

Zur Konstitution des neuen Silicatanions $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]^{10-}$

Von D. HOEBBEL, W. WIEKER, P. FRANKE und A. OTTO

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

Inhaltsübersicht. In den Systemen $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{N}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4\text{OH}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ wurde in kristallinen Silicatgemischen ein neuer, bisher unbekannter Silicatanionentyp nachgewiesen, der aus Doppelfünfringsilicatanionen der Formel $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]^{10-}$ aufgebaut ist. Der entsprechende Trimethylsilylester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ wurde synthetisiert, seine Eigenschaften werden mitgeteilt.

On the Constitution of the New Silicate Anion $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]^{10-}$

Abstract. A novel silicate-type, consisting of the double-five ring anions $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]^{10-}$, has been identified in crystalline silicate mixtures, in the systems $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4\text{OH}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. The corresponding trimethylsilylester $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ has been synthesized; its properties are communicated.

Tetraalkylammoniumsilicate zeichnen sich durch sehr gute Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren und gute Kristallisationsfähigkeit aus, so daß diese Silicate für Konstitutionsuntersuchungen mit chemischen Methoden besonders geeignet sind. Durch Einsatz von Tetraalkylammoniumkationen mit Alkylsubstituenten verschiedener Kettenlängen kann außerdem die Kationengröße gezielt verändert werden, so daß Aussagen über Zusammenhänge zwischen Kationen- und Silicatanionenkonstitution möglich werden.

Kürzlich wurde über die Konstitution eines Tetramethylammoniumsilicats (TMAS) berichtet [1] und nachgewiesen, daß das TMAS aus Doppelvierringsilicatanionen aufgebaut ist. Um den Einfluß auch größerer Tetraalkylammoniumkationen auf die Ausbildung bestimmter Silicatanionentypen kennenzulernen, wurden Tetra-n-butyl- und Tetra-i-amylammoniumsilicate hergestellt und bezüglich der Anionenkonstitution untersucht. Am Beispiel der Tetra-n-butylammoniumsilicate (TBAS) soll auf diese Untersuchungen näher eingegangen werden.

Herstellung von Tetra-n-butylammoniumsilicaten

Durch Lösen gefällter Kieselsäure in 0,45 m wäßrigen Tetra-n-butylammoniumhydroxidlösungen wurden bei Zimmertemperatur Silicatlösungen mit folgenden molaren $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}:\text{SiO}_2$ -Verhältnissen hergestellt: 0,7:1; 1,0:1; 1,3:1 und 2,0:1. Diese Silicatlösungen wurden bei $+5^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden isoliert und bei $+5^\circ\text{C}$ aufbewahrt, da

ihre Schmelzpunkte bei Zimmertemperatur liegen. Die Analysen und Schmelzpunkte der aus den verschiedenen Ansätzen erhaltenen TBA-Silicat-Proben sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Analysendaten von TBA-Silicat-Lösungen und ihren Kristallisationsprodukten

Molares $N(n-C_4H_9)_4OH : SiO_2$ - Verhältnis in der Lösung	$N(n-C_4H_9)_4OH : SiO_2 \cdot H_2O$ - Verhältnis der Kristalle	$H_2O : N(n-C_4H_9)_4OH$ - Verhältnis der Kristalle	Schmelz- punkte
0,7:1	0,81:1:26,5	32,7	21–22°C
1,0:1	1,20:1:44,1	36,8	22°C
1,3:1	2,55:1:91	35,7	24–25°C
2,0:1	9,8 :1:380	38,8	25°C

Tab. 1 zeigt, daß aus den untersuchten Silicatlösungen stets Silicate mit einem größeren molaren $N(n-C_4H_9)_4 OH : SiO_2$ -Verhältnis auskristallisieren, als in der jeweiligen Lösung ursprünglich vorlag.

Im Gegensatz zur TMA-Silicat-Herstellung wurde aus einer Silicatlösung mit einem molaren $N(n-C_4H_9)_4 OH : SiO_2$ -Verhältnis von 1:1 kein TBA-Silicat mit einem 1:1-Verhältnis erhalten. Bemerkenswert ist, daß in den TBA-Silicaten pro Mol $N(n-C_4H_9)_4^+$ eine relativ konstante Wassermenge von 33–39 Mol H_2O vorliegt.

Auch bei anderen Tetra-n-butylammoniumsalzen, wie z. B. $N(n-C_4H_9)_4NF \cdot 34 H_2O$ (F: 24,9°C) und $[N(n-C_4H_9)_4]_2CrO_4 \cdot 68 H_2O$ (F: 13,6°C) werden derartig große Kristallwassergehalte pro Kation sowie entsprechend niedrige Schmelzpunkte beobachtet [2, 3].

Konstitutionsuntersuchungen

a) Papierchromatographische Untersuchungen [4]

Die papierchromatographischen Untersuchungen der in Tab. 1 aufgeführten TBA-Silicate ergaben die in Abb. 1 wiedergegebenen Chromatogramme. Aus den Chromatogrammen ist zu ersehen, daß in allen untersuchten Silicaten Anionengemische aus wenigstens zwei Anionenarten vorliegen.

Auf dem Chromatogramm des TBA-Silicats der Zusammensetzung $0,81 N(n-C_4H_9)_4 OH \cdot 1 SiO_2 \cdot 26,5 H_2O$ sind zwei Flecken mit unterschiedlicher Intensität zu erkennen, und zwar ein intensitätsschwächerer Fleck (etwa 35% der Gesamt- SiO_2 -Menge) in Cyclohexa- bzw. Doppeldreiringposition mit einem R_f -Wert von 0,57 und ein intensitätsstarker Fleck (etwa 65% der Gesamt- SiO_2 -Menge) in einer bisher unbekanntenen Position ($R_f = 0,71$), die kurz oberhalb des Doppelvierlingsilicatsflecks liegt.

Das Chromatogramm des TBA-Silicats der Zusammensetzung $2,55 N(n-C_4H_9)_4 OH \cdot 1 SiO_2 \cdot 91 H_2O$ zeigt im wesentlichen auch nur die beiden schon beschriebenen Flecken, jedoch mit umgekehrten Intensitäten. Ein sehr intensitätsschwacher Fleck befindet sich außerdem in Monosilicatposition. Das TBA-Silicat der Zusammensetzung $9,8 N(n-C_4H_9)_4 \cdot 1 SiO_2 \cdot 380 H_2O$ läßt sich auf Grund des nur sehr geringen SiO_2 -Gehalts der Substanz mit Hilfe der Papierchromatographie nicht mehr eindeutig untersuchen.

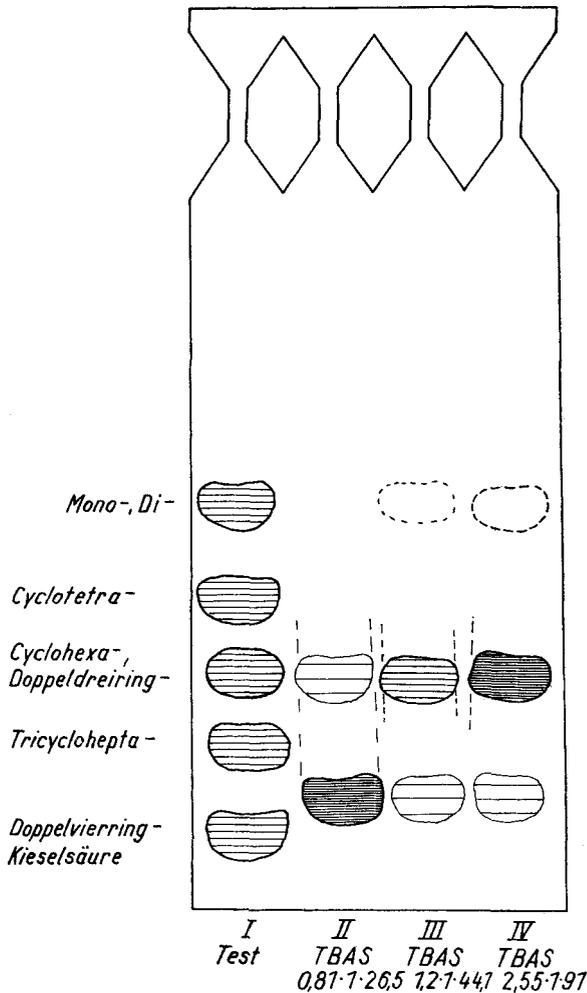


Abb.1 Papierchromatogramme von TBA-Silicaten der Zusammensetzung 0,81 $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot 26,5 \text{H}_2\text{O}$ (II), 1,2 · 1 · 44,1 (III) und 2,55 · 1 · 91 (IV)

Im folgenden soll zunächst nur auf die Konstitutionsbestimmung des Silicatanions mit dem $R_f = 0,71$ eingegangen werden, über die Konstitutionsbestimmung der Silicatanionen in hexamerer Position ($R_f = 0,57$) wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

b) Untersuchungen mit Hilfe der Molybdatmethode

Um Aussagen über die ungefähre Anionengröße des unbekanntes TBA-Silicatanions ($R_f = 0,71$) zu erhalten, wurde das TBAS-Gemisch der Zusammensetzung 0,81 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot 26,5 \text{H}_2\text{O}$, in dem das unbekanntes Anion zu etwa 65% enthalten ist, mit Hilfe der Molybdatmethode [5] untersucht.

Die TBA-Silicate lassen sich mit der Molybdatmethode jedoch nicht direkt untersuchen, da die $N(C_4H_9)_4^+$ -Kationen mit der zugesetzten Molybdänsäure schwerlösliche Molybdate bilden, die zu Trübungen der colorimetrisch zu untersuchenden Lösungen führen. Durch Zusatz eines Kationenaustauschers (KPS 200, H^+ -Form) wird die Trübungsbildung jedoch weitestgehend verhindert. Gesonderte Versuche ergaben, daß der Kationenaustauscher die eigentliche Molybdänsäurereaktion nicht beeinflußt.

Abb. 2, A, zeigt die Molybdatreaktionskurve des TBA-Silicats der Zusammensetzung $0,81 N(n-C_4H_9)_4OH \cdot 1 SiO_2 \cdot 26,5 H_2O$ im Vergleich zu Molybdatreaktionskurven bisher bekannter Silicatanionentypen. Aus der Abbildung geht hervor, daß die Reaktionskurve A des TBA-Silicats sehr stark von den bisher bekannten Reaktionskurven abweicht. Die Reaktionskurve A wird jedoch, wie aus der papierchromatographischen Untersuchung folgt, nicht nur durch das unbekannte Silicat, sondern auch durch das im Gemisch mit diesem vorliegende hexamere Silicat hervorgerufen. Es wurde daher versucht, mit Hilfe der Papierchromatographie die beiden Anionentypen zu trennen und die getrennten Silicatanionenarten nach der Elution aus dem Chromatographiepapier mit Hilfe der Molybdatmethode zu untersuchen. Die Molybdatreaktionskurven B und C der so ge-

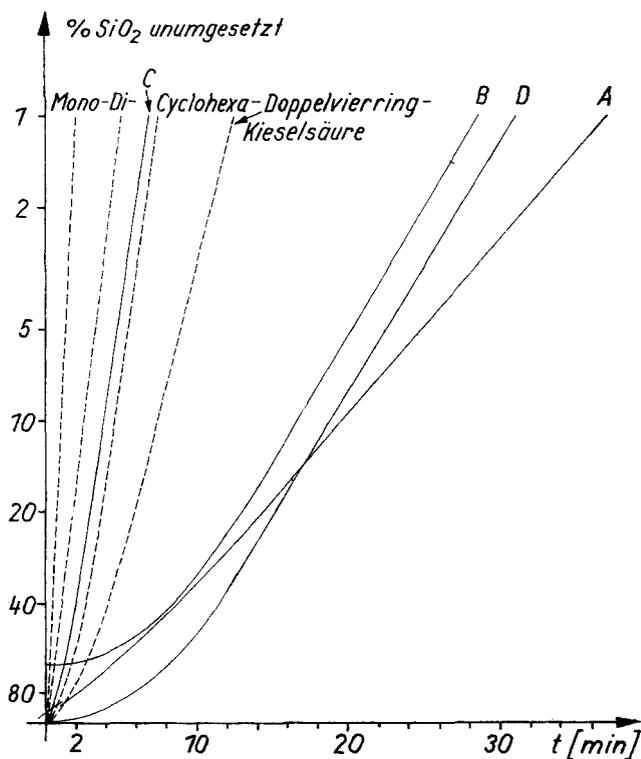


Abb. 2 Molybdatreaktionskurven des TBA-Silicats der Zusammensetzung $0,81 N(n-C_4H_9)_4OH \cdot 1 SiO_2 \cdot 26,5 H_2O$ (A) und der Chromatogrammpositionen $R_f = 0,71$ (B, D) und $R_f = 0,57$ (C)

Silicat hervorgerufen. Es wurde daher versucht, mit Hilfe der Papierchromatographie die beiden Anionentypen zu trennen und die getrennten Silicatanionenarten nach der Elution aus dem Chromatographiepapier mit Hilfe der Molybdatmethode zu untersuchen. Die Molybdatreaktionskurven B und C der so ge-

trennten Silicate sind in Abb. 2 mit eingezeichnet. Man erkennt, daß die Reaktionskurve C des Silicats, das aus dem Fleck in „hexamerer Position“ eluiert wurde, weitgehend mit der Reaktionskurve des Cyclohexasilicats übereinstimmt. Die Aussage der Papierchromatographie steht in diesem Fall nicht im Widerspruch zur Molybdatmethode.

Die Molybdatreaktionskurve B des unbekanntes Silicatanions liegt dagegen in einem bisher unbekanntes Bereich. Sie hat ihren Ursprung nicht im Koordinatennullpunkt, was, wie sich zeigte, auf eine nicht zu vermeidende geringe Trübung in den zu colorimetrierenden Lösungen zurückzuführen ist. Legt man die Kurve so, daß sie den Koordinatenursprung schneidet, so wird die Kurve D erhalten. Aus dem Endanstieg der Molybdatkurven B bzw. D, der mit $\text{tg } \alpha = 4,7 \cdot 10^{-2}$ geringer ist als der des Doppelvierringsilicatanions ($\text{tg } \alpha = 2,3 \cdot 10^{-1}$), geht hervor, daß das unbekanntes TBAS-Anion höhermolekularer als das Doppelvierring-Anion ist und mehr als 8 SiO_4 -Tetraeder im Anion enthalten sollte.

Nach den bisherigen Erfahrungen bei der Papierchromatographie kondensierter Silicate könnte aus der papierchromatographischen Position des unbekanntes Silicats ($R_f = 0,71$) zwischen dem Tricyclohepta- und dem Doppelvierringsilicat geschlossen werden, daß ein Silicatanion vorliegt, das weniger als 8 Si-Atome im Molekül enthält. Aus papierchromatographischen Untersuchungen zur Kondensation der Monokieselsäure [6] ist jedoch bekannt, daß ab einer bisher nicht näher bekannten Anionengröße oberhalb des Doppelvierringsilicats eine Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeiten beobachtet wird. Daher stehen die papierchromatographischen Befunde nicht im Widerspruch zu den Aussagen der Molybdatreaktionskurven.

c) Trimethylsilylierung des TBAS $0,81 \text{ N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 26,5 \text{ H}_2\text{O}$

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des bisher unbekanntes Silicatanionentyps im TBA-Silicat wurde das Silicat nach der Methode von Götz [7] in den entsprechenden Trimethylsilylkieselsäureester überführt. Schon beim Einengen der Reaktionslösung bildeten sich farblose, durchsichtige Kristalle, die isoliert und umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 50% bezogen auf die eingesetzte Silicatmenge. Das Dünnschichtchromatogramm [8] des kristallinen Esters zeigt nur einen Fleck ($R_f = 0,08$), der eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit aufweist, als der der trimethylsilylierten, Doppelvierringkieselsäure ($R_f = 0,11$) (Abb. 3). Auch im Gaschromatogramm des kristallinen Esters ist nur ein Peak zu beobachten, so daß daraus geschlossen werden kann, daß ein molekulareinheitlicher Ester vorliegt. Protonenresonanzuntersuchungen (60 MHz) an dem Ester ergaben nur ein Resonanzsignal bei $\tau = 0$ ppm, das den Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden muß. Daraus folgt, daß im TMS-Ester des höhermolekularen Silicatanions keine unumgesetzten $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen mehr vorliegen.

Das Dünnschichtchromatogramm der Originallösung nach der Trimethylsilylierung des TBA-Silicats zeigt neben dem sehr starken Fleck des kristallinen

Esters ($R_f = 0,08$) Flecken geringerer Intensität mit R_f -Werten von 0,3 und 0,4 und sehr schwache Flecken in den Positionen der Trimethylsilylester der Mono- und Dikieselsäure.

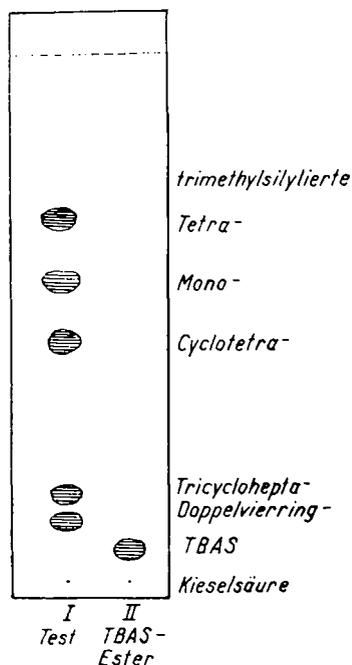


Abb.3 Dünnschichtchromatogramm vom trimethylsilylierten TBA-Silicat

Die beiden letztgenannten Ester sind wahrscheinlich durch partielle Hydrolysereaktionen während der Silylierung entstanden. Die Ester mit R_f -Werten bei 0,3 bzw. 0,4 stammen von den hexameren Silicatanionen, die im verwendeten TBAS neben dem unbekanntem höhermolekularem Silicatanion papierchromatographisch nachgewiesen wurden.

Im folgenden soll jedoch nicht näher auf diese hexameren TMS-Ester, sondern nur auf den kristallinen TMS-Ester des höhermolekularem unbekanntem Silicatanions eingegangen werden.

Berücksichtigt man, daß das unbekanntem Silicatanion zu etwa 65% im untersuchten TBAS $0,81 \cdot 1,0 \cdot 26,5$ enthalten ist, so errechnet sich für den entsprechenden Trimethylsilyl-Ester eine Ausbeute von etwa 77%.

Analyse des Esters: C ber.: 25,5 (gef.: 25,8); H 6,4 (6,2); Si 39,7 (38,0); O (aus Differenz ber.) 28,4 (30,0)%.

Aus den analytischen Daten ergibt sich ein Atomverhältnis von C:H:Si:O = 3,1:9,0:2,0:2,7, das in erster Näherung einer Summenformel $C_3H_9Si_2O_{2,5}$ (Molekulargewicht = 141) entspricht. Zur Bestimmung des Molekulargewichts des kristallinen Trimethylsilyl-Esters wurden massenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Abb. 4 zeigt das Massenspektrum des Esters. Abgesehen von dem intensitätsstärksten Peak bei $m/e = 73$, der durch $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ -Ionen verursacht wird, ist die stärkste Peakgruppe zwischen $m/e = 1395$ und 1403 zu beobachten, die von den M-15-Ionen des Trimethylsilyl Kieselsäureesters hervorgerufen wird [9]. Das Molekölion selbst läßt sich im Massenspektrum nicht nachweisen. Die Peakgruppe wird dadurch verursacht, daß das natürliche Silicium die Isotopen ^{28}Si (92,2%), ^{29}Si (4,7%) und ^{30}Si (3,1%) enthält.

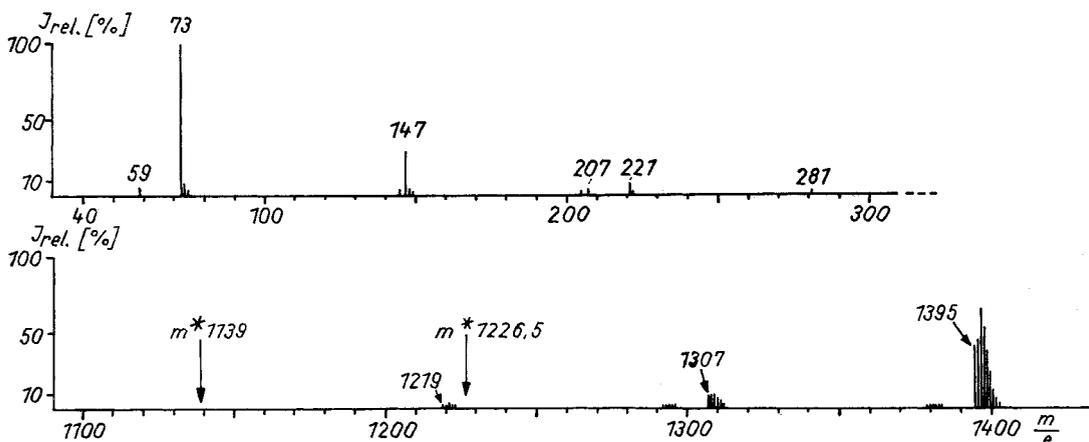


Abb. 4 Massenspektrum des trimethylsilylierten TBA-Silicats

Da das ^{28}Si -Isotop das Isotop mit der niedrigsten Massenzahl ist, würde für eine Molekel, die nur aus ^{28}Si -Atomen aufgebaut ist, der Peak mit der niedrigsten Massenzahl die exakte M-15 Masse angeben. Die Tatsache, daß dieser Peak trotz der großen natürlichen Häufigkeit des ^{28}Si -Isotops nicht der intensitätsstärkste Peak der Gruppe ist, wird durch die Kombinationsmöglichkeiten von Si-Atomen unterschiedlicher Masse in einer höhermolekularen Molekel verursacht. Dieser Effekt wird allgemein bei höhermolekularen Verbindungen beobachtet, die aus Elementen mit mehreren Isotopen aufgebaut sind.

Außer der starken M-15 Peakgruppe wurden Peaks bei $m/e = 1307$ und 1219 gefunden, was einer Abspaltung von 88 Masseinheiten, möglicherweise als $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SiO}]$, bzw. 2×88 Masseinheiten vom Peak 1395 entspricht.

Daß diese beiden Peaks tatsächlich durch Fragmentierungsreaktionen hervorgerufen werden, wird durch die entsprechenden metastabilen Peaks mit Intensitätsmaxima bei $m^* 1226,5$ ($m/e 1395 \rightarrow 1307$) und $m^* 1139$ ($1307 \rightarrow 1219$) bewiesen. Diese Maxima der metastabilen Peaks liegen im Vergleich zu den nach der Formel $m_2^2/m_1 = m^*$ ($m_1 =$ Masse des höhermolekularen Fragments, $m_2 =$ Masse des niedermolekularen Fragments) berechneten metastabilen Masse auf Grund des natürlichen Isotopenverhältnisses und der großen Anzahl von Si-Atomen im Molekül um jeweils zwei Masseneinheiten höher.

Im Massenbereich über $m/e = 1400$ befinden sich nur noch sehr schwache Peaks mit m/e um 1455, 1529 und 1619 mit relativen Intensitäten unter 0,1%, so daß der Peak mit $m/e = 1395$ mit Sicherheit dem M-15 Ion zugeordnet werden kann.

Aus dem M-15 Peak mit $m/e = 1395$ errechnet sich das Molekulargewicht des Esters zu 1410, das genau dem zehnfachen Molekulargewicht der analytisch bestimmten Formeleinheit ($M = 10 \cdot 141$) entspricht. Aus der Tatsache, daß die Hälfte der analytisch bestimmten Si-Menge in den Trimethylsilylgruppen gebunden sein muß und die andere Hälfte das Kieselsäuregerüst aufbaut, folgt, daß der Ester als $[(CH_3)_3SiOSiO_{1,5}]_{10}$ zu formulieren ist. Aus der Anzahl der O-Atome pro Si-Atom (1,5 O:1 Si), die zum Aufbau des Kieselsäuregerüsts beitragen, geht hervor, daß die Si-Atome im Kieselsäuregerüst des Esters jeweils drei $\equiv Si-O-Si \equiv$ Bindungen zu benachbarten SiO_4 -Tetraedern eingehen und der Ester somit, abgesehen von einem strukturell sehr unwahrscheinlichen „zweidimensionalen“ Isomeren, eine räumliche Konstitution besitzen muß. Auf der Grundlage des Molekulargewichts von 1410 und der analytisch bestimmten Formeleinheit ergibt sich für den unbekanntesten Ester somit die Konstitution eines Trimethylsilyl-Doppelfünfringkieselsäureesters der Formel $[(CH_3)_3Si]_{10}[Si_{10}O_{25}]$. Das Konstitutionsschema des Esters zeigt Abb. 5.

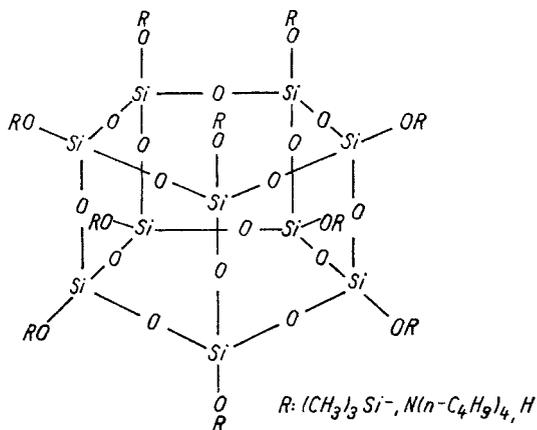


Abb. 5 Konstitutionsschema der trimethylsilylierten Doppelfünfringkieselsäure

Mit Hilfe der ^{29}Si -NMR-Spektroskopie wurde diese Aussage überprüft. Die ^{29}Si -NMR-Spektren des Esters zeigen nur 2 Resonanzsignale, von denen das Signal mit einer chemischen Verschiebung von +12,4 ppm (TMS = 0 ppm) durch die Si-Atome der Trimethylsilylgruppen und das Signal mit einer Verschiebung von -110,2 ppm durch die Si-Atome im Kieselsäuregerüst hervorgerufen wird.

Das Auftreten nur eines Signals bei -110,2 ppm spricht dafür, daß sämtliche Si-Atome im Kieselsäuregrundgerüst gleichartig gebunden sind. Aus der chemischen Verschiebung dieses Resonanzsignals ist im Vergleich zur chemischen Verschiebung des Signals der Si-Gerüstatome im Doppelveerringkieselsäureester ($\delta = -109,3$ ppm) [10] zu entnehmen, daß die Gerüst-Si-Atome im neuen Ester jeweils drei $\equiv Si-O-Si \equiv$ Bindungen zu anderen SiO_4 -Tetraedern im Grundgerüst und jeweils eine $\equiv Si-O-Si \equiv$ Bindung zur Trimethylsilylgruppe eingehen. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum befindet sich somit nicht im Widerspruch zu der ermittelten Konstitution eines Doppelfünfringkieselsäureesters.

Röntgenographische Untersuchung des Esters

Die röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten des trimethylsilylierten Doppelfünfringkieselsäureesters wurde von SMOLIN [11] durchgeführt und ergab für den Ester eine monokline Elementarzelle mit folgenden Konstanten:

$$\begin{array}{ll} a = 15,50 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} & c = 12,65 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b = 44,56 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} & \beta = 112^\circ 00' \pm 20' \end{array}$$

Als mögliche Raumgruppensymmetrien ergeben sich $C2/m$, $C 2$ und Cm . Die Zahl der Formeleinheiten $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_{10}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ in der Elementarzelle beträgt $Z = 4,0$ bei einer pyknometrisch bestimmten Dichte des Esters von $1,16 \text{ g/cm}^3$.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus der Tatsache, daß der TMS-Kieselsäureester aus einer dem TBA-Silicat zugrundeliegenden Kieselsäure in hoher Ausbeute erhalten wurde, folgt, daß im Tetra-*n*-butylammoniumsilicat Doppelfünfringsilicatanionen vorliegen, die die höhermolekulare Komponente im Anionengemisch des untersuchten TBAS darstellen. Dies entspricht den Ergebnissen der Molybdatmethode und der Papierchromatographie. Die Untersuchung des Systems $\text{N}(\text{i-C}_5\text{H}_{11})_4\text{OH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ führte zu vergleichbaren Ergebnissen und ergab den gleichen Trimethylsilyl-Doppelfünfringkieselsäureester, so daß das Doppelfünfringsilicatanion auch in Tetra-*i*-amylammoniumsilicaten vorliegt.

Betrachtet man die Zusammensetzung des untersuchten TBA-Silicats $[0,81 \text{ N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} \cdot 1 \text{ SiO}_2 \cdot 26,5 \text{ H}_2\text{O}]$, so ergibt sich ein Kation/ SiO_2 -Verhältnis kleiner 1. Da aber in einem TBA-Doppelfünfringsilicat ein Verhältnis von 1:1 und in der hexameren Begleitkomponente sogar ein Verhältnis größer 1 vorliegen sollte, ist dieser Befund nur so zu erklären, daß im TBA-Doppelfünfringsilicat mehrere $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]^+$ -Kationen durch Protonen ersetzt sind.

Der Nachweis von Doppelfünfringsilicatanionen im System $\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{OH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ und Doppelvierringsilicatanionen im System $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ zeigt, daß in Abhängigkeit von der Kationengröße unterschiedliche Silicatanionentypen gebildet werden. Sehr wahrscheinlich wirkt das jeweilige Kation auf eine unterschiedliche Ausbildung der Anionen-Wasserstruktur ein [2, 3].

Experimentelles

Herstellung der TBA-Silicate: In den angegebenen molaren Verhältnissen wurde gefällte Kieselsäure (Merck) in 0,45 *m* Tetra-*n*-butylammoniumhydroxidlösungen eingetragen. Nach mehrtägigem Schütteln wurden klare Silicatlösungen erhalten, die bei $+5^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gebracht wurden. Die Kristalle wurden unter N_2 isoliert und bei $+5^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

Trimethylsilylierung der TBA-Silicate: Das bei $+5^\circ\text{C}$ gemörserte Silicat (SiO_2 -Gehalt 2,8 g) wurde unter starkem Rühren portionsweise zu der Reaktionsmischung aus 22 ml *i*-Propanol, 220 ml Hexamethyldisiloxan und 110 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gegeben. Die Silylierung wurde bei $10 - 12^\circ\text{C}$ durchgeführt und nach 15 Minuten beendet. Die organische Phase wurde von der wäßrigen getrennt, getrocknet und anschließend das Hexamethyldisiloxan bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ im Vakuum abdestilliert. Die zurückbleibende Kristallmasse wurde erneut in HMDS gelöst und 16 Stunden mit Amberlyst 15 geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Amberlyst und Abdestillieren des HMDS wurde

der Rückstand in C_2H_5OH unter Erwärmen gelöst und die Lösung zur Kristallisation gebracht. Die erhaltenen Kristalle stellen den TMS-Doppelfünfringkieselensäureester dar. Der vollständige Peroxidaufschluß des Esters zur Bestimmung des Si-Gehalts bereitete einige Schwierigkeiten, so daß die Ursachen für den analytisch etwas zu gering bestimmten Si-Gehalt des Esters möglicherweise auf den Aufschluß zurückzuführen sind.

Aufnahme der Massenspektren: Die Massenspektren wurden an einem MS 902 S der Firma A E I, Manchester, unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Elektronenstrom $100 \mu A$, Elektronenenergie 70 eV, Beschleunigungsspannung 4 kV, Auflösung 2000, Quelltemperatur $155^\circ C$.

Herrn Dr. Y. J. SMOLIN (Institut für Silikatchemie der AW der UdSSR, Leningrad) möchten wir für die röntgenographischen Untersuchungen, Frau Dr. G. GARZÓ (Laboratorium für Anorganische Chemie der Ungarischen AW, Budapest) für gaschromatographische Untersuchungen und Herrn Dr. G. ENGELHARDT (Zentralinstitut für Physikalische Chemie der AdW der DDR) für die Aufnahme der ^{29}Si -NMR-Spektren sehr herzlich danken. Frau U. BÖTTCHER sind wir für experimentelle Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **384**, 43 (1971).
- [2] D. FEIL u. G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.* **35**, 1863 (1961).
- [3] R. McMULLAN u. G. A. JEFFREY, *J. Chem. Phys.* **31**, 1231 (1959).
- [4] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **366**, 139 (1969).
- [5] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, *Z. anorg. allg. Chem.* **340**, 261 (1965).
- [6] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **400**, 148 (1973).
- [7] J. GÖTZ u. C. R. MASSON, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2683.
- [8] D. HOEBBEL u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **405**, 163 (1974).
- [9] F. F. H. WU, J. GÖTZ, W. D. JAMIESON u. C. R. MASSON, *J. Chromatogr.* **48**, 515 (1970).
- [10] D. HOEBBEL, G. GARZÓ, G. ENGELHARDT, H. JANCKE, P. FRANKE u. W. WIEKER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [11] Y. J. SMOLIN, Institut für Silikatchemie der AW der UdSSR, Leningrad.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1975.

Anschr. 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. P. FRANKE und Dr. A. OTTO, Zentralinst. f. Molekularbiologie der AdW der DDR, DDR-1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70