

Über ein Strontiumbromidsilicat und den molekularen Aufbau seines Silicatanions

A. WINKLER* und D. HOEBBEL

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

Inhaltsübersicht. Ein Strontiumbromidsilicat wurde durch Erhitzen eines Gemisches aus SrCO_3 und SiO_2 im Molverhältnis 1:1,1 in einer SrBr_2 -Schmelze dargestellt. Mittels Molybdatmethode, hochauflösender Festkörper ^{29}Si -NMR-Spektroskopie und Trimethylsilylierung mit anschließender gaschromatographischer Identifizierung des entstehenden Esters wurde nachgewiesen, daß diese Verbindung aus Cycloheptasilicatanionen aufgebaut ist. Aufgrund dieser Anionenstruktur und der chemischen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes nach weitgehender Entfernung des überschüssigen SrBr_2 kann die Verbindung als $\text{Sr}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 10 \text{ SrBr}_2$ formuliert werden.

On a Strontium Bromide Silicate and the Molecular Constitution of its Silicate Anion

Abstract. A strontium bromide silicate was prepared by heating a mixture of SrCO_3 and SiO_2 of 1:1.1 molar ratio in molten SrBr_2 . The molecular constitution of its silicate anions was tested by means of the molybdate method, solid state high-resolution ^{29}Si n.m.r. spectroscopy, and trimethylsilylation method followed by identification of the ester formed as a cyclo-heptasilicate. According this cyclic silicate anion type and the chemical composition of the product after removing unreacted SrBr_2 the strontium bromide silicate can be formulated as $\text{Sr}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 10 \text{ SrBr}_2$.

Einleitung

Bei einer Reihe von Erdalkalisilicathalogeniden der Zusammensetzung $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{MCl}_2$ bzw. $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{MBr}_2$ treten ringförmige Silicatanionen mit einem Kondensationsgrad ≥ 4 auf, während in den entsprechenden halogenidfreien Silicaten der Zusammensetzung $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ bisher nur trimere Cyclo- oder hochmolekulare Polysilicatanionen beobachtet wurden. So wurden im $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ bzw. $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{SrCl}_2$ Cyclotetra- [1], im $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaCl}_2$ Cyclohepta- [2] und im $2 \text{ BaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 3 \text{ BaBr}_2$ Cyclohexasilicatanionen [3] nachgewiesen. Diese Erdalkalihalogensilicate bilden sich leicht beim Erhitzen eines $\text{MCO}_3/\text{SiO}_2$ -Gemisches im Molverhältnis 1:1 in der entsprechenden Erdalkalihalogensilicatschmelze, wobei der Ofenraum zur Vermeidung einer Hydrolyse des Erdalkalihalogensilicats mit trockenem Stickstoff gespült werden muß. Die Entstehung dieser ringförmigen Anionentypen mit einem Kondensationsgrad ≥ 4 wird auf den Einfluß der im jeweiligen System gebildeten $[\text{MO}_x\text{Hal}_y]$ -Polyederstrukturen zurückgeführt, deren geometrische Anordnung sich entsprechend den je-

weiligen Radien und Ladungen der beteiligten Ionen unterscheidet. Ziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob auch im System $\text{SrO} - \text{SiO}_2 - \text{SrBr}_2$ ein Bromidsilicat mit ringförmigen Silicatanionen gebildet wird.

Herstellung des Strontiumbromidsilicates

Zur Darstellung einer solchen Verbindung mußte zunächst die bisher angewandte Arbeitsweise [1–3] etwas modifiziert werden, da wasserfreies SrBr_2 so stark hygroskopisch ist, daß es selbst beim Manipulieren in einer Trockenbox in Gegenwart von P_4O_{10} als Trockenmittel beim Mörsern Spuren von Wasser bindet, das dann beim anschließenden Schmelzen einen entsprechenden Teil des SrBr_2 zu SrO und HBr hydrolysiert. Weiterhin reagiert SrBr_2 beim Schmelzen bereits mit geringen Spuren Sauerstoff zu SrO und Br_2 . Beide Reaktionen erhöhen das MO/SiO_2 -Verhältnis gegenüber dem im eingesetzten $\text{MCO}_3 - \text{SiO}_2$ -Gemisch, so daß SrO reichere Silicate entstehen. Um diese unerwünschten Nebenreaktionen soweit wie möglich zu unterbinden bzw. um die trotz der angewandten Maßnahmen nicht zu vermeidenden Erhöhung des SrO/SiO_2 -Verhältnisses zu kompensieren, wurde wie folgt verfahren:

10 mMol getrocknetes SrCO_3 (gefällt, Merck) wurden mit 11 mMol bei 1000°C entwässertem Kieselgel (gefällt, Merck) in einer Trockenbox in Gegenwart von P_4O_{10} als Trockenmittel gemeinsam gemörsert. Das so erhaltene Gemenge wurde dann mit 25 mMol bei 500°C im Reinstickstoffstrom zu SrBr_2 entwässertem $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) durch 15minütiges Schütteln in einem verschlossenen Gefäß gemischt. Die Umsetzung erfolgte durch 2stündiges Erhitzen auf 700°C im Reinstickstoffstrom.

Untersuchungen zum molekularen Aufbau des Strontiumbromidsilicates

Da es nicht gelang, das Reaktionsprodukt unzersetzt durch Extraktion mit getrocknetem Methanol vom überschüssigen, ungebundenen SrBr_2 zu befreien, wurde zunächst versucht, im SrBr_2 -haltigen Reaktionsgemisch die Art der gebildeten Silicatanionen nachzuweisen. Dazu wurde zunächst die Molybdathmethode, bei der die Geschwindigkeit der Silicomolybdänsäurebildung in 0,1 n HCl -saurer Lösung als Maß für den mittleren Kondensationsgrad der löslichen Silicatanionen benutzt wird [4], angewendet. Sie gab einen ersten Anhaltspunkt darüber, daß der mittlere Kondensationsgrad der im Reaktionsgemisch vorliegenden Silicatanionen ähnlich dem der heptameren cyclischen Silicatanionen ist, die im $\text{Ba}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 10 \text{BaCl}_2$ vorliegen (vgl. Abb. 1).

Um weitere Aussagen zum molekularen Aufbau der Silicatanionen im Reaktionsgemisch zu erhalten, wurde die hochauflösende Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektroskopie herangezogen. Bei dieser Methode wird die Tatsache genutzt, daß die isotrope chemische Verschiebung eines Si-Atoms in Silicaten von der Anzahl der $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bindungen (n) abhängt, die von diesem ausgehen. Man

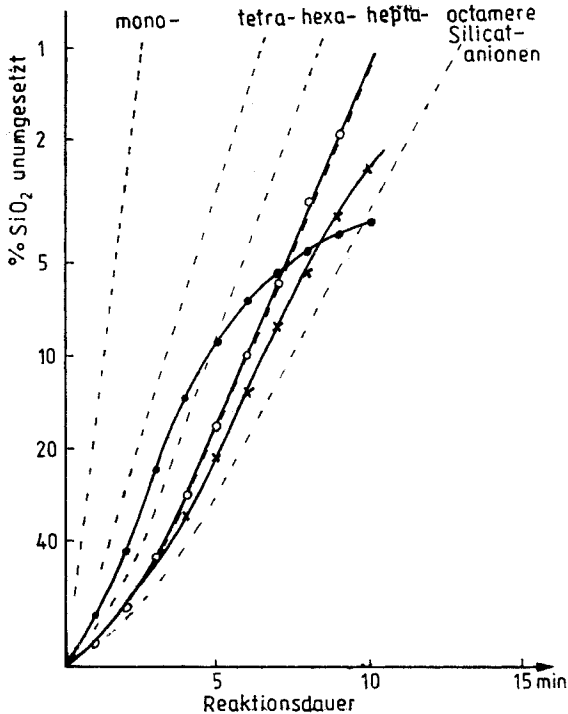


Abb. 1 Molybdatreaktionskurven des Reaktionsproduktes eines $\text{SrCO}_3\text{-SiO}_2$ -Gemisches (1:1,1) in einer SrBr_2 -Schmelze

○ unbehandelt, noch SrBr_2 -haltig; × SrBr_2 mit trockenem i-Propylalkohol entfernt; ● 24 h in feuchter Luft gelagert

kann dabei die 5 möglichen unterschiedlich gebundenen SiO_4 -Tetraedertypen Q^n anhand ihrer Verschiebungsbereiche unterscheiden [5].

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 des Reaktionsproduktes zeigt im wesentlichen nur ein Signal, das mit 85,31 ppm im Bereich der Q^2 -Gruppen liegt. Ein zweites Signal bei —110,95 ppm, das Q^4 -Gruppen zugeordnet werden muß, hebt sich nur sehr schwach aus dem Rauschen heraus. Das Reaktionsprodukt enthält danach vorwiegend einheitlich gebundene SiO_4 -Tetraeder vom Q^2 -Typ neben einem äußerst geringen Anteil an Q^4 -Gruppen, die wahrscheinlich von einem unumgesetzten Rest der zur Herstellung im Überschuß eingesetzten Kieselsäure herrühren. Da weder Verzweigungsstellen (Q^3) noch Endgruppen (Q^1) nachweisbar sind, weist dieses Ergebnis der hochauflösenden Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zusammen mit dem Ergebnis der Molybdatmethode auf cyclische Silicatanionen mit 7 SiO_4 -Tetraedern im Ring hin.

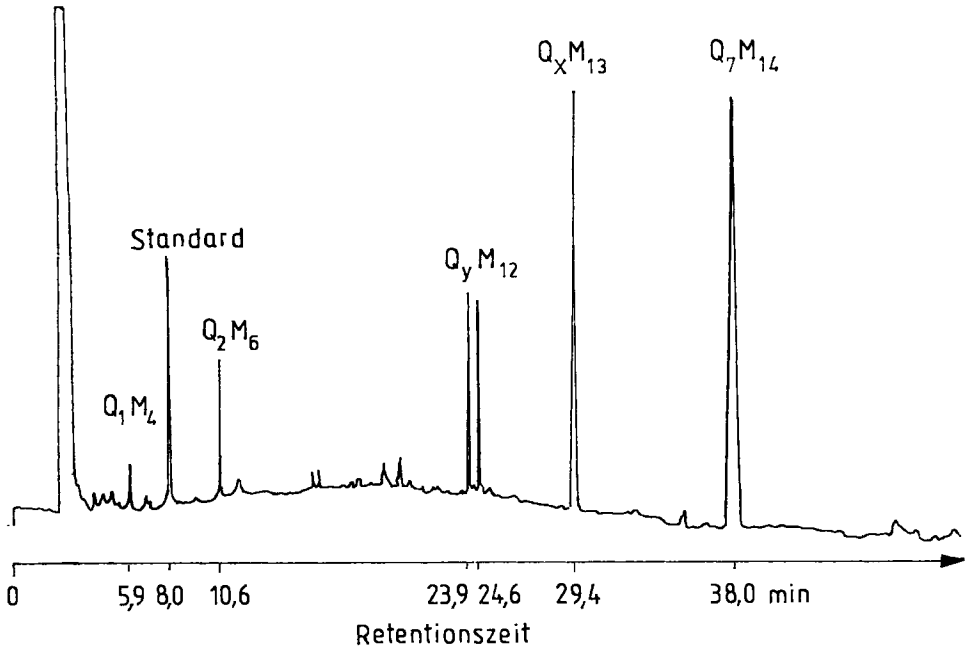


Abb. 2 Gaschromatogramm des trimethylsilylierten Reaktionsproduktes eines $\text{SrCO}_3\text{-SiO}_2$ -Gemisches (1:1,1) in einer SrBr_2 -Schmelze

Um weitere Kenntnisse über die Silicatanionenstruktur der im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen zu erlangen, wurde die Methode der Trimethylsilylierung mit anschließender gaschromatographischer Charakterisierung der dabei erhaltenen Kieselsäureester herangezogen [6]. Die Veresterung erfolgt nach der Methode von TAMÁS u. Mitarb. [7], jedoch ohne Kationenaustauschernachbehandlung. Die gaschromatographische Analyse des Silylierungsproduktes zeigt im wesentlichen folgende Peaks (Abb. 2): Der stärkste Peak mit der längsten Retentionszeit (≈ 52 Flächenprozent) ist dem Trimethylsilylester der Cycloheptakieselsäure mit 14 Trimethylsilylgruppen zuzuordnen, was durch Zusatz eines aus $\text{Ba}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 10 \text{ BaCl}_2$ gewonnenen reinen Präparates dieses Esters nachgewiesen wurde. Der zweitstärkste Peak (≈ 28 Flächenprozent) ist seiner Retentionszeit nach einem Ester mit 13 Trimethylsilylgruppen zuzuordnen. Ein solcher Ester wurde bereits in einem ungereinigten Silylierungsprodukt des $\text{Ba}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 10 \text{ BaCl}_2$ beobachtet und massenspektroskopisch als $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_{13}\text{H}[\text{Si}_7\text{O}_{21}]$ identifiziert [2]. Zwei weitere Peaks mit geringerer Intensität (zusammen ≈ 16 Flächenprozent) liegen im Bereich von Estern mit 12 Trimethylsilylgruppen. Der dem Hexakstrimethylsilyldikieselsäureester zuzuordnende Peak macht schließlich nur 4 Flächenprozent aus. Es liegen also im gaschromatographisch erfaßbaren Silylierungsprodukt 80% der veresterten Silicatanionen in Form von Cycloheptakieselsäureestern vor. Dieses Ergebnis weist zusammen

mit den Aussagen der Molybdatmethode und der hochauflösenden ^{29}Si -NMR-Spektroskopie auf das Vorliegen von Cycloheptasilicatanionen im Umsetzungsprodukt des eingesetzten SrCO_3 — SiO_2 -Gemisches in einer SrBr_2 -Schmelze hin. Die Bildung dieses Anionentyps läßt auf die Entstehung eines Strontiumbromidsilicates der Zusammensetzung $\text{Sr}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot x\text{SrBr}_2$ schließen.

Zur Klärung der Frage, ob und wieviel SrBr_2 in die Verbindung eingebaut ist, wurde versucht, das Reaktionsgemisch in einer geschlossenen Apparatur durch Extraktion mit *i*-Propylalkohol, der über metallischem Natrium getrocknet war, vom überschüssigen SrBr_2 zu befreien. Dabei ergaben sich Extraktionsrückstände der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,3$ — $1,5 \text{SrBr}_2$, was mit dem Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Sr}_7[\text{Si}_7\text{O}_{21}] \cdot \approx 9$ — 11SrBr_2 in Einklang steht.

Die Molybdatreaktionskurve dieses extrahierten Produktes ist gegenüber der nicht extrahierten Substanz nur wenig verändert (Abb. 1). Die Guinieraufnahme der extrahierten Substanz zeigt nur wenige diffuse Linien.

Um einen möglichen Feuchtigkeitseinfluß sowohl bei der Extraktion als auch während der Guinieraufnahme besser ausschließen zu können, wurden außerdem von nicht extrahierten, in Lindemanglaröhrchen eingeschmolzenen Pulverpräparaten Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Auch sie weisen dieselben wenigen diffusen Linien neben denen des SrBr_2 und einigen schwach ange deutete Linien des $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf. Da aber, wie besondere Versuche zeigten, das strontiumbromidhaltige Reaktionsprodukt sehr leicht in feuchter Luft unter Veränderung der Struktur seiner Silicatanionen (Abb. 1) zu schlecht kristallisierten Produkten und $\text{SrBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zersetzt wird, kann bis jetzt nicht sicher entschieden werden, ob die wenigen diffusen Röntgenbeugungsreflexe des Strontiumbromidsilicates auf dessen schlechte Kristallisation hinweisen oder ob sie auf eine bereits beginnende hydrolytische Zersetzung unter Bildung nahezu amorpher Produkte zurückzuführen sind.

Den Herren Prof. E. LIPPMAA, Dipl.-Ing. P. SARV und Dr. D. MÜLLER danken wir für die Aufnahme des ^{29}Si -NMR-Spektrums, Herrn Dipl.-Chem. T. REIHER sind wir für die gaschromatographischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Frau U. THIERACK 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.; MÁGI, M.: Rev. Chim. Miner. **20** (1983) 801.
- [3] WINKLER, A.; HOEBBEL, D.; REIHER, T.; SARV, P.: Z. anorg. allg. Chem. **542** (1986) 131.
- [4] THILO, E.; WIEKER, W.; STADE, H.: Z. anorg. allg. Chem. **340** (1965) 261.
- [5] MÁGI, M.; LIPPMAA, E.; SAMOSON, A.; ENGELHARDT, G.; GRIMMER, A.-R.: J. Phys. Chem. **88** (1984) 1518.
- [6] HOEBBEL, D.; GARZO, G.; ENGELHARDT, G.; EBERT, R.; LIPPMAA, E.; ALLA, M.: Z. anorg. allg. Chem. **465** (1980) 15.
- [7] TAMÁS, F. D.; SARKAR, A. K.; ROY, D. M.: Hung. J. Ind. Chem. (Vesprém) **5** (1977) 115.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1987.

Anschr. d. Ver.: Dr. A. WINKLER u. Dr. D. HOEBBEL, Zentralinstitut für Anorg. Chemie der AdW der DDR, Rudower Chaussee 5, Berlin-Adlershof, DDR-1199