lung beendet ist. Nach Abdestillieren von Benzol und $(C_2H_5)_3Al$ im Vakuum versetzt man den Rückstand mit wenig Benzol und fügt Petroläther (Sdp. 90 bis 100°) zu. Der voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und aus Äther umkristallisiert. Schmp. 148° .

I löst sich gut in Äther, Benzol und Dioxan, zersetzt sich in Äthanol und ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Ber. Al 7,83 P 8,99.

Gef. Al 7,23 P 9,01, Mol.-Gew. 352,0⁹.

Diäthylaluminium-dicyclohexylphosphid (II)

Wie unter Ia werden 8 g $(C_2H_5)_2AlCl$ und 13,6 g $LiP(C_6H_{11})_2$ in 300 ccm Äther umgesetzt. Nach Filtrieren wird der Äther abdestilliert und der Rückstand in 150 ccm Toluol gelöst. Die Lösung wird filtriert, im Vakuum eingeeengt und der kristalline Rückstand in Äther gelöst. Nach Abkühlen auf -50° kristallisiert II aus. Schmp. 123° , Ausbeute 9 g (48% d. Th.). II löst sich gut in Äther, Toluol und Benzol, schwer hingegen in Dioxan.

Ber. P 10,97 Gef. P 10,85, Mol.-Gew. 580,0⁹.

Die Unterscheidung niedrig- und hochmolekularer Silikate durch ihre verschiedene Löslichkeit in methanolischer Chlorwasserstoffsäure

Von HERBERT FUNK

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof *

(Z. Naturforsch. **17 b**, 199–200 [1962]; eingeg. am 16. Dezember 1961)

Verschiedene Silikate, deren Kristallbau durch Röntgenstruktur-Analyse bereits bekannt ist, wurden synthetisch hergestellt und mit wasserfreien Lösungen von HCl in Methanol behandelt. Der in Methanol gelöste Chlorwasserstoff reagiert mit den Kationen der Silikate zu Chloriden, die entweder vom Methanol gelöst werden ($MgCl_2$; $CaCl_2$) oder ungelöst bleiben ($NaCl$; $BaCl_2$). Die Kieselsäureanionen verhalten sich bei der Einwirkung von HCl und Methanol sehr unterschiedlich. Es zeigt sich, daß nur solche Silikate sehr gut löslich sind, deren Anionen monomer sind (vgl. Tabelle, Teil A); wenig löslich sind die Trimetasilikate (Tabelle, Teil B); unlöslich sind Silikate mit hochmolekularen Anionen (Tabelle, Teil C).

In 100 ml methanolischer HCl sind beispielsweise etwa 20 g Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4 , β - oder γ -Form), daß heißt ~ 7 g SiO_2 , löslich. Lösungen von Ca_2SiO_4

Diäthylaluminium-diäthylphosphid (III)

a) *Aus Natriumdiäthylphosphid*: Analog Ia werden 10,8 g $(C_2H_5)_2AlCl$ mit 14 g $NaP(C_2H_5)_2 \cdot \frac{1}{2}$ Dioxan in 250 ccm Äther umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3–4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und danach Natriumchlorid wie üblich abfiltriert. Die auf 30 ccm eingeeengte Lösung kühlt man auf -50° ab, wobei III in Form farbloser Kristalle ausfällt. Ausbeute 5 g (32% d. Th.); Schmp. 15° . Aus dem Filtrat kann weiteres III durch Destillation im Vakuum isoliert werden; Sdp._{2–3} 148° unter geringer Zersetzung.

b) *Aus Lithiumdiäthylphosphid*: Aus 5 g $(C_2H_5)_2AlCl$ in 150 ccm Äther und 7,7 g $LiP(C_2H_5)_2$ Dioxan erhält man nach Abfiltrieren des Lithiumchlorid-dioxanats und Abdestillieren des Äthers in nahezu quantitativer Ausbeute III. Schmp. 15° aus wenig Äther.

III löst sich sehr gut in Äther, gut in Benzol bzw. Toluol und zersetzt sich in Äthanol.

Ber. P 17,78 Gef. P 17,86, Mol.-Gew. 320,0⁹.

⁹ I kryoskop. in Dioxan, II und III in Benzol.

mit etwa 3–7 g SiO_2 in 100 ml Methanol, zeigen manchmal unmittelbar nach der Herstellung, meist aber erst nach einigen Stdn. Lichtstreuung, die durch kolloide Kieselsäure hervorgerufen wird. Im Verlauf einiger Tage bis Wochen werden diese kieselsäurereichen Lösungen viskoser und erstarren schließlich zu einer steifen Gallerte. Wässrige 20-proz. HCl bewirkt diese Erstarrung sofort. Durch Zugabe von wenig Wasser (etwa 1–5% des Methanolvolumens) wird wenig Gel ausgefällt, das sich beim Schütteln kolloidal löst; mit etwa dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, fällt viel Kieselsäuregel aus, das nicht mehr kolloid gelöst wird. Lösungen mit weniger als 2 g SiO_2 in 100 ml sind bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang beständig ohne Lichtstreuung zu zeigen, doch werden auch diese weniger konzentrierten methanolischen Lösungen noch nach Wochen viskos und schließlich ohne Trübung gel-förmig. Die Lösungen anderer Monosilikate (s. Tabelle, Teil A) verhalten sich ebenso wie die des Ca_2SiO_4 .

Die meisten der untersuchten und in der Tabelle aufgeführten Monosilikate werden auch durch wäßrige HCl-Lösungen zersetzt, wobei die Kieselsäure zum Teil monomer in Lösung geht und durch Bildung des Molybdatkomplexes nachweisbar ist^{1,2}. Unlöslich in wäßriger HCl sind Forsterit (Mg_2SiO_4) und Granate (z. B. der untersuchte Pyrop aus Brutenbrunn [Sachsen]), obwohl sie monomere Silikatanionen enthalten. Von methanolischer HCl werden aber auch diese beiden Silikate

* Jetzige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem, Thielallee 63/67.

¹ K. J. MURATA, Amer. Mineralogist **28**, 545 [1943].

² S. A. GREENBERG, E. E. PRESSLER u. T. N. CHANG, noch nicht veröffentlicht.

		Kieselsäure im Methanol
A. Monosilikate		
β -Dicalciumsilikat	β -Ca ₂ SiO ₄	löslich (~ 5 g SiO ₂ in 100 ml)
γ -Dicalciumsilikat	γ -Ca ₂ SiO ₄	löslich
Dicalciumsilikat- α -Hydrat ⁵	Ca ₂ OH[HOSiO ₃]	löslich
Afwillit, synth. ⁶	Ca ₃ [HOSiO ₃] ₂ · 2H ₂ O	löslich
Bariumhydrogensilikathydrat ⁷	BaH ₂ SiO ₄ · 5H ₂ O oder BaOH[H ₃ SiO ₄] · 4H ₂ O	löslich
Forsterit, synth.	Mg ₂ SiO ₄	löslich (sehr langsam)
Klinohumit (Vesuv)	Mg ₉ (OH, F) ₂ (SiO ₄) ₄	löslich (sehr langsam)
Granat (Pyrop aus Sachs.)	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	löslich (sehr langsam)
Zirkon (Ural)	ZrSiO ₄	unlöslich
B. Trimetasilikate		
Pseudowollastonit ³ (α -CaSiO ₃)	Ca ₃ Si ₃ O ₉	wenig löslich (~ 0,5 g SiO ₂ in 100 ml)
Bariumtrimetasilikat ³	Ba ₃ Si ₃ O ₉ (Tieftemperaturform des BaSiO ₃)	wenig löslich
C. Polysilikate		
Wollastonit, synth. ⁸ (β -CaSiO ₃)	(CaSiO ₃) _n	unlöslich
Xonotlit, synth. ⁹	Ca ₃ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	unlöslich
Tobermorit, synth. ¹⁰	Ca ₅ Si ₆ O ₂₂ H ₁₀	unlöslich
Natriumpolysilikat ¹¹	Na ₂ SiO ₃	unlöslich
Montmorillonit (Mineral aus Ostritz, Sachsen)	Al ₂ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀ · nH ₂ O (Reinheit bzw. Einheitlichkeit unbekannt)	0,05 g SiO ₂ in 100 ml löslich

Tab. 1. Löslichkeit von Silikaten in methanolischer HCl-Lösung.

— wenn auch sehr viel langsamer als Ca₂SiO₄ — gelöst. Zirkon (ZrSiO₄) ist als einzige der als Monosilikate formulierten und untersuchten Substanzen sowohl in wäßriger als auch in methanolischer HCl unlöslich. Die Bindungen im Kristallgitter des Zirkons sind aber wahrscheinlich, ebenso wie im isotypen Yttriumphosphat YPO₄, quarzähnlich, so daß die Unlöslichkeit des Zirkons als strukturbedingt aufgefaßt werden kann.

Trimetasilikate mit Ringanionen (z. B. Ca₃Si₃O₉ = α -CaSiO₃ = Pseudowollastonit³) lösen sich nur mit etwa 0,5 g SiO₂ in 100 ml Methanol—HCl.

Die Kieselsäureanionen der untersuchten Polysilikate, z. B. des β -CaSiO₃ = Wollastonit (mit kettenförmigen Anionen⁸), sind auch nach dem Verreiben zu feinsten Verteilung unlöslich. Ebenso ist das in Wasser und wässrigen Säuren lösliche Natriumsilikat Na₂SiO₃, das ebenfalls kettenförmige Anionen hat¹¹, in HCl-haltigem Methanol ganz unlöslich. Daß sich das Na₂SiO₃ in Wasser löst, beruht sehr wahrscheinlich auf einer hydrolytischen Spaltung von Si—O—Si-Bindungen des

Na₂SiO₃, wobei sich wahrscheinlich monomere Hydrogensilikat-Anionen, wie H₃SiO₄[⊖] oder H₂SiO₄^{2⊖}, bilden. In dem wasserfreien Lösungsmittel ist eine solche Anionenhydrolyse offenbar nicht möglich.

Methanol-HCl ergibt sowohl bei Na₂SiO₃, als auch bei einigen Monosilikaten andere Löslichkeitsresultate als wässrige HCl. Nur methanolische HCl erfüllt dabei die Regel, daß Monokieselsäure gut, Trimetakieselsäure wenig und hochkondensierte Kieselsäuren in ihnen unlöslich sind.

Aus den beschriebenen Beobachtungen wird geschlossen, daß aus Monosilikaten, z. B. nach der Gleichung

primär die Monokieselsäure [Si(OH)₄] neben CaCl₂ entsteht. Die Monokieselsäure ist in Methanol gut löslich und darin auch relativ beständig. Daß sie durch Zusatz von Wasser unlöslich wird und ausfällt, beruht sicherlich auf einer Kondensation zu Polykieselsäure. Untersuchungen über die Beständigkeit von Si(OH)₄-Lösungen und über den Einfluß kondensierend wirkender Faktoren werden an anderer Stelle veröffentlicht⁴.

³ W. HILMER, Naturwissenschaften **45**, 238 [1958].

⁴ H. FUNK, im Druck.

⁵ L. HELLER, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 724 [1952].

⁶ H. D. MEGAW, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 477 [1952].

⁷ H. FUNK, Z. anorg. allg. Chem. **296**, 46 [1958].

⁸ K. DORNBERGER-SCHIFF, F. LIEBAU u. E. THILO, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 752 [1955].

⁹ K. S. MAMEDOW u. N. W. BELOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **104**, 615 [1955].

¹⁰ H. D. MEGAW u. C. H. KELSEY, Nature [London] **177**, 390 [1956].

¹¹ A. GRUND u. M. PIZY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 837 [1952].