

**Kernmagnetische Relaxationszeit-Messungen
an OH-Protonen einer kristallinen Kieselsäure**

E. K.-H. Wittich und J. Voitländer

Institut für Physikalische Chemie der Universität München

G. Lagaly

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel *

(Z. Naturforsch. **30 a**, 1330–1331 [1975];
eingegangen am 26. Juli 1975)

*Nuclear Magnetic Relaxation Measurements
on the OH-Protons of a Crystalline Silicic Acid*

The transversal relaxation times of the OH-protons of a crystalline silicic acid were measured. Two relaxation processes, clearly separated from each other, are related to the OH-protons in the silicate layers and to the OH-protons of water molecules in the interlayer spaces. From the initial magnetizations information is obtained about the water content in the interlayer space which does well agree with results given in thermal decomposition curves.

Die Impulsspektroskopie an OH-Protonen bietet die Möglichkeit, verschiedenartig gebundene Protonen im Festkörper zu unterscheiden. Besonders geeignet für diese Untersuchungen scheint eine feinteilige kristalline Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ zu sein.

Die Kieselsäure wurde durch Austausch der Natriumionen des synthetischen Natriumsilicates $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt^{1–3}, das auch als Mineral Magadiit vorkommt^{4–6, 9}. Untersucht wurden lufttrockene $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 5,4 \text{H}_2\text{O}$ und lufttrockene, angefeuchtete und bei 80 °C über P_4O_{10} getrocknete Präparate einer wasserärmeren Form $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Zum Vergleich wurde auch $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ gemessen. Die Messungen wurden mit einem Bruker-Impulsspektrometer SXP 4-100 und

einem Varian-Magneten durchgeführt, wobei zur Justierung des Bruker-Armes am Varian-Magneten eine vibrationsarme Halterung gebaut worden war. Es wurde an OH-Protonen die transversale Relaxation bei Raumtemperatur gemessen. In allen Fällen wird ein charakteristischer Verlauf der transversalen Magnetisierung beobachtet (Abb. 1):

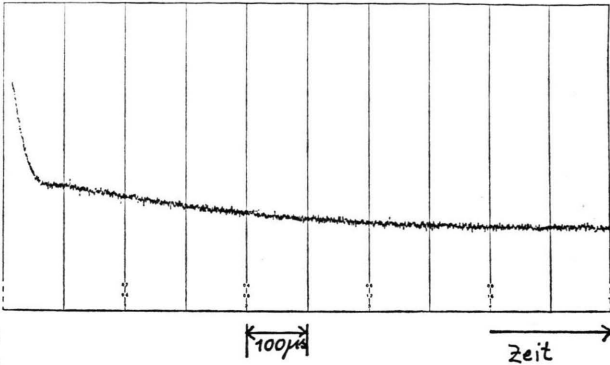


Abb. 1. Verlauf des Freien Induktionsabfalls, gemessen an $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (bei 80 °C über P_4O_{10} getrocknet).

- 1. Ein steiler Abfall mit T_2 -Werten von 15–18 µs und
- 2. deutlich von dem steilen Abfall getrennt, ein weiterer Relaxationsprozeß mit T_2 -Werten von rund 300 µs.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Neben den T_2 -Werten ist der graphisch bestimmte Quotient Q angegeben:

$$Q = \frac{\text{Anfangsmagnetisierung des steilen Abfalls}}{\text{Anfangsmagnetisierung des flachen Abfalls}};$$

Kieselsäure						
Meßgröße	No. 1 luft- trocken	No. 2 luft- trocken	No. 3 luft- trocken	No. 3 ange- feuchtet	No. 3 80 °C/ P_4O_{10} getrocknet	(Natrium- silikat luft- trocken)
T_2 des steilen Abfalls	17	15	17	18	17	(23)
T_2 des flachen Abfalls	366	290	383	343	366	(170)
Q-Werte	0,74	0,52	1,32	1,18	1,5	(3,54)
T_2 des steilen Abfalls		15	17	18	17	
T_2 des flachen Abfalls		270	330	337	392	
Q-Werte		0,52	1,27	1,28	1,88	

Tab. 1. Relaxationszeiten T_2 (in µs) und das Verhältnis Q der Anfangsmagnetisierungen.

* D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Voitländer, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstraße 11.



dabei ist die Anfangsmagnetisierung der Anzahl der relaxierenden Protonen proportional. Offensichtlich stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit die für die lufttrockene und für die angefeuchtete Probe erhaltenen Werte überein, während bei der getrockneten Probe der Anteil der Protonen des flachverlaufenden Abfalls kleiner geworden ist. Der Tab. 1 sind die an dem Natriumsilicat gefundenen Werte in Klammern beigelegt. Offensichtlich unterscheidet sich die Natriumverbindung von den Kieselsäuren deutlich in dem Q -Wert und in dem T_2 -Wert des flachen Abfalls.

Die T_2 -Werte des steilen Abfalls liegen in der Größenordnung von 10^{-5} s, in der bekanntlich die transversalen Relaxationszeiten von Festkörperprotonen gefunden werden.

Die T_2 -Werte des flachen Abfalls schwanken um $300 \mu\text{s}$ und sind Werten vergleichbar, die für Silanolprotonen des Silicagels gefunden wurden⁷. Für physisorbiertes Wasser liegen die transversalen Relaxationszeiten im Bereich von Millisekunden⁸; daher treten zwischen den lufttrockenen und angefeuchteten Präparaten keine Unterschiede auf.

Zur Deutung der beobachteten Werte hat man die besondere Struktur der Kieselsäure zu berücksichtigen. Sie besteht aus strukturell noch nicht näher bekannten Schichten⁶ der Stöchiometrie $\text{Si}_{14}\text{O}_{28-x}(\text{OH})_{2x}$, die parallel übereinander gelagert und jeweils durch eine monomolekulare Schicht von Wassermolekeln getrennt sind. Die Wassermolekeln zwischen den Silicatschichten könnten als physisorbiert – mit Relaxationszeiten im Millisekundenbereich – oder als fester gebundene Molekeln mit Relaxationszeiten im Bereich von $300 \mu\text{s}$ aufgefaßt werden. Auf Grund der thermischen Abbaukurven liegt $2x$ in $\text{Si}_{14}\text{O}_{28-x}(\text{OH})_{2x}$ in der Größenordnung von 5,4. Betrachtet man die 5,4 Protonen als verantwortlich für den steilen Induktionsabfall, dann ließen sich die 7,4 Protonen der $3,7 \text{ H}_2\text{O}$ Molekeln im Schichtzwischenraum (aus $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$

$5,4 \text{ H}_2\text{O}$ folgt $6,4 - 2,7 = 3,7 \text{ H}_2\text{O}$) dem flachen Abfall zuordnen. Dies ergibt einen Q -Wert von

$$Q = 5,4/7,4 = 0,73,$$

der mit den Werten der Präparate 1 und 2 gut übereinstimmt. Präparat 3 wurde unter etwas anderen Bedingungen hergestellt, es enthält weniger H_2O im Schichtzwischenraum und hat dementsprechend einen größeren Q -Wert. Aus dem Q -Wert berechnet man einen Protonengehalt von $5,4/1,3 = 4,2$ im Schichtzwischenraum und einen Gesamtprotonengehalt von $4,2 + 5,4 = 9,6$ – entsprechend $4,8 \text{ H}_2\text{O}/14 \text{ SiO}_2$ – in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 5,0. Nach Trocknung erhöht sich Q weiter, weil sich der Wassergehalt im Schichtzwischenraum etwas erniedrigt. Mit $Q = 1,5$ z. B. berechnet man für den Schichtzwischenraum einen Protonengehalt von $5,4/1,5 = 3,6$ bzw. $4,5 \text{ H}_2\text{O}/14 \text{ SiO}_2$.

Die Messungen sprechen dafür, daß das Wasser zwischen den Schichten nicht als physisorbiert betrachtet werden kann. Dies stimmt mit den bisherigen Ergebnissen³ über die hohe thermische Stabilität des Schichtzwischenwassers überein.

Andere Verhältnisse scheinen bei der Natriumverbindung $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ vorzuliegen. Die Silicatschicht sollte wie in der Kieselsäure etwa 2,7 Mole H_2O festgebunden enthalten. Aus dem hohen Q -Wert von 3,5 folgt, daß nur 0,8 Mole H_2O dem flachen Abfall zuzuordnen sind, so daß $11 - (2,7 + 0,8) = 7,5$ Mole H_2O noch lockerer gebunden (physisorbiert) vorliegen. Tatsächlich werden von den 11 Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$ 7,5 Mole H_2O sehr leicht abgegeben.

Die Untersuchungen – auch an ähnlichen Systemen – werden fortgesetzt.

E. K.-H. W. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

¹ G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, Z. Naturforsch. **28b**, 234 [1973].

² G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, Amer. Mineral. **60** [1975], im Druck.

³ G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, Amer. Mineral. **60** [1975], im Druck.

⁴ H. P. Eugster, Science **157**, 1177 [1967].

⁵ J. L. McAtee, R. House u. H. P. Eugster, Amer. Mineral. **53**, 2061 [1968].

⁶ G. W. Brindley, Amer. Mineral. **54**, 1583 [1969].

⁷ D. E. O'Reilly, H. P. Leftin u. W. K. Hall, J. Chem. Phys. **29**, 970 [1958].

⁸ V. M. Bermudez, J. Phys. Chem. **74**, 4160 [1970].

⁹ G. Maglione, Bull. Serv. Carte Géol. Als Lorr. **23**, 177 [1970].