), Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn 1960.

² H. PFLEGER u. H. KAUTSKY, Kolloid-Z. 169, 11 [1960]; Dissertation H. PFLEGER, 1960, Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn.

freier Drehbarkeit um die sie verbindenden Siloxanbrücken andeuten.

Abb. 2. Schematische Zeichnung eines Kolloidteilchens im entknäulten Zustand.

1. Das Lösungsgleichgewicht

Nur Monokieselsäure reagiert unmittelbar mit Molybdänsäure zu Silico-Molybdänsäure. Niedermolekulare Kieselsäuren höheren Kondensationsgrades (Oligo-Kieselsäuren) müssen erst mit einem dem Kondensationsgrad entsprechenden Zeitaufwand zu Mono-Kieselsäure abgebaut werden, bevor sie in diesen Nachweis mit einzugehen vermögen. Das sind die Grundbeobachtungen, aus denen WEITZ und Mitarbb.³ ihre Vorstellungen vom Lösungsgleichgewicht in kolloiden Kieselsäurelösungen in den Jahren um 1948 entwickelten. Später schlossen ALEXANDER, HESTON und ILER⁴ ebenfalls die Methode der zeitlichen Änderungen der Farbintensität bei der Bildung von Silico-Molybdänsäure anwendend, auf eine Beteiligung von Oligo-Kieselsäuren – von ihnen als "active polymer" bezeichnet – neben der Monokieselsäure am Lösungsgleichgewicht in den Kieselsäuresolen. Die Gleichgewichts-Konzentration der Monokieselsäure im Sol beträgt 0,012 bis 0,014% SiO_2 bei 25 °C im p_{H} -Bereich 5–8 und 0,010% bei 25 °C im p_{H} -Bereich von 2,1–2,7.

Unseren Ergebnissen nach ist das Gleichgewicht als Lösungsgleichgewicht zweidimensionaler Kristalle der Kieselsäure aufzufassen. Man möchte meinen, in einem solchen Gleichgewicht eines Kristalls mit seiner Lösung nur einfache Teilchen einer Art in Lösung zu finden. Deshalb suchten wir Art und Konzentration der mit den Kolloidteilchen im Gleichgewicht befindlichen, gelösten Anteile der Kieselsäure unter reinen Bedingungen, das heißt, getrennt von der kolloiden Phase zu ermitteln.

Wie WEITZ³ benützten auch wir die Molybdänsäure-Methode zur Kieselsäurebestimmung, fanden

es aber zur Erreichung einer größeren Genauigkeit zweckmäßig, die Komplexbildungs-Geschwindigkeit zu verringern. Eine Kombination der von WEITZ mit der von ZIMMERMANN⁵ angegebenen Vorschrift eignet sich dazu.

Analysenvorschrift

In einen 100-ml-Meßkolben wird so viel der kiesel-säurehaltigen Lösung gegeben, daß nicht mehr als 3 mg SiO_2 in Form von Monokieselsäure vorhanden sind. Man verdünnt mit Wasser auf nicht ganz 80 ml, gibt 20 ml Ammonmolybdatlösung zu (50 g Ammonmolybdat, 50 ml konz. H_2SO_4 pro l Lösung) und füllt dann genau auf 100 ml auf. In einem Kompensations-Photometer (Leitz Filter 445, 5-cm-Küvette, Vergleichslösung: 20 ml Molybdänsäurereagenz auf 100 ml verdünnt) ließ sich die Änderung der zunehmenden Farbintensität über längere Zeiten verfolgen.

Die Farbe des Molybdänkieselsäure-Komplexes ist infolge von Sekundär-Reaktionen über längere Zeiten nicht beständig. Innerhalb der Meßzeiten war unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Farbänderung des Komplexions jedoch nicht nachweisbar: In einer mit Ammonmolybdat versetzten Monokieselsäure-Lösung stellte sich innerhalb 15 Min. ein Extinktionsmodul von 0,036 ein, der während 5 Stdn. konstant blieb.

Durch Verseifung von Tetramethoxysilan mit $n/500$ -HCl (Minimum der Kondensations-Geschwindigkeit des $\text{Si}(\text{OH})_4$ bei p_{H} 2–3) vermag man zuverlässig reine Lösungen verschiedenen Monokieselsäure-Gehaltes zu gewinnen, die zur Aufnahme einer Eichkurve dienen⁶.

In Abb. 3 ist, zur Ermittlung der Reaktionsordnung der Silicomolybdänsäure-Bildung in diesen Lösungen, auf der Abszisse die Zeit auf der Ordinate der Logarithmus der zur Zeit t noch nicht umgesetzten Menge Kieselsäure aufgetragen. Die Umsetzung verläuft als Reaktion erster Ordnung. Das beweist die Einheitlichkeit der Monokieselsäure-Lösungen⁶. 50% der Kieselsäure sind nach 2 Min. umgesetzt, 98% nach 10 Minuten. Der Umsatz für diese beiden Zeiten ist in den nachfolgenden Tabellen angegeben; er erlaubt eindeutig eine Entscheidung darüber zu treffen, ob im Lösungsgleichgewicht der Kieselsäure der niedermolekulare echt gelöste Anteil allein aus Monokieselsäure besteht, oder ob nicht gleichzeitig gelöste Kieselsäuren höheren Kondensationsgrades – Oligokieselsäuren – vorhanden sind⁶.

Zur kolorimetrischen Bestimmung der im Gleichgewicht gelösten niedermolekularen Kieselsäuren trennten wir die kolloid gelöste Phase von der Lö-

³ E. WEITZ, H. FRANCK u. M. SCHUCHARD, Chem. Ztg. **74**, 256 [1950]; H. FRANCK, Dissertation, Gießen 1948.

⁴ G. B. ALEXANDER, W. M. HESTON u. R. K. ILER, J. physic. Chem. **58**, 453 [1954].

⁵ M. ZIMMERMANN, Photometrische Metall- und Wasseranalysen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart 1954.

⁶ G. B. ALEXANDER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5655 [1953].

sung ab. Von zwei Möglichkeiten der Abtrennung machten wir Gebrauch: von der Ultrafiltration und von dem Ausfrieren des Soles.

Abb. 3. Ermittlung der Reaktionsordnung der Umsetzung von Monokieselsäure mit Molybdänsäure, 20 °Celsius. Abszisse = Zeit in Minuten. Ordinate = Logarithmus der nicht umgesetzten Kieselsäuremenge in Prozent.

1. *Ultrafiltration*: Das Kieselsäuresol ist bei 1,5 atü durch ein Ultrafeinfilter der Membranfiltergesellschaft Göttingen gepreßt und der Durchlauf zur analytischen Bestimmung aufgefangen worden. Der mittlere Porendurchmesser des Filters ist mit 150 Å groß genug, auch Oligokieselsäuren nicht zu hohen Kondensationsgrades den Durchlauf zu erlauben.

2. *Das Ausfrieren der kolloiden Kieselsäure*: Durch Ausfrieren, Wiederauftauen und Abfiltrieren (Weißbandfilter) vermag man die kolloide Phase in Form glänzender Schuppen quantitativ von der molekular gelösten Kieselsäure zu trennen. Die sich auf dem Filter bildende Kieselsäureschicht dient dabei als zusätzliches Filter. Einige der Messungen wurden mit einer erhitzten und vor dem Filtrieren wieder abgekühlten Suspension der durch Ausfrieren und Wiederauftauen erhaltenen glänzenden Kieselsäureschuppen durchgeführt, um den Einfluß einer Temperaturerhöhung auf die Löslichkeit der Kieselsäure oder die Spaltung etwaiger Oligosäuren zu prüfen.

Für die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse ist es wichtig, vorher festgestellt zu haben, daß der nach langem Kochen und nachfolgendem Abkühlen sich einstellende Übersättigungszustand auch nach einigen Stdn. unverändert zu messen ist, weil sich das Gleichgewicht bei dem natürlichen p_H -Wert 4,5 der Kieselsäurelösung in Gegenwart wie auch in Abwesenheit der festen Phase bei Zimmertemperatur nur langsam einstellt.

Versuch 1

kolorimetrisch				gravimetrisch	
nach 2 Min.		nach 10 Min.			
[mg/ml]	[%]	[mg/ml]	[%]	[mg/ml]	[%]
0,06	53	0,116	103	0,112	100

Tab. 1. Kolorimetrische Bestimmung des als Monokieselsäure vorliegenden SiO_2 im Vergleich zum gravimetrisch bestimmten Gesamt- SiO_2 in dem Ultrafiltrat eines etwa 1 Jahr alten Kieselsäuresols.

Ergebnis: Im Gleichgewicht der kolloiden Kieselsäure befinden sich der gravimetrischen Bestimmung nach 0,112 mg SiO_2 /ml in Lösung wie es auch andere Autoren⁴, allerdings neben Oligokieselsäuren, gefunden haben. Der 50-proz. Umsatz nach 2 Min. und die Übereinstimmung der nach 10 Min. gemessenen Kieselsäuremengen mit der gravimetrisch bestimmten, ist für die Zusammensetzung der Lösung als reine Monokieselsäure-Lösung beweisend. Sechsstündiges Kochen des Ultrafiltrats ändert nichts an den Meßwerten: Die Lösung enthält keine spaltbaren Kieselsäuren.

Versuch 2

Der vorhergehende Versuch 1 wurde mit einem 1 Jahr alten Sol durchgeführt, der Versuch 2 mit einem jungen nur 3 Wochen alten Sol, in welchem eine vollständige Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht war. Es interessiert festzustellen, ob die Einstellung des Gleichgewichts über den Zwischenzustand von Oligosäuren erfolgt.

kolorimetrisch				gravimetrisch	
nach 2 Min.		nach 10 Min.			
[mg/ml]	[%]	[mg/ml]	[%]	[mg/ml]	[%]
0,097	52	0,184	98	0,188	100

Tab. 2. Kolorimetrische Bestimmung des als Monokieselsäure vorliegenden SiO_2 im Vergleich zum gravimetrisch bestimmten Gesamt- SiO_2 in dem Ultrafiltrat eines drei Wochen alten Kieselsäuresols.

Ergebnis: Der gelöste Anteil ist bei den noch nicht genügend gealterten Solen größer als der endgültigen Gleichgewichts-Konzentration entspricht. Aber auch in diesen Solen liegt in dem Ultrafiltrat die gesamte Kieselsäure als Monokieselsäure vor; deshalb bewirkt auch längeres Kochen des Filtrats keine Änderung in den Zahlenwerten. Die gleichen

Werte erhält man auch, wenn in demselben Sol die kolloide Phase als feste Kieselsäure ausgefroren, ultrafiltriert und dieses Ultrafiltrat zur Messung verwendet wird. Es sind in keinem Falle Oligokieselsäuren nachweisbar.

Versuch 3

Ausgangspunkt dieser Versuche ist die feste lepidoidische Kieselsäure¹. Es soll überprüft werden, ob durch Kochen in Wasser, wobei Kieselsäure vermehrt in Lösung geht, die Bildung der Monokieselsäure über Oligokieselsäuren erfolgt.

2 g durch Ausfrieren gewonnene feste Kieselsäure verteilt man, ohne sie vorher zu trocknen, in 800 ml H₂O, kocht 7 Stdn. und filtriert durch ein Weißbandfilter, wobei der Filterkuchen selbst zur Filterschicht wird. Das Filtrat ist vollkommen klar. Abgekühlt bleibt es infolge der sehr langsamen Einstellung des Gleichgewichtes stark übersättigt. Die Messungen, gleich nach Beendigung des Absaugens durchgeführt, sind zuverlässig.

	kolorimetrisch				gravimetrisch	
	nach 2 Min. [mg/ml] [%]		nach 10 Min. [mg/ml] [%]		[mg/ml]	[%]
50 ml Filtrat auf 250 ml verdünnt u. gekocht	0,22	51	0,432	99	0,435	100
50 ml Filtrat auf 500 ml verdünnt u. gekocht	0,043	49	0,0895	103	0,087	100
50 ml Filtrat auf 500 ml verdünnt u. gekocht	0,021	48	0,0432	99	0,0435	100

Tab. 3. Kolorimetrische Bestimmung des als Monokieselsäure vorliegenden SiO₂ im Vergleich zum gravimetrisch bestimmten Gesamt-SiO₂ eines Filtrates einer 7 Stdn. gekochten Aufschlämmung fester lepidoider Kieselsäure.

Ergebnis: Auch aus diesen Zahlen ergibt sich die Monokieselsäure als einzige gelöste Substanz, wenn gleich die Lösung übersättigt ist. Verdünnung der Lösung ändert nichts an den Zahlenwerten. Es stimmt, unabhängig von der Behandlung der Lösung, die gravimetrisch bestimmte Gesamtkieselsäure-Menge mit der kolorimetrisch bestimmten Monokieselsäure überein.

Zusammenfassung: Die Netze bzw. zweidimensionalen Kristalle der lepidoiden Kieselsäure in kolloider Lösung oder in fester Ausscheidung stehen ausschließlich mit Monokieselsäure Si(OH)₄ im

Gleichgewicht. Oligokieselsäuren³ oder "active polymer"⁴ sind nicht nachweisbar. Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit finden sie ihre Deutung.

Der Lösungsvorgang

Das Wachstum der Kieselsäurenetze bedeutet ein Ankondensieren, die Auflösung ein Abhydrolysieren von Si(OH)₄

Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeit sind ungleich geringer als sie normalerweise bei Kristallen anzutreffen sind. Demzufolge stellt sich das Gleichgewicht, vornehmlich in schwach saurer Lösung, nur ganz allmählich ein. Der Ort der Gleichgewichtseinstellung — das läßt sich schon dem zweidimensionalen Wachstum entnehmen — beschränkt sich ausschließlich auf den Rand der Kieselsäurenetze. Die Struktur des Randes beansprucht deshalb ein besonderes Interesse. Größe und Struktur des Randes bestimmen die Lösungsgeschwindigkeit. Die Frage, ob das Netz durch saubere Kristallkanten begrenzt ist oder ob der Rand des Netzes infolge des Ankondensierens und Abhydrolysierens von Si(OH)₄ Gruppen verschiedener Hydrolyse-Aktivität trägt, läßt sich experimentell durch Messen zeitlicher Geschwindigkeits-Änderungen des Inlösunggehens der Kieselsäure prüfen. Es gelingt nämlich, von den beiden Gleichgewichtsreaktionen [Gl. (1)] die der Auflösung dadurch allein ablaufen zu lassen, daß man die in Lösung gehende Monokieselsäure ständig rasch entfernt. Zum Abfangen eignet sich die analytische Nachweisreaktion der Monokieselsäure mit dem Molybdänsäure-Reagens (S. 492). Es ist weiter nichts erforderlich als einem Kieselsäuresol das Reagens hinzuzufügen und kolorimetrisch die zeitliche Zunahme der Silicomolybdänsäure-Konzentration zu verfolgen. Aus den Kurven des zeitlichen Verlaufs der Lösungsgeschwindigkeit läßt sich die gestellte Frage beantworten. Sind die Netze monoton

durch saubere Kristallkanten begrenzt, wird die Kurve stetig verlaufen; unstetig aber, falls sich am Rande der Netze Gruppen verschiedener Hydrolyseaktivität, d. h. verschiedener Lösungsgeschwindigkeit vorfinden.

Die Kurve in Abb. 4 und Tab. 4 entscheiden klar für die zweite Möglichkeit: Drei einander folgende Zeitabschnitte verschiedener Kurvenneigung, entsprechend verschiedener Abbaugeschwindigkeit der Kieselsäure, kennzeichnen die Kurve (Abb. 4). Tab. 4 hebt die charakteristischen Richtungsänderungen anzeigenden Zeitwerte heraus.

Fort-schreitende Versuchszeit [Min.]	Ermitteltes Si (OH) ₄ in mg SiO ₂ /ml Sol	mg SiO ₂ /ml Sol nach Abzug der Gleich- gewichts- Konzentra- tion von 0,12 mg SiO ₂ /ml Sol	% Si von der Gesamtzahl Si der eingesetzten kolloiden Kieselsäure
22	0,44	0,32	1,5
85	0,92	0,80	3,8

Tab. 4 zu Abb. 4.

In den ersten 10 Min. sollten sich, der Analysenvorschrift (S. 492) entsprechend, 98% der im Zeitpunkt 0 im Gleichgewicht gelösten Si(OH)₄, das sind 0,12 mg SiO₂/ml, umgesetzt haben (S. 492, 493). Gefunden wurden aber zu dieser Zeit bereits mehr als die doppelte Menge (0,26 mg SiO₂/ml). Die Kurve steigt darüber hinaus immer noch weiter bis etwa zur 22. Min. recht steil an. Das kann nur ein rasches Nachliefern der Monokieselsäure vom Rande der Kieselsäurenetze her bedeuten; vielleicht unter aktiver Mitwirkung der Molybdänsäure. In den er-

Abb. 4. Die in einem 1 Jahr alten Kieselsäuresol (21 mg SiO₂/ml Sol, pH 4,5) mit Molybdänsäure nachweisbare Monokieselsäure in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. 1 ml Sol und 20 ml Molybdänsäure-Reagens mit H₂O auf 100 ml verdünnt.

sten 22 Min. sind 0,32 mg SiO₂, das sind 1,5% der eingesetzten kolloiden Kieselsäure, in Lösung gegangen. Von da ab verläuft die Kurve linear mit verminderter Neigung bis etwa zur 85. Minute. Zu diesem Zeitpunkt sind 3,8% der eingesetzten kolloiden Kieselsäure abhydrolysiert. Nach dieser Zeit zieht sich die Kurve mit weiter herabgesetzter Neigung geradlinig fort bis zur Beendigung der 4 Stdn. währenden Messung.

Welcher Art sind die in den ersten 85 Min. besonders rasch abhydrolysierenden Gruppen des Randes? Die Bildung eines SiO₄-Tetraeder-Sechsrings (Abb. 1) des Kieselsäurenetzes aus Si(OH)₄ wie auch seine Auflösung zu Si(OH)₄ vermag nur über eine Anzahl definierter Zwischenstufen zu erfolgen, die sich im Gleichgewicht alle gleichzeitig in bestimmten Verhältnissen am Netzrande vorfinden.

In Abb. 5 sind solche Zwischenstufen a, b, c am Netzrand eingezeichnet. Bezüglich der Geschwindigkeit ihrer hydrolytischen Spaltung zu Si(OH)₄ ordnen sich diese Gruppen unzweifelhaft in folgende Reihe: 1. die nur einseitig durch Si – O – Si –

Abb. 5. Das Netz der Kieselsäure H₂Si₂O₅ und seine Randzone in verschiedenen Stadien seines Wachstums: a) saubere Kante des zweidimensionalen Kristalls, b), c) und d) verschiedene Wachstumsstadien.

Bindungen angehefteten Gruppen b und c, 2. die exponierten Sechsringe d und 3. die in das Netz vollständig eingeordneten Ringe a. Anzunehmen, daß diese Gruppen in dieser Reihenfolge in den drei Zeitabschnitten der Kurve Abb. 4 zur Geltung kommen, dürfte gerechtfertigt sein. Bezeichnet man die unter 1 und 2 angeführten Gruppen b, c, d ganz allgemein als die hydrolyseaktiven, dann besagt die Kurve, daß etwa 4% der gesamten Siliciumatome sich in Form hydrolyseaktiver Gruppen am Rande der Kieselsäurenetze befinden. Dieser Prozentsatz ist doch so bedeutend, daß auch eine andere Reaktion, die Grignardierung der Kieselsäure, sogar präparativ auf eine Reaktion OH-reicherer Randgruppen zurückgeführt werden konnte⁷.

Die unter 1. c.^{3,4} angeführten Autoren bestimmten im Lösungsgleichgewicht neben Monokieselsäure und kolloider Kieselsäure auch selbständige Zwischenstufen geringeren Kondensationsgrades, die sie als Oligokieselsäuren³ bzw. als "active polymer"⁴ bezeichneten. Ihre Bestimmungen führten sie aus, ohne Kolloidphase und Lösung voneinander zu trennen. Eine kolloide Kieselsäurelösung enthält jedoch, wie im Abschnitt 1 dieser Arbeit bewiesen ist, nur zwei Arten von Teilchen: Kolloidteilchen der Kieselsäure $(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}(\text{OH})_6$ und $\text{Si}(\text{OH})_4$ Moleküle.

Der Widerspruch löst sich in einer für beide Teile befriedigenden Weise durch die Deutung der gelösten aktiven Kondensations-Zwischenstufen als hydrolyseaktive Randgruppen der Kieselsäurenetze.

Die Kolloidstruktur der Kieselsäure

1. Beim Altern eines Kieselsäuresoles bleibt die Lipidoidstruktur seiner Teilchen erhalten^{1,2}. Das bedeutet: unabhängig vom Altern bzw. vom Mol.-Gew. und von der Größe der Einzelnetze bleibt die molare Oberfläche [auf die Formeleinheit $(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}(\text{OH})_6$ bezogen] konstant. Darüber hinaus verlangt die durch Abb. 2 wiedergegebene Struktur auch eine weitgehende Konstanz des Verhältnisses Umfang : Fläche der Netze oder mehr chemisch ausgedrückt der Si-Atome der NetZRänder zu den gesamten Si-Atomen der Netze unabhängig vom Mol.-Gew. der Kolloidteilchen.

Die gesamten Si-Atome eines abgemessenen Volumens Kieselsäuresol sind bestimmbar; die Si-

Atome der NetZRänder bisher nicht. Es steht uns jedoch der an eine Bestimmung grenzende Nachweis des Prozentsatzes der hydrolyseaktiven Randgruppen (b, c, d) (Abb. 5) vom Gesamt-Si zur Verfügung. Wir bezeichnen der Kürze halber die Gesamtmenge Silicium mit $\text{Si}_{\text{ges.}}$, die Si-Atome der NetZRänder mit Si_{Rand} und die der aktiven Gruppen des Randes mit $\text{Si}_{\text{akt.Rand}}$. Man darf wohl, zumindest im Gleichgewicht, $\text{Si}_{\text{akt.Rand}}$ proportional Si_{Rand} setzen. Unter dieser Voraussetzung ist die in Abb. 2 wiedergegebene Strukturvorstellung durch den Vergleich der Verhältnisse $\text{Si}_{\text{akt.Rand}} : \text{Si}_{\text{ges.}}$ zweier Sole verschiedenen Alters prüfbar.

Zwei Arten des Wachstums der Kolloidteilchen sind als Extremfälle in Betracht zu ziehen:

A: die Verknüpfung primär entstehender kleiner Netze über Rand-Si—O—Si-Brücken zu Netzverbänden (Abb. 2) höheren Molekulargewichts.

B: das Wachstum einzelner Netze zu einheitlichen größeren.

Der Einfluß des Teilchenwachstums nach A und nach B auf das Verhältnis $\text{Si}_{\text{akt.Rand}} : \text{Si}_{\text{ges.}}$ ist in Abb. 6 an einem einfachen geometrischen Beispiel dargelegt.

A			
Mol.-Gew.		Verhältnis	1 : 4
Oberflächen		Verhältnis	1 : 4
Umfang		Verhältnis	1 : 4
Gesamt-Si		Verhältnis	1 : 4
Umfang	$\frac{\text{Si}_{\text{Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}}$		
Oberfl.	$\frac{\text{Si}_{\text{akt.Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}}$		
	bzw. $\frac{\text{Si}_{\text{akt.Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}} \cdot F$	Verhältnis	1 : 1
(F = irgendein Faktor)

B			
Mol.-Gew.		Verhältnis	1 : 4
Oberflächen		Verhältnis	1 : 4
Umfang		Verhältnis	1 : 2
Gesamt-Si		Verhältnis	1 : 4
Umfang	$\frac{\text{Si}_{\text{Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}}$		
Oberfl.	$\frac{\text{Si}_{\text{akt.Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}}$		
	bzw. $\frac{\text{Si}_{\text{akt.Rand}}}{\text{Si}_{\text{gesamt}}} \cdot F$	Verhältnis	2 : 1
(F = irgendein Faktor)			

Abb. 6. Geometrisches Beispiel für Einfluß des Teilchenwachstums auf das Verhältnis $\text{Si}_{\text{akt.Rand}} : \text{Si}_{\text{ges.}}$.

Zwei Sole, ein 1 Jahr altes mit dem mittleren Mol.-Gew. > 400 000 seiner Teilchen und ein junges

⁷ R. REISE, Dissertation, Marburg 1960, Institut für Siliciumchemie.

nur 3 Wochen altes mit dem mittleren Mol.-Gew. 100 000 kamen zum Vergleich. Sie stehen zueinander im Mol.-Gew.-Verhältnis 1 : 4 gleich wie in dem eben dargelegten geometrischen Beispiel. Angaben über die Bestimmung des Verhältnisses $Si_{akt.Rand} : Si_{ges.}$ des alten Soles mit dem Mol.-Gew. 400 000 finden sich in Tab. 1 und Abb. 4. In analoger Weise ist dieses Verhältnis für das junge Sol mit dem Mol.-Gew. 100 000 ermittelt worden Abb. 7, Tab. 7.

Abb. 7. Die in einem 3 Wochen alten Kieselsäuresol (18,8 mg SiO_2 /ml; pH 4,5) mit Molybdänsäure nachweisbare Monokieselsäure in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (1 ml Sol + 20 ml Molybdänsäure-Reagens mit H_2O auf 100 ml verdünnt; $t = 20^\circ$).

Fort-schreitende Versuchszeit [Min.]	Ermitteltes $Si(OH)_4$ mg SiO_2 /ml	mg SiO_2 /ml Sol nach Abzug von 0,18 mg SiO_2 /ml Sol (Monokiesel- säure- Gehalt *)	% Si von der Gesamtzahl Si der umgesetzten kolloiden Kieselsäure
20	0,51	0,33	1,75
70	0,98	0,80	4,3

Tab. 7 zu Abb. 7.

Der augenfälligen Übereinstimmung der Kurven Abb. 4 und Abb. 7 nach liegen beiden übereinstimmende Vorgänge zugrunde, so daß sie unmittelbar vergleichbar sind. Die Lösungsgeschwindigkeit ist in *allen drei Abschnitten der Kurve* Abb. 7 etwas größer als in Kurve Abb. 4. Ursache dieses Unterschiedes kann also nicht in einer speziellen Beeinflussung des Randes durch die noch nicht vollständig erreichte Gleichgewichts-Einstellung liegen. Eine ungehemmte Diffusion in die kleineren Netzverbände im Vergleich zu den größeren geknäulten könnte möglicherweise ein rascheres Inlösungsgehen der kleineren verursachen. Dieser Frage weiter nachzugehen

* Die Gleichgewichts-Konzentration von etwa 0,12 mg SiO_2 /ml Sol in Form von Monokieselsäure hat sich bei diesem jungen Sol noch nicht ganz eingestellt.

lohnt indes nicht, denn der Unterschied ist in Hinblick auf unser Vorhaben nicht wesentlich.

Das Verhältnis $Si_{akt.Rand} : Si_{ges.}$ bzw. die Prozente der $Si_{akt.Rand}$ betragen 3,8% bei dem Sol mit dem Mol.-Gew. 400 000 (s. Tab. 4) und 4,3% bei dem Sol mit dem Mol.-Gew. 100 000 (s. Tab. 7). Das Verhältnis beider Werte zueinander ist $3,8 : 4,3 = 1 : 1,13$. Es weicht also nur um etwa 11% von dem zu 1 : 1 berechneten des Falles A der Abb. 6 ab. Das Ergebnis entscheidet demnach eindeutig zu Gunsten des Falles A (Abb. 6). Im Falle B müßte sich ein Unterschied der beiden Prozentzahlen von wenigstens 100% ergeben. Die Größe der Netze bleibt demnach nahezu konstant, unberührt von dem mit dem Altern anwachsenden Mol.-Gew. der Kolloidteilchen. Das Strukturprinzip Abb. 2 der Kolloidteilchen der Kieselsäure darf jetzt auch von der chemischen Seite her als gesichert gelten.

2. Wie groß ist ein Netz? Wieviel Netze enthält beispielsweise ein Kolloidteilchen eines Grahamsols vom Mol.-Gew. 400 000? (Vorschrift für die Herstellung des untersuchten Grahamsols s. l. c.¹.) Es versteht sich von selbst, daß die Größe der einzelnen Netze von den Darstellungsbedingungen der Sole abhängt und daß die Sole außerdem polydispers sind. Die im folgenden mitgeteilten Messungen und Überlegungen sollen deshalb nur das allgemeine Prinzip des Aufbaus der Kolloidteilchen von Kieselsäuresolen an einem speziellen Beispiel verdeutlichen.

Wir versuchten, die Kolloidteilchen eines Soles elektronenmikroskopisch abzubilden. Es gelingt nur Kolloidteilchen sichtbar werden zu lassen, nicht aber einzelne sie aufbauende Netze; diese sind zu dünn ($\sim 5 \text{ \AA}$), um einen ausreichenden elektronenmikroskopischen Kontrast zu liefern. Je dichter die Netze ineinander verknäult sind, um so mehr nähern sich die Umrisse der Kolloidteilchen den Netzdimensionen. Dieser Zustand der Knäulung ist überhaupt erst Vorbedingung für das Sichtbarwerden der Kolloidteilchen im elektronenmikroskopischen Bild. Das für die elektronenmikroskopische Untersuchung erforderliche scharfe Trocknen der Teilchen fördert naturgemäß ihre Knäulung.

Die Bedingungen zur Aufbringung möglichst voneinander gesonderter Kolloidteilchen auf die Objektblende des Elektronenmikroskopes waren: Verdünnung eines älteren Kieselsäuresoles (Mol.-Gew. $> 400\,000$, natürliches pH 4,5) auf 0,1 mg SiO_2 /ml, Aufbringen eines sehr kleinen Tropfens davon auf

die Objektblende von dem innerhalb weniger Sek. der größte Teil des Tropfens wieder entfernt wird. Die eingetrocknete Spur des Soles ist das abzubildende Objekt. Die Aufnahme ergibt ein recht gut auszuwertendes Bild der Kolloidteilchen. Dunkle, rundliche, nicht sehr scharf begrenzte Gebilde, einzeln, öfters auch zusammengelagert, heben sich deutlich vom Untergrund ab. Ihr Durchmesser beträgt im Mittel etwa 2,2 mm bei 150 000-facher Vergrößerung. Das bedeutet einen mittleren Durchmesser der Kolloidteilchen von 145 Å bzw. eines Radius von ca. 70 Å^{*}-Einheiten.

Aus den hydrodynamischen Eigenschaften analoger Sole von ähnlichem Mol.-Gew. sind schon Radien der Kolloidteilchen berechnet worden²: $r = 65 \text{ Å}$ aus einem alkalisch (p_H 8) aufbewahrten Sol dichtester Knäulung der Netze und $r = 87 \text{ Å}$ aus einem Normalsol (p_H 4,5) weniger geknäulter Kolloidteilchen.

Alle diese Werte liegen verhältnismäßig nahe beieinander.

Das einzelne Netz ist naturgemäß kleiner als das im Elektronenmikroskop sichtbare Kolloidteilchen, das ja aus einem Knäul von mehreren Einzelnetzen besteht. Legt man deshalb unseren Überlegungen einen Radius von 50 Å pro Netz zugrunde, einen Wert, den man bei Betrachtung eines Modells eines derartigen Knäuls noch als zu groß ansehen muß, so sind folgende Angaben über den Aufbau der Kolloidteilchen des untersuchten Sols möglich: Netzoberfläche: $< 7850 \text{ Å}^2$ entsprechend 112 Formeleinheiten $[(\text{Si}_6\text{O}_6)\text{O}_{6/2}](\text{OH})_6$ vom Mol.-Gew. 415; Netz-Mol.-Gew.: $< 46\,500$. Zahl der Netze eines Kolloidteilchens vom Mol.-Gew. 400 000: > 8 .

3. Das hydrodynamische Verhalten der Kieselsäuresole² läßt auf eine leichte Beweglichkeit der die Kolloidteilchen aufbauenden Netze zueinander schließen und, sich daraus ergebend, auch auf recht gelenkige Verbindungsglieder zwischen den Netzen. Eine bevorzugte Kondensationsfähigkeit der hydroxylreichen aktiven Randgruppen wie

könnten sich dahingehend auswirken. Die Beweg-

lichkeit der Netze ist sicher auch von wesentlichem Einfluß auf die Vorgänge der Koagulation der Netzverbände.

Was geschieht, wenn ein Kieselsäuresol koaguliert? Wir kennen zwei Arten koagulierter Sole: die bekannte Kieselsäuregallerte und die nicht so allgemein bekannten silbrig glänzenden, kristallin aussehenden Schuppen, die sich beim Ausfrieren eines Kieselsäuresols ausscheiden. In der Gallerte wie in den Schuppen bewahren die Kolloidteilchen ihre Selbständigkeit; denn eine Aufladung durch Thoriumionen bewirkt rasche und quantitative Peptisation zum Sol¹.

In den Kieselsäureschuppen erwarteten wir, einen Ordnungszustand vorzufinden, der wesentliche Struktureigenschaften der Kieselsäure offenbaren konnte. Schon die mikroskopische Betrachtung Abb. 8** und Abb. 9 ordnet die Struktur der Kieselsäureschuppen – zunächst einmal rein phänomenologisch – in die der Verbindungen Siloxen, Graphitsäure und Biotitkieselsäure⁹ ein.

Man sieht in den Mikrophographien von Siloxen, Graphitsäure und Biotitkieselsäure⁹ in Aufsicht flach liegende Blättchen, in Seitensicht Stöße aneinander geschichteter sehr dünner Blättchen wie bei einem Paket Spielkarten. Die Blättchen wiederum bestehen aus Stößen gleich großer Netze einfach molekularer Dicke. Die Struktur dieser Verbindungen erklärt sich aus ihrer Entstehungsweise. Ohne zwischendurch in Lösung zu gehen, unter Beibehaltung der ursprünglichen Form, nur lose übereinander geschichtet, werden die Netze aus den Schichtgittern in Freiheit gesetzt. Gerade umgekehrt entstehen aus dem Lösungszustand der kleinen Si(OH)_4 -Moleküle durch Kondensation die Netzverbände der Kolloidteilchen der Kieselsäure, die durch Ausfrieren aus dem Sol zu den Schuppen zusammentreten.

Darf man, wie die Mikrophographien glaubhaft machen, auf weitgehend übereinstimmende Ordnungszustände in den Kieselsäureschuppen und den Siloxenblättchen schließen? Die Möglichkeit einer größeren Auflösung durch das Elektronenmikroskop erlaubt eine Entscheidung in dieser Frage zu treffen.

Vorbedingung für eine erfolgreiche Untersuchung dieser Art ist eine sehr weitgehende Zerkleinerung der Schuppen; das ist bereits bei der Untersuchung der

* Vor uns benutzten schon andere Autoren, z. B. O. E. RAD-CZEWSKI und H. RICHTER⁸, R. K. ILER⁸ und andere diese Methode zur Sichtbarmachung der Kolloidteilchen von Kieselsäuresolen.

** Abb. 8–11 s. Tafel S. 546 d.

⁸ O. A. RAD-CZEWSKI u. H. RICHTER, Kolloid-Z. **96**, 1 [1941]; R. K. ILER, The colloid chemistry of silica and silicates, Ithaca, New York 1955.

⁹ H. KAUTSKY u. G. HERZBERG, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 81 [1925].

Siloxenstruktur klar geworden. Bei lepidoiden Substanzen ist ein Zerkleinern — anschaulicher gesagt ein Zerschmieren — zwischen zwei Objektträgern in zweierlei Richtung wirksam: Infolge der außerordentlichen Spaltbarkeit in Richtung der Schichten gleiten diese auseinander zu immer dünneren und dadurch einheitlicheren Schuppen. Die mechanische Beanspruchung bewirkt darüberhinaus ein Zerbrechen senkrecht zur Schichtebene. Sind bevorzugte Spaltrichtungen vorhanden, so bringt ein immer weiter getriebenes Zerbrechen zunehmend prägnanter die Symmetrie der Spaltrichtungen zum Ausdruck. Wie klar konnten auf diese Art einzelne scharf umgrenzte sechseckige Kristalle des Siloxens sichtbar gemacht werden ¹⁰.

Die ausgefrorene getrocknete Kieselsäure ist nach länger währendem gründlichem Zerschmieren zwischen zwei Objektträgern in dünner Schicht möglichst gleichmäßig verteilt, durch Abtupfen auf die mit einer Formvarfolie überzogenen Objektblende übertragen worden. Die Aufnahmen wurden mit einem Siemens-Elektronenmikroskop Elmiskop I bei einer Strahlspannung von 80 kV und 20 000-facher Vergrößerung gemacht und lichtoptisch nachvergrößert (Maßstab eingezeichnet). Abb. 10 und Abb. 11.

Abb. 10 läßt eindeutig den kristallinen Charakter mit deutlichen Hinweisen auf eine hexagonale Spaltbarkeit erkennen, die in Abb. 11 an einem teilweise hervortretenden Sechseck (Pfeil) besonders greifbar wird.

Die hexagonale Spaltbarkeit ist mit diesen und anderen hier nicht wiedergegebenen Abbildungen eindeutig nachgewiesen, wenn auch die Spaltstücke nicht derart scharf wie beim Siloxen begrenzt sind. Das ist auch gar nicht zu erwarten. Beim Siloxen sind es einem Schichtgitter entstammende, einheitliche, gleichgerichtet übereinanderliegende, zweidimensionale Kristalle, welche die Schuppen bilden. Bei der Kieselsäure kann aus den Netzverbänden der Kolloidteilchen nur ein feinstes, dichtes Flitterwerk von strukturell weitgehend gleichgerichtet

neben- und übereinander angeordneten Netzverbänden entstehen.

Wie vermögen sich die Netzverbände der Kolloidteilchen zu einer derartigen Struktur zusammenzufügen?

Beim Einfrieren drängt, wie man weiß ³, das Kristallwachstum des Eises von der zylindrischen Gefäßwand her das Sol nicht auf einen immer kleiner werdenden Flüssigkeitszylinder zusammen; vielmehr bilden sich ganz unregelmäßig verteilt, kleinere Bezirke, in denen sich das Sol zunehmend konzentriert, bis schließlich nur noch Eis und darin fein verteilt, feste schuppige Kieselsäure vorhanden sind. Zwei Kräfte bestimmen in erster Linie die Art der Ausscheidung der festen Kieselsäure: Anziehungskräfte, die mit zunehmender Solkonzentration eine gegenseitige Adsorption der Netze bedingen. Das sich daraus ergebende — energetisch verständliche — Bestreben, möglichst große Berührungsflächen der Netze der Kolloidteilchen zu bilden, muß eine Parallelrichtung der Netzverbände, eine gerichtete Koagulation der Schuppen bewirken. Dazu kommt der mit dem Einfrieren wirksam werdende Eisdruck. Aus alledem ist aber die hexagonale Symmetrie der Spaltbarkeit der Schuppen noch nicht zu verstehen. Sie erfordert eine, den gemeinsamen Symmetrieeigenschaften der Netzverbände folgende, weitgehende gegenseitige Ausrichtung der übereinander liegenden, parallel gerichteten Netzverbände. Es mag an der Beweglichkeit der kleinen Netze liegen, daß sich die Netzverbände nicht nur parallel zu richten, sondern auch in eine strukturell gleichgerichtete energetisch begünstigte Lage gemeinsam einzuordnen vermögen.

Wir sind der Deutschen Forschungsgemeinschaft und auch dem Fonds der Chemie sowie der Adolf von Haeuserstiftung sehr dankbar für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ H. KAUTSKY, W. VOGEL u. F. OETERS, Z. Naturforschg. **10 b**, 597 [1955].