

Über zwei neue Bariumbromidsilicate und den molekularen Aufbau ihrer Silicatanionen

A. WINKLER*, D. HOEBBEL, T. REIHER und P. SARV

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der AdW der DDR und Zentralinstitut für Organische Chemie der AdW der DDR

Tallinn (UdSSR), Institut für Chemische Physik und Biophysik des Estnischen Akademie der Wissenschaften

Inhaltsübersicht. Zwei bisher unbekannte Bariumbromidsilicate der Zusammensetzung $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ und $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ wurden durch Erhitzen von Gemischen aus BaCO_3 und SiO_2 im Molverhältnis 1,5:1 bzw. 1:1 mit überschüssigem BaBr_2 dargestellt. Der molekulare Aufbau ihrer Silicatanionen wurde mittels Molybdatmethode, hochauflösender Festkörper ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und Trimethylsilylierung mit anschließender Identifizierung des entstehenden Esters untersucht. Die Verbindungen sind als $\text{Ba}_7[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{Br}_8$ und $\text{Ba}_{15}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{Br}_{18}$ zu formulieren.

Two New Barium Bromide Silicates and the Molecular Constitution of their Silicate Anions

Abstract. Two new barium bromide silicates $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ and $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ were prepared by heating mixtures of BaCO_3 and SiO_2 of 1.5:1 and 1:1 molar ratio, respectively, with an excess of BaBr_2 . The molecular constitution of the silicate anions was investigated by means of the molybdate method, solid-state high-resolution ^{29}Si -NMR spectroscopy, and the trimethylsilylation method followed by identification of the esters formed. The two compounds can be formulated as $\text{Ba}_7[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{Br}_8$ and $\text{Ba}_{15}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{Br}_{18}$.

Einleitung

In früheren Arbeiten [1, 2] wurde gezeigt, daß in Erdalkalichloridsilicaten der allgemeinen Zusammensetzung $a \text{ MO} \cdot b \text{ SiO}_2 \cdot c \text{ MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ oder Ba) bei einem MO/SiO_2 -Verhältnis von 2 bzw. 1,5 erwartungsgemäß Mono- bzw. Disilicatanionen vorliegen, während in Verbindungen, denen ein MO/SiO_2 -Verhältnis von 1 zugrunde liegt, Silicatanionentypen auftreten, die bei den entsprechenden chloridfreien Silicaten dieser Kationen bisher nicht bekannt sind. So sind die Verbindungen $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ je nach vorliegender Modifikation aus Cyclotri- oder Einfachkettensilicatanionen aufgebaut, während in den Chloridsilicaten $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ bzw. $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SrCl}_2$ Cyclohexa- und im $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaCl}_2$ Cycloheptasilicatanionen vorliegen. Diese Befunde wurden auf eine Matrixwirkung der $[\text{MO}_x]$ - bzw. $[\text{MO}_x\text{Cl}_y]$ -Polyederstrukturen dieser Verbindungen zurückgeführt, deren geometrische Anordnung durch die unterschiedlichen Ladungen und Radien der beteiligten Ionen beeinflusst wird. Um

diesen Effekt an weiteren Beispielen nachzuweisen, wurde versucht, die Kationenpolyeder von Erdalkalisilicaten statt durch Chlorideinbau durch den Einbau der größeren Bromidionen zu modifizieren und so zu prüfen, ob und in welcher Weise hierdurch die Struktur der sich bildenden Silicatanionen beeinflußt wird. Das einzige bisher bekannte Erdalkalibromidsilicat ist das von GARCIA [3] beschriebene $2 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$. Diese Verbindung kristallisiert in einem mit dem des Chloridsilicates $2 \text{ BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaCl}_2$ isotypen Gitter [3] und sollte daher wie dieses Monosilicatanionen [1] enthalten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, im System $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{BaBr}_2$ nach Verbindungen mit einem MO/SiO_2 -Verhältnis 1,5 bzw. 1 zu suchen und ihre Silicatanionenstruktur aufzuklären.

Allgemeiner Teil

Zur Darstellung der gesuchten Verbindungen wurden Mischungen von BaCO_3 mit amorpher Kieselsäure (Wassergehalt $< 1\%$) oder schwinggemahlenem Quarz (spez. Oberfläche nach BET = $3,7 \text{ m}^2/\text{g}$) im Molverhältnis 1,5 bzw. 1 mit einem Überschuß an wasserfreiem BaBr_2 (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{BaBr}_2 = 2,5$) im Platinschiffchen auf 860°C erhitzt. Um die Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit auf die BaBr_2 -Schmelze auszuschließen, wurde der Ofenraum mit getrocknetem Reinstickstoff gespült. Nach 2stündigem Erhitzen wurde zur besseren Durchmischung der Reaktionspartner das Schiffchen im Exsikkator abgekühlt, sein Inhalt unter Feuchtigkeitsausschluß gemörsert und erneut 2 Stunden erhitzt. Zur Entfernung von überschüssigem BaBr_2 wurden die abgekühlten Reaktionsprodukte mit getrocknetem Methanol ausgewaschen und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Die so erhaltenen Produkte haben nach der chemischen Analyse die Zusammensetzung $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ bzw. $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$. Das BaO/SiO_2 -Verhältnis entspricht damit dem der jeweils eingesetzten Ausgangsmischung von 1,5 bzw. 1. Außerdem ist in beiden Substanzen BaBr_2 in nicht mit Methanol herauslösbarer Form eingebaut.

Charakteristische Röntgenreflexe (Guinier-Aufnahmen, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, d-Werte in pm, Intensitäten visuell geschätzt: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach).

$3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$: 491 (m), 469 (s), 417 (st), 402 (st), 396 (s), 389 (sst), 360 (ss), 351 (ss), 318 (ss), 314 (ss), 309 (sst), 290 (s), 289 (st), 282 (st), 272 (m), 265 (s), 244 (sst), 233 (m), 229 (m), 209 (st), 205 (ss).

$2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$: 783 (s), 418 (st), 391 (m), 369 (s), 350 (ss), 340 (s), 326 (m), 312 (m), 301 (m), 295 (sst), 280 (s), 276 (m), 268 (st), 264 (m), 260 (s), 249 (s), 246 (ss), 238 (s), 235 (s), 227 (s), 225 (s), 223 (st), 220 (s), 216 (ss), 214 (m), 210 (m), 208 (s), 205 (s), 195 (ss), 186 (s).

Die d-Werte des $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ zeigen Ähnlichkeiten mit denen des $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaCl}_2$ [4], so daß ein isotyper Kristallbau möglich ist. Beim $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ besteht dagegen keine Ähnlichkeit der d-Werte mit denen des $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaCl}_2$.

Zur Aufklärung der Konstitution der Silicatanionen wurden die beiden Substanzen zunächst mittels Molybdatmethode [5, 6] untersucht. Dabei wird die Geschwindigkeit der Silicomolybdänsäurebildung beim Umsatz des in $n/10 \text{ HCl}$ gelösten Silicates mit Molybdänsäure als Maß für den Kondensationsgrad der Silicatanionen genutzt. Die durch logarithmische Auftragung des nicht umgesetzten SiO_2 gegen die Reaktionszeit erhaltenen Molybdatreaktionskurven

sind im Falle des $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ der eines dimeren und beim $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ der eines hexameren Silicates ähnlich (Abb. 1).

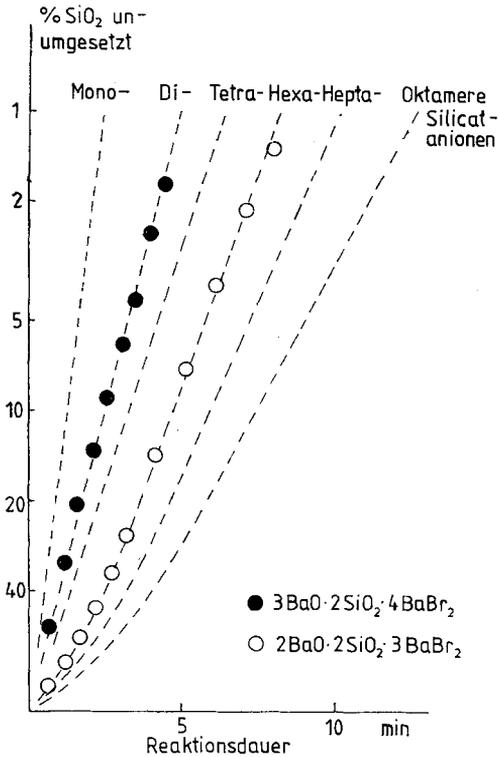


Abb. 1 Molybdatreaktionskurven von $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ und $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$

Weiterhin wurde versucht, mit Hilfe der hochauflösenden Festkörper ^{29}Si -NMR-Spektroskopie Aussagen zum molekularen Aufbau der Silicatanionen im $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ zu erhalten. Bei dieser Methode wird die Tatsache genutzt, daß die isotrope chemische Verschiebung eines Si-Atoms von der Anzahl der Si—O—Si-Bindungen (n) abhängt, die von diesem ausgehen. Auf diese Weise kann man 5 unterschiedlich gebundene SiO_4 -Tetraedertypen Q^n entsprechend den folgenden Verschiebungsbereichen unterscheiden [7],

Q^0 — 60 bis —80 ppm	Q^3 — 92 bis —98 ppm
Q^1 — 68 bis —82 ppm	Q^4 — 107 bis —120 ppm
Q^2 — 75 bis —95 ppm	

Das hochaufgelöste ^{29}Si -NMR-Spektrum der Verbindung $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ zeigt zwei Signale bei $-92,0$ bzw. $-95,4$ ppm (Abb. 2). Sie liegen im Bereich der Q^2 bis Q^3 -Gruppen, wobei wegen der Überlappung der Werte für die chemische Verschiebung von Q^2 - und Q^3 -Gruppen eine genaue Zuordnung der Signale zunächst nicht möglich ist. Um weitere Erkenntnisse über die Silicatanionenstruktur

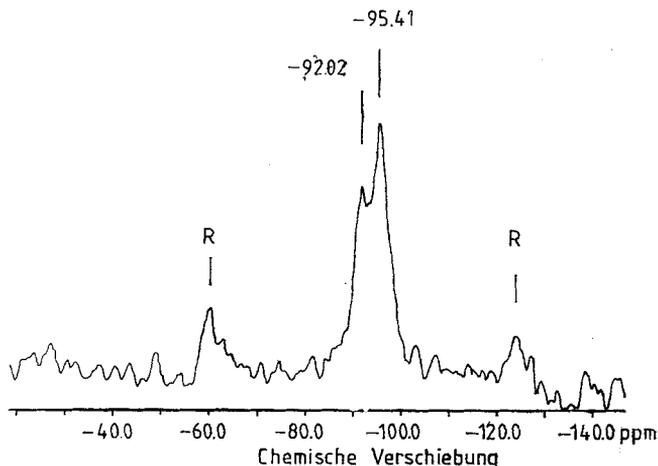


Abb. 2 ^{29}Si -NMR-Spektrum von $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ (R = Rotationsseitenbänder)

der beiden neu dargestellten Bariumbromidsilicate zu erhalten, wurde die Methode der Trimethylsilylierung mit anschließender gaschromatographischer, ^{29}Si -NMR-spektroskopischer und massenspektroskopischer Charakterisierung der dabei erhaltenen Ester herangezogen [8]. Die Umsetzung wurde nach dem Verfahren von TAMÁS, SARKAR und ROY [9], jedoch ohne Kationenaustauschernachbehandlung durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse des aus dem $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ erhaltenen Silylierungsproduktes ergab im wesentlichen einen Peak (87 Flächenprozent), der mit Hilfe von Testsubstanzen als Dikieselsäureester identifiziert wurde. Zusammen mit den Ergebnissen der Guinieraufnahme und der Molybdatreaktion zeigt dieser Befund, daß im $3 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ BaBr}_2$ entsprechend dem MO/SiO_2 -Verhältnis von 1,5 Disilicatanionen vorliegen. Für das aus dem $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ hergestellte Silylierungsprodukt zeigt das Gaschromatogramm im wesentlichen einen Peak im Retentionsbereich der Trimethylkieselsäureester mit 12 Trimethylsilylgruppen [10].

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution wurde der Ester sowohl in gelöster Form (CCl_4) als auch als Festkörper mit der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. In beiden Spektren treten jeweils nur 2 Signale auf, wobei das eine Signal mit $\delta = 10,2$ ppm (Festkörper) bzw. $9,4$ ppm (Lösung) im Bereich der Trimethylsilylgruppen (M-Gruppen) und das zweite Signal mit $\delta = -109,6$ ppm (Festkörper) bzw. $\delta = -109,8$ ppm (Lösung) im Bereich der SiO_4 -Tetraeder (Q-Gruppen) liegen. Das Auftreten nur eines Signals im Q-Resonanzbereich weist darauf hin, daß sich der Ester aus nur einem Typ chemisch und strukturell gleichartiger SiO_4 -Tetraeder aufbaut. Die chemische Verschiebung des Q-Signals ordnet sich zwischen der des Cyclotetra- [10] und des Cycloheptakieselsäureesters [11] ein. Es weist im Vergleich zum M-Signal nur etwa die halbe Intensität auf. Diese Befunde führen zu der Annahme, daß es sich bei dem aus dem $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ erhaltenen Silylierungsprodukt um den Trimethylsilylester der Cyclo-

hexakieselsäure handelt. Gestützt wird diese Annahme durch die massenspektroskopisch zu 1332 bestimmte Molmasse des Silylierungsproduktes, die dem für die Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{12}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ zu erwartenden Wert entspricht, und durch die Ergebnisse der Elementaranalyse: C = 32,4% (theor. 32,4%), H = 8,5% (theor. 8,1%).

Bei der Dünnschichtchromatographie des Trimethylsilylesters der Cyclohexakieselsäure ergibt sich ein Fleck, der auf eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit als die des Cyclotetrakieselsäureesters [12] und auch des Cycloheptakieselsäureesters hinweist. Daraus folgt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Trimethylsilylester monocyclischer Kieselsäuren im Dünnschichtchromatogramm zunächst vom Cyclotri- bis zum Cyclohexakieselsäureester zu- und dann beim heptameren Ring wieder abnimmt [11].

Der aus der Molybdatmethode erhaltene Hinweis auf das Vorliegen hexamerer Silicatanionen im $2 \text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{BaBr}_2$ und die Bildung eines Cyclohexakieselsäureesters bei der Trimethylsilylierung dieser Verbindung führen zu dem Schluß, daß dieses Bariumbromidsilicat aus Cyclohexasilicatanionen aufgebaut ist und als $\text{Ba}_{15}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{Br}_{18}$ zu formulieren ist. Weiterhin muß aufgrund dieser Ergebnisse angenommen werden, daß die zunächst nicht eindeutig zuzuordnenden Signale des am kristallinen $2 \text{BaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{BaBr}_2$ gemessenen hochaufgelösten ^{29}Si -NMR-Spektrums bei $\delta = -92,0$ ppm und $-95,4$ ppm durch chemisch einheitliche Q_2 -Gruppen mit geometrisch unterschiedlicher Umgebung hervorgerufen werden.

Diskussion der Ergebnisse

Das $\text{Ba}_{15}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\text{Br}_{18}$ ist ein weiteres Beispiel für eine Matrixwirkung der $[\text{MO}_x\text{Hal}_y]$ -Polyederstruktur bei der Bildung kondensierter Silicatanionen in Erdalkalihalogensilicaten der Zusammensetzung $a \text{MO} \cdot a \text{SiO}_2 \cdot b \text{MHal}_2$. Ein Vergleich mit dem analog zusammengesetzten Bariumchloridsilicat, das aus Cycloheptasilicatanionen aufgebaut ist, zeigt, daß die beim Ersatz von Cl^- durch Br^- -Ionen zu erwartende Veränderung der geometrischen Anordnung der $[\text{MO}_x\text{Hal}_y]$ -Polyeder sich auf den Silicatanionentyp auswirkt. In welcher Weise die Silicatanionentypen in diesen Verbindungen von den Radien ihrer Halogenidionen und auch von den Radien ihrer M^{2+} -Ionen abhängen, läßt sich auf Grund der bisher bekannten Erdalkalihalogensilicate nicht erkennen.

Den Herren Prof. E. LIPPMAA, Dr. G. ENGELHARDT, Dr. D. MÜLLER und Dipl.-Phys. D. HEIDEMANN danken wir für die Aufnahme von ^{29}Si -NMR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. K. ÚJSZÁSZY sind wir für die Anfertigung des Massenspektrums zu Dank verpflichtet. Frau U. THIERACK und Frau G. MEILING danken wir für die sorgfältige Durchführung experimenteller Arbeiten.

Literatur

- [1] WINKLER, A.; ZIEMER, B.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **504** (1983) 89.
- [2] WINKLER, A.; HOEBBEL, D.; GRIMMER, A.-R.; WIEKER, W.; ÚJSZÁSZY, K.; MÄGI, M.: Rev. Chem. Miner. **20** (1983) 801.
- [3] GARCIA, A.; FOUASSIER, C.; HAGENMULLER, P.: C. R. Acad. Sci. Ser. C **290** (1979) 157.

- [4] GARCIA, A.; LATOURRETTE, B.; FOUASSIER, C.: J. Electrochem. Soc. **126** (1979) 1734.
- [5] THILO, E.; WIEKER, W.; STADE, H.: Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261.
- [6] STADE, H.: Z. anorg. allg. Chem. **446** (1978) 5.
- [7] MÄGI, M.; LIPPMAA, E.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A.-R.: J. Phys. Chem. **88** (1984) 1518.
- [8] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; EBERT, R.; LIPPMAA, E.; ALLA, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15.
- [9] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, M. D.: Hung. J. Ind. Chem. (Veszprém) **5** (1977) 115.
- [10] HOEBBEL, D.; GARZÓ, G.; ENGELHARDT, G.; JANCKE, H.; FRANKE, P.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **424** (1976) 115.
- [11] HOEBBEL, D.; ÚJSZÁSZY, K.; REIHER, T.; ENGELHARDT, G.; WINKLER, A.: Z. anorg. allg. Chem. **524** (1985) 51.
- [12] HOEBBEL, D.; WIEKER, W.: Z. anorg. allg. Chem. **405** (1974) 163.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1986.

Anschr. d. Verf.: Dr. A. WINKLER u. Dr. D. HOEBBEL, ZI f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR,
Dipl.-Chem. T. REIHER, ZI f. Org. Chemie d. AdW der DDR,
Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin-Adlershof
Dipl.-Phys. P. SARV, Inst. f. Chem. Physik u. Biophysik,
AdW der Estnischen SSR, Lenini pst. 10 200104 Tallinn (UdSSR)