

Über die Konstitution der Silicatanionen im Kobaltäthylendiaminsilicat

Von D. HOEBBEL, W. WIEKER, J. I. SMOLIN, J. F. ŠEPELEV und R. POMES

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

Leningrad (UdSSR), Institut für Silikatchemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR

Inhaltsübersicht. Durch Umsatz von Kobaltäthylendiaminhydroxidlösungen mit Tetramethoxysilan wurde ein kristallines, säurelösliches Kobaltäthylendiaminsilicat der Zusammensetzung $1,0 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ en} \cdot 7,2 \text{ SiO}_2 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ erhalten. Chemische, kinetische, chromatographische und röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß sich das Kobaltäthylendiaminsilicat aus „zweifach sauren“ Doppelvierringsilicatanionen aufbaut und als $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 16-28 \text{ H}_2\text{O}$ zu formulieren ist. Über die Herstellung und einige Untersuchungen an Kobaltpropylendiamin(1,2- und 1,3)-silicaten wird berichtet.

On the Constitution of Silicate Anions in Cobalt Ethylenediamine Silicate

Abstract. A crystalline and acid-soluble silicate of the composition $1 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ en} \cdot 7.2 \text{ SiO}_2 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ was obtained by the reaction of cobalt ethylenediaminehydroxide solution with tetramethoxysilane. Chemical, kinetic, chromatographic, and x-ray investigations showed that this silicate is an acid double four-ring silicate of the formula $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 16-28 \text{ H}_2\text{O}$. The preparation of a cobalt propylenediamine (1,2 and 1,3)-silicate is described.

Nach röntgenographischen Untersuchungen von SMOLIN [1] ist das Nickeläthylendiaminsilicat $[\text{Ni}(\text{en})_3]_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ aus Doppeldreiringilicatanionen aufgebaut. Das Kupferäthylendiaminsilicat $[\text{Cu}(\text{en})_2]_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 38 \text{ H}_2\text{O}$ enthält dagegen nach Untersuchungen von SMOLIN, ŠEPELEV und BUTIKOVA [2] und HOEBBEL und WIEKER [3] Doppelvierringsilicatanionen.

In dieser Reihe der komplexen Äthylendiaminsilicate war der Anionenaufbau eines vergleichbaren Kobaltäthylendiaminsilicats im Hinblick auf den Einfluß komplexer Kationen auf die Silicatanionenstruktur von besonderem Interesse.

Im folgenden wird über die Herstellung und die Silicatanionenkonstitution neuer Kobaltdiaminsilicate, insbesondere über das Kobaltäthylendiaminsilicat, berichtet.

Herstellung von Kobaltäthylendiamin-, Kobaltpropylendiamin(1,2)- und Kobaltpropylendiamin(1,3)-silicaten

Die von uns untersuchten komplexen Kobaltdiaminsilicate wurden nach zwei Methoden hergestellt:

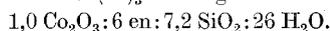
1. durch Umsatz wäßriger Kobaltdiaminhydroxidlösungen mit gefällter Kieselsäure

2. durch Reaktion wäßriger Kobaltdiaminhydroxidlösungen mit methanolischem Siliciumtetramethoxysilan.

Die Synthese des Kobaltäthylendiaminsilicats (Co(en)_3 -silicat) wurde nach beiden Methoden durchgeführt. Durch Umsatz einer 0,8 m wäßrigen $\text{Co(en)}_3(\text{OH})_3$ -Lösung mit gefälltter Kieselsäure im molaren Co:Si-Verhältnis von 1:2 wurde nach mehrtägigem Schütteln eine tiefgelbe Substanz isoliert, deren Analyse ein molares Verhältnis von 1,0 Co_2O_3 :6 en:7,2 SiO_2 :41 H_2O ergab. Das Silicat löst sich nahezu klar in 0,1 n Säuren auf.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine 0,8 m $\text{Co(en)}_3(\text{OH})_3$ -Lösung mit einer methanolischen $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ -Lösung im molaren Co:Si-Verhältnis von 1:3 versetzt. Für etwa 30 Sekunden blieb die Reaktionslösung klar, dann setzte eine Trübung ein, die sich in Form einer bräunlich-gelben, durchsichtigen Masse an den Gefäßwandungen abschied. Die Masse ist zäh, röntgenamorph und nur wenig in 0,1 n Säuren löslich. Nach 14tägigem Aufbewahren des Reaktionsprodukts unter der Mutterlauge bilden sich tiefgelbe gutausgebildete und in Säuren lösliche Kristalle.

Die Analyse dieser Kristalle ergab das gleiche molare Co_2O_3 : SiO_2 -Verhältnis, wie es bei dem zuerst synthetisierten Co(en)_3 -silicat gefunden wurde (s. o.). Es enthält lediglich weniger Wasser:



Von BELOV und Mitarb. [4] war bereits früher ein Kobaltäthylendiaminsilicat durch Umsatz von in Äthylendiamin gelöstem SiO_2 und Kobalhydroxid hergestellt worden. Die Verbindung hatte die analytische Zusammensetzung



was einem Co_2O_3 : $\text{SiO}_2 = 1:9$ entspricht.

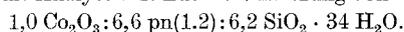
Gegenüber der von BELOV und Mitarb. synthetisierten Verbindung besitzt das in dieser Arbeit hergestellte Silicat ein kleineres Co_2O_3 : SiO_2 -Verhältnis.

Die röntgenographische Untersuchung der beiden von uns hergestellten Co(en)_3 -silicate ergab identische Debyeogramme, so daß nach beiden Methoden gleiche Co(en)_3 -silicate erhalten wurden. Wird einer $\text{Co(en)}_3(\text{OH})_3$ -Lösung methanolisches $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ im molaren Co:Si-Verhältnis von 1:4 zugesetzt, so erfolgt ein momentaner Ausfall eines Niederschlags, der die Lösung zu einer Paste erstarren läßt, die in 0,1 n Säuren nicht mehr vollständig löslich ist. Chromatographisch lassen sich in dem Reaktionsprodukt sehr hochmolekulare Kieselsäuren nachweisen.

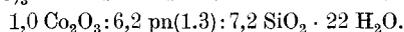
Bei einem molaren Co:Si-Verhältnis von 1:2 bildet sich an den Gefäßwandungen wieder die schon beschriebene braune Masse, in allerdings geringerer Menge als beim 1:3 Ansatz, die auch wieder nach mehrwöchiger Aufbewahrung unter der Mutterlauge kristallisierte.

Für die Synthese des Co(en)_3 -silicats ist somit das günstigste molare Co:Si-Verhältnis in der Reaktionslösung gleich 1:3. Neben der Herstellung eines Kobaltäthylendiaminsilicats wurde versucht, auch ein Kobaltpropylendiamin(1.2)-silicat (Co(pn-1.2)_3 -silicat) und ein Kobaltpropylendiamin(1.3)-silicat (Co(pn-1.3)_3 -silicat) zu synthetisieren, um den Einfluß dieser komplexen Kationen auf den Silicatanionenaufbau zu untersuchen.

Durch Umsatz einer 0,3 m wäßrigen $\text{Co(pn 1.2)}_3(\text{OH})_3$ - bzw. 0,37 m $\text{Co(pn 1.3)}_3(\text{OH})_3$ -Lösung mit methanolischem $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ im molaren Verhältnis von 1:2 wurden, wie schon beim Co(en)_3 -silicat beschrieben, zähe Massen erhalten, die nach mehrwöchigem Stehen unter den Mutterlauge kristallisierten. Es wurden jedoch keine so gut ausgebildeten Kristalle wie beim Co(en)_3 -silicat beobachtet. Die Kristalle lassen sich nur schlecht von anhaftender Mutterlauge befreien, so daß ihre exakte Analyse Schwierigkeiten bereitet. Für das Co(pn 1.2)_3 -silicat, das bräunlich-gelbe Kristalle bildet, ergab die Analyse eine Zusammensetzung von



Das Co(pn 1.3)_3 -silicat bildet zimtbraune Kristalle der Zusammensetzung



Beide Silicate lösen sich in 0,1 n Säuren.

Konstitutionsuntersuchungen

Zur Konstitutionsuntersuchung der Silicatanionen im komplexen Kobaltäthylendiaminsilicat der Zusammensetzung $1,0 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ en} \cdot 7,2 \text{ SiO}_2 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$ wurden die Papierchromatographie [5], die Molybdatmethode [6] und die Trimethylsilylierungsmethode [7] verwendet.

Die Kobaltdiaminsilicate lassen sich mit Hilfe der Molybdatmethode, nur in sehr geringer Silicatkonzentration (etwa $0,2 \text{ mg SiO}_2/50 \text{ ml Säure}$) untersuchen, da höhere Konzentrationen nach der Molybdatzugabe zu Trübungen in der Meßlösung führen, die wahrscheinlich durch schwerlösliche komplexe Kobaltdiaminmolybdate hervorgerufen werden.

Abb. 1 zeigt die Molybdatreaktionskurve des Co(en)_3 -silicats (\blacktriangle) im Vergleich zu Molybdatkurven bereits bekannter Silicatanionentypen. Aus der Abbildung geht hervor, daß der lineare Endverlauf der Molybdatreaktionskurven des Co(en)_3 -silicats und des Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicats etwa identisch ist.

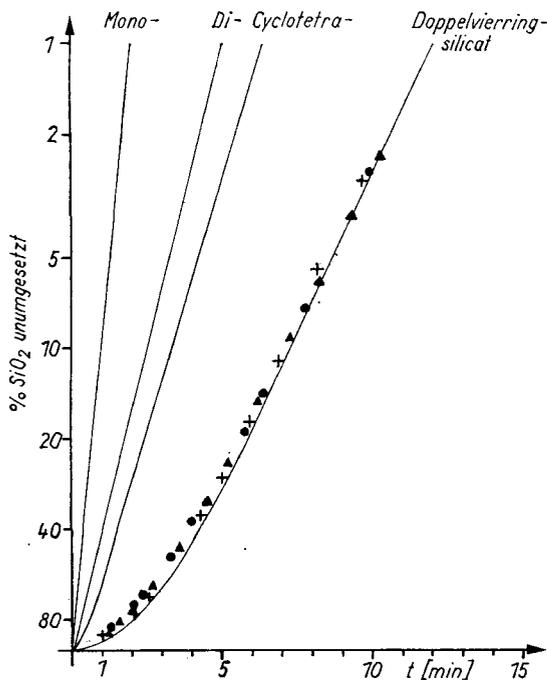


Abb. 1

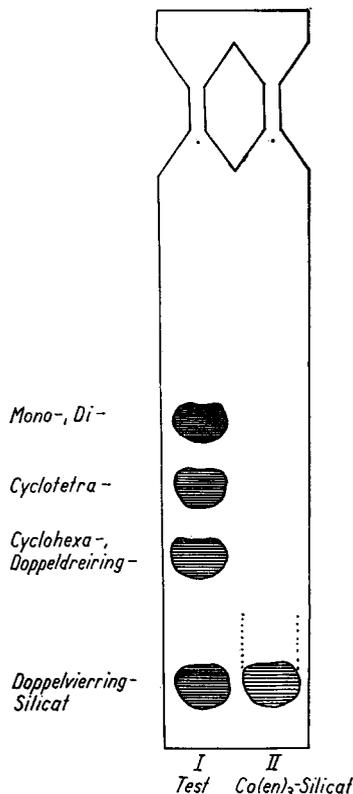


Abb. 2

Abb. 1. Molybdatreaktionskurven des Kobaltäthylendiamin-, (\blacktriangle), Kobaltpropylen-diamin(1.2)- ($+$) und Kobaltpropyldiamin(1.3)-silicats (\bullet)

Abb. 2 LI-Papierchromatogramm des Kobaltäthylendiaminsilicats

Die Reaktionszeiten mit Molybdänsäure bis zu einem 99%igen Umsatz betragen bei beiden Silicaten etwa 11,6 Minuten. Die beiden Reaktionskurven unterscheiden sich jedoch geringfügig in ihrem Anfangsverlauf. Die Kurve des Co(en)_3 -silicats weist eine etwas geringere Verzögerung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf, was auf einen geringen Gehalt niedermolekularer Silicat-anionen im Co(en)_3 -silicat zurückzuführen ist. Aus dem Vergleich der Reaktionskurven geht somit hervor, daß im Co(en)_3 -silicat hauptsächlich Doppelvierring-silicatanionen vorliegen.

Zur genaueren Ermittlung der Anionenkonstitutionen wurde das Co(en)_3 -silicat papierchromatographisch untersucht. Auf dem entsprechenden LI-Papierchromatogramm des Silicats, Abb. 2. ist im wesentlichen nur ein Fleck in Doppelvierringsilicatposition (DVR-Position) und ein intensitätsschwaches Band oberhalb des Flecks zu erkennen. Quantitative Untersuchungen ergaben, daß etwa 70% der Gesamt- SiO_2 -Menge des Silicats in der DVR-Position enthalten sind und nur etwa 30% im Band. Das Band wird möglicherweise durch niedermolekulare Hydrolyseprodukte des DVR-Anions verursacht, die sich beim Auflösen des Co(en)_3 -silicats in 0,1 n Säuren bilden können. Es ist aber auch nicht auszuschließen, daß im verwendeten Co(en)_3 -silicat neben den hauptsächlich vorliegenden DVR-Anionen von vornherein niedermolekulare Silicatanionen mit bisher unbekannter Konstitution als Verunreinigungen enthalten sind. Diese Befunde stehen damit in Übereinstimmung mit denen der Molybdatmethode.

Zur Erhärtung der bisherigen Ergebnisse wurde mit Hilfe der Trimethylsilylierungsmethode versucht, die im Co(en)_3 -silicat vorliegenden Anionen in ihre hydrolysebeständigen Trimethylsilylester zu überführen. Im Reaktionsprodukt der Silylierung wurde dünnschichtchromatographisch [8] vorwiegend nur der Doppelvierringkieselsäureester nachgewiesen neben wenig Monokieselsäureester und noch unbekanntem Trimethylsilylestern.

Auch diese Untersuchungen ergeben somit, daß im Co(en)_3 -silicat hauptsächlich Doppelvierringsilicatanionen neben wenig niedermolekularen Anionen vorliegen, wobei von den letzteren nicht eindeutig gesagt werden kann, ob sie während der Untersuchungen durch partielle Hydrolyse der Doppelvierringsilicatanionen entstanden oder im Co(en)_3 -silicat als Beimengung enthalten sind.

Entsprechende Konstitutionsuntersuchungen an dem vorher beschriebenen Co(pn 1.2)_3 - und Co(pn 1.3)_3 -silicat ergaben, daß beide Silicate eine mit dem Tetramethylammonium-Doppelvierringsilicat vergleichbare Molybdatreaktionskurve (Abb. 1) aufweisen. Auf den Chromatogrammen dieser Silicate ist vorwiegend jeweils nur ein Fleck in Doppelvierringposition zu erkennen, so daß angenommen wird, daß sich auch das Co(pn 1.2)_3 - und Co(pn 1.3)_3 -silicat aus Doppelvierringsilicatanionen aufbaut. Die unterschiedlichen Diaminliganden am Kation beeinflussen somit die Anionenkonstitution des Silicats nicht unmittelbar.

Vergleicht man die analytische Zusammensetzung des Co(en)_3 -silicats ($1,0 \text{ Co}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ en} \cdot 7,2 \text{ SiO}_2 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$) mit der gefundenen Doppelvierring-Konstitution ($[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{6-}$), so ist festzustellen, daß nicht genügend Kationenäquivalente in Form von Co(en)_3^{3+} -Kationen vorhanden sind. Da dieses Defizit durch Protonen ausgeglichen werden kann, ist anzunehmen, daß das Co(en)_3 -silicat aus „sauren“ Doppelvierringsilicatanionen aufgebaut ist.

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der von SMOLIN [9] durchgeführten röntgenographischen Strukturbestimmung am Co(en)_3 -silicat, für die die gleichen Silicatproben wie bei den oben beschriebenen Untersuchungen verwendet wurden.

Die Strukturbestimmung des Co(en)_3 -silicats ergab ein bisher unbekanntes Doppelvierringsilicatanion mit zwei diagonal gegenüberliegenden OH-Gruppen der allgemeinen Formel $[\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{6-}$ (Abb. 3). Für das Kobaltäthylendiaminsilicat folgt daraus die Formel $[\text{Co(en)}_3]_2(\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 16-28$).

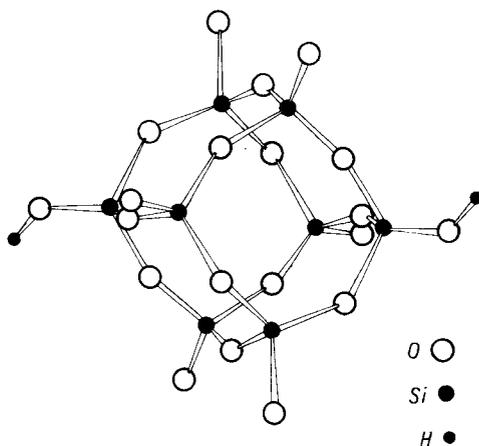


Abb. 3 Strukturschema des Kobaltäthylendiaminsilicatanions $[\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{6-}$

Der Hydratwassergehalt schwankt beträchtlich, da die Kristalle nach dem Isolieren aus der Mutterlauge einen Teil des Kristallwassers leicht abgeben.

Die Kristallstrukturanalyse des Co(en)_3 -silicats ergibt weiterhin, daß im Kristall die Doppelvierringsilicatanionen übereinander angeordnet und durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Diese Säulenbildung der Doppelvierringsilicatanionen wurde in den komplexen Nickel- und Kupferäthylendiaminsilicaten nicht beobachtet. Möglicherweise ist diese Ausbildung von Säulen im Co(en)_3 -silicat die Ursache für die Bildung saurer Doppelvierringsilicatanionen. Bei einer derartigen Gitterstruktur stehen aus sterischen Gründen praktisch nur zwei Co(en)_3^{3+} -Kationen mit zusammen 6 positiven Ladungen zur Kompensation der 8 negativen Ladungen des Anions zur Verfügung. Die fehlenden zwei Kationenäquivalente am Silicatanion werden in diesem Fall durch zwei Protonen unter Bildung eines sauren Doppelvierringsilicatanions ausgeglichen.

Frau U. Böttcher möchten wir für ihre experimentelle Mitarbeit danken.

Literatur

- [1] J. I. SMOLIN, *Kristallografiya* **15**, 31 (1970).
- [2] J. I. SMOLIN, J. F. ŠEPELEV u. J. K. BUTKOVA, *Kristallografiya* **17**, 15 (1972).
- [3] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. Chem.* **12**, 295 (1972).
- [4] N. V. BELOV, W. S. MOLČANOV u. N. E. PRICHIDKO, *Trudy 5 ogo soveščanya po eksperimentalnoj i tehnišeskoj mineralogii i petrografii AN SSSR*, Leningrad 1956, S. 38—43, Izdatelstvo Akademii Nauk, SSSR Moskau 1958.
- [5] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969).
- [6] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 261 (1965).
- [7] C. W. LENTZ, *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964); J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2883.
- [8] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 163 (1974).
- [9] J. I. SMOLIN, J. F. ŠEPELEV, R. POMES, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Kristallografiya*, 1975.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juli 1975.

Anshr. d. Verf.: Dr. D. HOEBBEL und Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5
Dr. J. I. SMOLIN, Dr. J. F. ŠEPELEV und Dr. R. POMES, Inst. f. Silikatchemie d. Akademie d. Wissensch. d. UdSSR, Leningrad (UdSSR), Nab. Makarova 2