

Die Konstitution der Silicatanionen im kristallinen $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. I

Von J. GÖTZ, D. HOEBBEL und W. WIEKER

Prag (ČSSR), Laboratorium für Silicatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Hochschule

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

Inhaltsübersicht. Aus einem Glas der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ wurde durch 24stündiges Tempern bei 500°C ein kristallines Bleisilicat hergestellt, welches nach röntgenographischen und IR-Absorptionsmessungen mit dem von BILLHARDT beschriebenen $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ identisch ist. Untersuchungen zur Konstitution der Silicatanionen in dieser Substanz, die mit Hilfe der Papierchromatographie und der Molybdatmethode durchgeführt wurden, ergaben, daß im kristallinen Bleisilicat Cyclotetrasilicatanionen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ vorliegen.

The Constitution of Silicate Anions in Crystalline $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Abstract. By heating a glass of the composition $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ for 24 hours at 500°C , a crystalline lead silicate was made, which is according to X-ray diffraction and IR-absorption measurements identical with the $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ described by BILLHARDT. The constitution of silicate anions in this lead silicate was investigated using the molybdate method in combination with paper chromatography. It was found, that in the crystalline $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ tetrameric ring anions $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ are present.

Einleitung

Beim Tempern eines Glases der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ bilden sich in Abhängigkeit von den Temperbedingungen verschiedene Phasen von kristallinem $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, die von einigen Autoren röntgenographisch und IR-spektroskopisch untersucht worden sind [1–4]. Da eine Bestimmung des strukturellen Aufbaus dieser Bleisilicate bisher noch aussteht, wurde vor kurzem der Versuch unternommen, die Konstitution der in diesen Verbindungen auftretenden Silicatanionen durch eine direkte chemische Methode, die Trimethylsilylierungsmethode [5, 6], zu untersuchen. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß sich durch 24stündiges Tempern von glasigem $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ bei 500°C eine kristalline Modifikation bildet, deren Silicatanionen vorwiegend aus $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ringen bestehen [7].

Mit Hilfe der im Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR entwickelten und in früheren Veröffentlichungen [8, 9] beschriebenen Methoden, der Papierchromatographie kondensierter Silicate und der Molybdatmethode, die durch ihre kombinierte Anwendung qualitative und

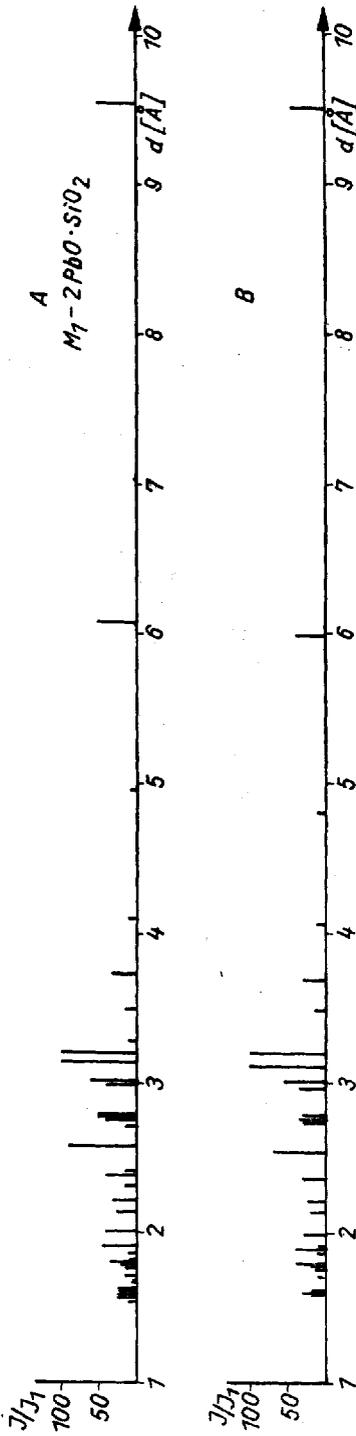


Abb. 1 Strichdiagramme der d-Werte des kristallinen $2PbO \cdot SiO_2$. A) BILLHARDT [4], B) eigene Probe

quantitative Aussagen über die Konstitution von Silicatanionen in säurelöslichen Silicaten ermöglichen, sollte auf die Existenz von Cyclotetrasilicatanionen im kristallinen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ geprüft werden. Bei der vorliegenden Arbeit konnte die gleiche Bleisilicatprobe verwendet werden, die schon Gegenstand der Untersuchungen in der Arbeit [7] war. Somit ergab sich auch die Möglichkeit, die mit unterschiedlichen Untersuchungsmethoden — der direkten Trimethylsilylierung bzw. der Papierchromatographie und Molybdatmethode — erhaltenen Aussagen zur Konstitution der Silicatanionen im kristallinen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ miteinander zu vergleichen.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode wurde ein Glas der Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ hergestellt, das in Pulverform bei 500°C getempert wurde. Das nach 24stündigem Tempern erhaltene kristalline Produkt wurde gemörsert und als feines Pulver weiteren Untersuchungen zugeführt. Es wurde das Röntgenbeugungsdiagramm und das IR-Absorptionsspektrum aufgenommen, mit deren Hilfe das kristalline Bleisilicat identifiziert werden konnte. Zur Bestimmung der Konstitution der Silicatanionen wurde das Bleisilicat in kalter ($+2^\circ\text{C}$) $0,1 \text{ n HCl}$ gelöst und mit Hilfe der Molybdatmethode und der Papierchromatographie untersucht.

Die aus dem Röntgenbeugungsdiagramm erhaltenen d -Werte sind in Abb. 1 zusammen mit den von BILLHARDT [4] erhaltenen zusammengestellt. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, daß das durch Tempern bei 500°C entstandene Bleisilicat der als Mitteltemperaturmodifikation beschriebenen Phase $M_1 - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$ [4] entspricht. Abb. 2 zeigt das IR-Absorptionsspektrum des kristallinen Bleisilicats im Bereich $250 - 1150 \text{ cm}^{-1}$. Wie die Auswertung dieses Spektrums ergibt, ent-

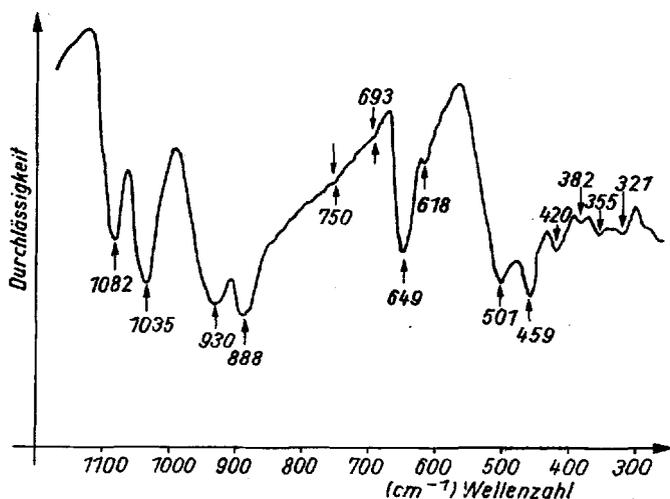


Abb. 2 IR-Absorptionsspektrum des kristallinen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

sprechen die Absorptionsbanden den von BILLHARDT [4] für $M_1-Pb_2SiO_4$ angegebenen. In der Lage und in der Intensität einiger Banden (459 cm^{-1} ; 1035 cm^{-1}) sind jedoch geringe Unterschiede zu verzeichnen, die wahrscheinlich auf Unterschiede in den Meßbedingungen zurückzuführen sind.

Die Molybdatreaktionskurve (●) des kristallinen Bleisilicats ist in Abb.3 wiedergegeben. In dem Diagramm sind auch die Molybdatreaktionskurven eines reinen Mono-, Di-, Cyclotetra- und Cyclohexasilicats mit eingezeichnet. Aus dem Vergleich dieser Reaktionskurven mit der gemessenen Reaktionskurve des Bleisilicats geht hervor, daß das Bleisilicat aus Cyclotetrasilicatanionen aufgebaut ist. Eine gesonderte Untersuchung ergab, daß sich das Bleisilicat vollständig in 0,1 n HCl löste und somit sämtliche Silicatanionen durch die Molybdatmethode erfaßt wurden.

Zur Prüfung dieses Ergebnisses wurde die Papierchromatographie herangezogen, die im Gegensatz zur Molybdatmethode auch noch in komplizierteren Silicat-

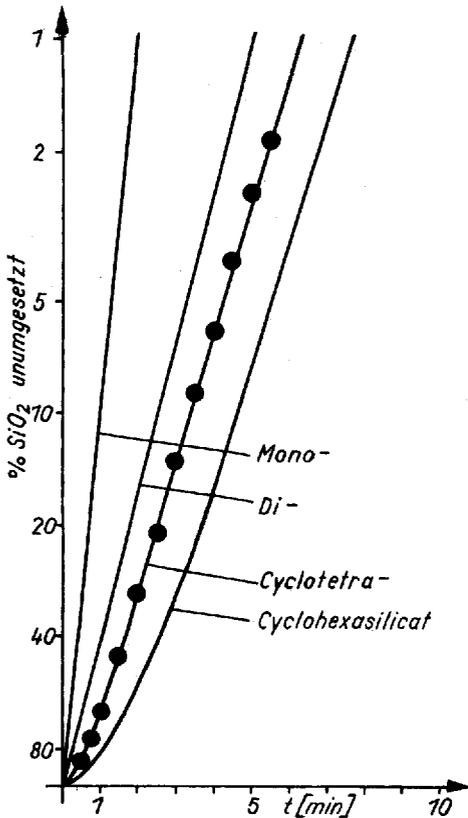


Abb. 3

Abb. 3 Molybdatreaktionskurve (●) des kristallinen $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

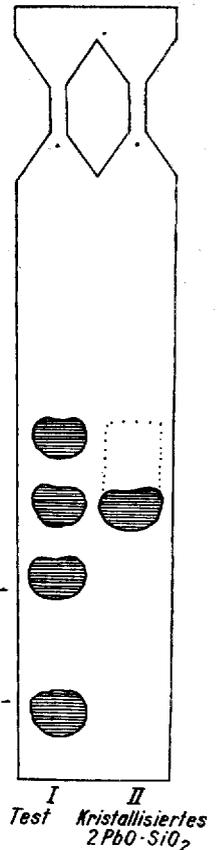


Abb. 4

Abb. 4 Papierchromatogramm des kristallinen $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

gemischen eine Identifizierung unterschiedlicher Silicatanionentypen ermöglicht. Die papierchromatographische Analyse des Bleisilicats ergab ebenfalls, daß dieses fast ausschließlich aus Cyclotetrasilicatanionen aufgebaut ist. Aus dem Chromatogramm des Bleisilicats, Abb. 4, ist außer einem intensitätsstarken Fleck in Cyclotetra- position nur noch ein äußerst intensitätsschwacher Fleck in Mono- bzw. Disilicatposition zu erkennen. Eine quantitative papierchromatographische Analyse ergab, daß 89% der gesamten SiO_2 -Menge des kristallinen Bleisilicats als Cyclotetrasilicatanionen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ und nur 11% als Anionen $[\text{SiO}_4]^{4-}$ bzw. $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ vorliegen. Möglicherweise sind die nachgewiesenen Mono- und Disilicat- anionen Hydrolyseprodukte des Cyclotetrasilicats, so daß im festen Silicat sogar mehr als 89% der gesamten SiO_2 -Menge als $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Anionen vorliegen.

Somit wurde in Übereinstimmung mit den von GÖTZ und MASSON [7] gemachten Aussagen bestätigt, daß in dem untersuchten kristallinen Bleisilicat der Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ die Silicatanionen nahezu nur aus $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ - Ringen bestehen. Aus der Stöchiometrie dieser Verbindung folgt, daß für eine derartige Konstitution der Silicatanionen im kristallinen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ ein Überschuß an Bleiionen vorliegt, wenn das Blei als Pb^{2+} gebunden ist. Für das Vorhandensein nur einer Art von Bleikationen sprechen ^{207}Pb -NMR-Untersuchungen von LEVENTHAL [10], die für das kristalline Bleisilicat der Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ nur ein Resonanzsignal ergeben. Würden neben den Pb^{2+} -Kationen, die an Cyclotetrasilicat gebunden sind, Bleioxide vorliegen, die die überschüssigen Bleiionen enthalten, sollten wenigstens zwei unterschiedliche Kernresonanzsignale zu beobachten sein. Gegen die Anwesenheit von kristallinen Bleioxiden ($\text{PbO}_{\text{rot, gelb}}$, Pb_3O_4 , PbO_2) im Bleisilicat sprechen auch röntgenographische Untersuchungen mit Hilfe von Guinieraufnahmen.

Daraus folgt, daß sämtliche Bleiatome im Bleisilicat einheitlich gebunden sein müssen, was nur möglich ist, wenn kondensierte Bleikationen, z. B. des Types $[\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}]^{2+}$ vorliegen. Das kristalline Bleicyclotetrasilicat ist unter dieser Voraussetzung als $[\text{Pb}_2\text{O}]_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ zu formulieren.

Experimentelles

a) Herstellung des kristallinen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Die Einwaagen von p. a. Pb_3O_4 (British Drug Houses, England) und p. a. SiO_2 (Korngröße $< 150 \mu\text{m}$) wurden gründlich vermischt und in einem Silitofen 2 Std. bei 1000°C erschmolzen. Nachher wurde die Schmelze in ein aus Wasser und Eis bestehendes Kühlbad gegossen. Das so gewonnene Glas wurde mit Alkohol getrocknet, gemörst und gesiebt (Korngröße $< 250 \mu\text{m}$). Das Glaspulver wurde ein zweites Mal 2 Stunden bei 1000°C erschmolzen, wiederum in ein Kühlbad gegossen und anschließend sofort mit Alkohol getrocknet. Darauf wurde das Glas zerkleinert und als feines Pulver (Korngröße $< 40 \mu\text{m}$) röntgenographisch untersucht. Dabei konnten keine Beugungslinien gefunden werden; die Substanz war also glasig und enthielt keine kristallinen Anteile. Eine chemische Analyse ergab einen Gehalt von 88,16 Gew.-% PbO und 11,84 Gew.-% SiO_2 , was praktisch der theoretischen Zusammensetzung $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht. Zur Herstellung des kristallinen Bleisilicats wurde ~ 1 g des feingepulverten Glases in einen kleinen Platintiegel gefüllt, in einen auf 500°C vorgeheizten Röhrenofen gebracht und dort 24 Stunden in Luftatmosphäre bei $500 \pm 1^\circ\text{C}$ getempert, wobei die Temperatur direkt in der Probe gemessen wurde. Nach Ablauf der Temperzeit wurde die Probe aus dem Ofen herausgenommen, zerkleinert und weiteren Messungen zugeführt.

b) Röntgenographische Identifizierung des kristallinen $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Das feingepulverte Bleisilicat (Korngröße $< 40\ \mu\text{m}$) wurde mit dem Geigerflex Diffraktometer (Rigaku Denki, Japan) untersucht. Die Röntgenbeugungsaufnahmen wurden mit $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung (Fe-Filter) aufgenommen.

c) Messung der IR-Absorptionsspektren. Zur Messung wurde feingepulvertes Bleisilicat (Korngröße $< 40\ \mu\text{m}$) verwendet. Als Einbettungsmaterial diente KBr; die Konzentration war $1,8\ \text{mg}$ Bleisilicat pro Tablette. Die Absorptionsspektren im Bereich $250\text{--}1150\ \text{cm}^{-1}$ wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 325 aufgenommen.

d) Molybdatmethode. Das Bleisilicat wurde in $0,1\ \text{n}$ HCl bei $+2^\circ\text{C}$ unter starkem Rühren innerhalb von 2 Minuten gelöst ($C_{\text{SiO}_2} = 0,02\ \text{mg/ml}$). Die Lösung wurde schnell auf $+25^\circ\text{C}$ erwärmt und dann $2\ \text{ml}$ einer 10% Ammoniummolybdatlösung unter Rühren hinzugefügt. Die Extinktionsmessungen wurden mit dem Spektralfotometer Unicam SP 700 C bei der Wellenlänge $409\ \text{nm}$ und einer Temperatur von $+25^\circ\text{C}$ durchgeführt.

e) Papierchromatographie. Das zu untersuchende Bleisilicat wurde unter starkem Rühren in $0,1\ \text{n}$ HCl bei $+2^\circ\text{C}$ gelöst ($C_{\text{SiO}_2} = 0,04\ \text{m}$) und die Lösung sofort auf das schon vorbereitete Papierchromatogramm aufgetragen, so daß der Lösungsfleck sogleich vom Elutionsmittel überspült wurde. Das Sichtbarmachen der Flecken nach der Chromatographie erfolgte durch nacheinanderfolgendes Besprühen der Chromatogramme mit $0,1\ \text{n}$ NaOH, saurer 4% iger Molybdatlösung, Ascorbinsäurelösung und 10% igem Ammoniak mit Einwirkungszeiten von jeweils $10\text{--}20$ Minuten. Für das Sichtbarmachen der Flecken ist keine Wasserdampf-atmosphäre erforderlich. Zur quantitativen Auswertung der Chromatogramme wurden die blauen Substanzflecken ausgeschnitten, planimetriert und mit $0,1\ \text{n}$ NH_3 -Lösung extrahiert. Die blauen Extraktionslösungen wurden bei der Wellenlänge $\lambda = 720\ \text{nm}$ fotometriert. Die gemessenen Extinktionswerte wurden unter Berücksichtigung der Extinktionen der leeren Papierfläche (Blindwert) korrigiert.

Diese Arbeit entstand durch Zusammenarbeit zwischen dem Laboratorium für Silicatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und dem Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR.

Literatur

- [1] R. F. GELLER, A. S. CREAMER u. E. N. BUNTING, J. Res. Nat. Bur. Stand. **13**, 237 (1934).
- [2] J. F. ARGYLE u. F. A. HUMMEL, J. Amer. Ceram. Soc. **43**, 452 (1960).
- [3] E. V. SMIRNOVA, G. P. TICHOMIROV u. A. G. ALEXEJEV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. **3**, 1230 (1967).
- [4] H. W. BILLHARDT, Glastechn. Ber. **42**, 498 (1969).
- [5] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, J. Chem. Soc. A **1970**, 2683.
- [6] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, J. Chem. Soc. A **1971**, 686.
- [7] J. GÖTZ, C. R. MASSON u. L. M. CASTELLIZ in „Amorphous Materials“, S. 317, herausgegeben von R. W. DOUGLAS u. B. ELLIS, Wiley, London 1972.
- [8] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 139 (1969).
- [9] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 261 (1965).
- [10] M. LEVENTHAL u. P. J. BRAY, Physics and Chemistry of Glasses **6**, 113 (1965).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1974.

Anschr. d. Verf.: Dr. J. GÖTZ, Laboratorium f. Silicatforschung d. Tschechoslowak. Akademie d. Wiss. u. d. Chem. Hochschule Prag, ČSSR-16628 Praha 6-Dejvice, Suchbátarova 1905

Dr. D. HOEBBEL und Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5