

Chemische Untersuchungen von Silicaten. XXXVI<sup>1)</sup>

## Die papierchromatographische Untersuchung von kondensierten Silicaten und Kieselsäuren

Von W. WIEKER und D. HOEBBEL

Mit 8 Abbildungen

*Professor Günther Rienäcker zum 65. Geburtstag am 13. Mai 1969 gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen mit Dioxan, Trichloressigsäure und Wasser enthaltenden Elutionsmitteln gelingt, Mono-, Di-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Cyclohexa-, Cycloocta- und Polysilicatanionen papierchromatographisch zu trennen und nebeneinander nachzuweisen. Die Anwendung dieser Methode auf einige Probleme der Silicatechemie ergibt, daß die Kondensation der Monokieselsäure bei  $\text{pH} = 2$  in 0,08 molarer Lösung über Cyclo Kieselsäuren läuft, bei Konzentrationserhöhung von „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen Cyclosilicate gebildet werden und die Verbindung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$  aus Cyclohexasilicatanionen entsprechend  $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  aufgebaut ist.

### Summary

By means of dioxane, trichloroacetic acid, and water containing elution solvents it is possible to separate and identify, by paper chromatography, mono-, di-, cyclotri-, cyclo-tetra-, cyclohexa-, cycloocta-, and poly-silicate anions. Application of this method for solving some problems of silicate chemistry reveals that the condensation of 0.08 m mono-silicic acid at  $\text{pH} 2$  proceeds via cyclosilicic acids, that on concentrating an „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “ solution cyclosilicate anions are formed, and that the compound  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$  is a cyclohexasilicate,  $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ .

### I. Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde ausgehend von Versuchen von WEITZ, FRANK und SCHUCHARD<sup>3)</sup> gezeigt, daß man die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der gelben Silicomolybdänsäure beim Umsatz von in Säuren gelösten Silicaten bzw. Kieselsäuren mit sauren Ammoniummolybdatlösungen zum Nachweis der verschiedenen Silicatanionentypen heranziehen kann. Diese sogenannte Molybdatmethode versagt jedoch im allgemeinen,

1) XXXV. Mitt. vgl. Silikatechnik **19**, 240 (1968).

2) E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 261 (1965).

3) E. WEITZ, H. FRANCK u. M. SCHUCHARD, Chemiker-Ztg. **74**, 256 (1950).

wenn in den zu untersuchenden Lösungen Gemische von mehr als zwei unterschiedlichen Silicatanionentypen vorliegen. Es sollte daher versucht werden, die verschiedenen kondensierten Silicatanionen papierchromatographisch zu trennen und nachzuweisen. Zuvor hatte bereits BAUMANN<sup>4)</sup> versucht, mit einem i-Propanol, Eisessig und Wasser enthaltenden Elutionsmittel Kieselsäuren papierchromatographisch zu trennen. Er erhielt jedoch stets nur sehr verwaschene und nicht deutbare Chromatogramme, was im wesentlichen darauf zurückzuführen sein dürfte, daß sich die Kieselsäuren während der Chromatographie veränderten.

Das Problem bei diesen Versuchen bestand daher darin, solche Bedingungen zu finden, bei denen sowohl die Monokieselsäure als auch die kondensierten Kieselsäuren möglichst stabil sind und während der Chromatographie weder Kondensations- noch Hydrolysereaktionen eingehen. Nach unseren heutigen Kenntnissen der chemischen Eigenschaften der Kieselsäuren sind diese Bedingungen gegeben, wenn im wesentlichen folgende Forderungen beachtet werden:

1. Die pH-Werte der zu untersuchenden Silicatlösung und der Elutionslösung müssen zwischen  $\text{pH} = 2$  und  $\text{pH} = 3$  liegen, da nach WILLSTÄTTER, KRAUT und LOBINGER<sup>5)</sup> die Kondensationsgeschwindigkeit der Kieselsäure in diesem Milieu am geringsten ist und — wie eigene Messungen<sup>6)</sup> zeigten — außerdem auch die Hydrolysegeschwindigkeit der Polykieselsäure  $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$  in diesem pH-Bereich ihren kleinsten Wert besitzt.

2. Die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der zu untersuchenden Silicatlösung muß möglichst klein sein, um konzentrationsabhängige Kondensationsreaktionen von Silicaten, wie sie von THILO und KRÜGER<sup>7)</sup> nachgewiesen wurden, zu vermeiden.

3. Die Laufzeit der Papierchromatogramme muß möglichst kurz gehalten werden, um Abbaureaktionen der Silicate bzw. Kieselsäuren weitgehend zu verhindern.

## II. Das Elutionsmittel

Bei der Auswahl eines geeigneten Elutionsmittels für die Papierchromatographie wurde so vorgegangen, daß mit Hilfe der Molybdatmethode zunächst die Stabilität von Silicat- bzw. Kieselsäureanionen in einer Reihe von wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln geprüft wurde. Neben methanol- und äthanolhaltigen Lösungsmittelgemischen erwiesen sich kon-

<sup>4)</sup> H. BAUMANN, Beitr. Silikoseforsch., Sonderband: Grundfragen der Silikoseforsch., Bd. 2, 317, 429 (Bochum, 1956); Naturwissenschaften 43, 300 (1956); Kolloid-Z. 168, 28 (1959).

<sup>5)</sup> R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. K. LOBINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2462 (1925); 61, 2280 (1928); 62, 2027 (1929).

<sup>6)</sup> H. STADE u. W. WIEKER, bisher unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> E. THILO u. G. KRÜGER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 24 (1957).

densierte Silicatanionen in Dioxan-Wassergemischen, die mit Trichloressigsäure versetzt waren, als relativ stabil. Daher wurde in dem System Dioxan—Wasser—Trichloressigsäure nach dem geeignetsten Elutionsmittel ge-

Tabelle 1  
Als Testsubstanzen verwendete Silicate

Silicatanionentyp	Formel	Bestimmung des Silicatanionentyps durch	
		Röntgenstruktur	Molybdatmethode
Monosilicate	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	8)	2)
	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	9)	—
	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	10)	2)
	$\text{BaSiO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	11)	12)
	$\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	13)	—
Disilicate	$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	—	2)
	$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	—	2)
	$\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)	—	12)
Cyclo-tri-Silicate	$\text{Ba}_3[\text{SiO}_3]_3$	14)	—
Cyclo-tetra-Silicate	$\text{K}_4\text{H}_4[\text{SiO}_3]_4$	15)	2)
Cyclo-hexa-Silicate	$\text{Cu}_6[\text{SiO}_3]_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	16)	17)
	$\text{Ca}_4\text{Na}_4[\text{SiO}_3]_6$	—	17)
Cyclo-octa-Silicat	$((\text{CH}_3)_3\text{N})_8\text{H}_8[\text{SiO}_3]_8 \cdot 64 \text{H}_2\text{O}$	—	18)
Polysilicate	$[\text{Na}_2\text{SiO}_3]_x$	19)	2)
	$[\text{Li}_2\text{SiO}_3]_x$	20)	2)
	$[\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9]_x$	21)	17)
	$[\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_x$	—	22)

8) D. K. SMITH, A. MAJUMDAR u. F. ORDWAY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 787 (1965).

9) J. W. JEFFERY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 26 (1952); N. YANNAQUIS, M. REGOURD, Ch. MAZIERES u. A. GUINIER, Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. **85**, 271 (1962).

10) P. B. JAMIESON u. L. S. DENT GLASSER, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 688 (1966).

11) E. HÖHNE u. K. DORNBERGER-SCHIFF, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1298 (1961).

12) G. KRÜGER u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 277 (1965).

13) H. D. MEGAW, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 477 (1952).

14) W. HILMER, Naturwissenschaften **45**, 238 (1958); F. LIEBAU, Neues Jb. Mineralog., Abh. **94**, 1209 (1960).

15) W. HILMER, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1063 (1964).

16) H.-G. HEIDE, K. BOLL-DORNBERGER, E. THILO u. E.-M. THILO, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 425 (1955).

17) W. WIEKER, Silikattechnik **19**, 240 (1968).

18) W. WIEKER u. D. HOEBBEL, bisher unveröffentlicht.

19) A. GRUND u. H. PIZY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 837 (1952).

20) H. SEEMANN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 251 (1956).

21) M. J. BUERGER, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik., Kristallchem. **108**, 248 (1956).

22) W. WIEKER u. H. STADE, Proc. internat. Sympos. autoclaved Calcium Silicate Building Products, London 1965, S. 125.

sucht. Für die Trennung cyclisch gebauter Kieselsäuren erwies sich die folgende Kombination als besonders geeignet:

Elutionsmittel I: 800 mg Trichloressigsäure (DAB6), 100 ml Dioxan (frisch über KOH destilliert), 9 ml H<sub>2</sub>O (bidest.).

Während Trennungen von Mono-, Di- und Polysilicaten mit dem Elutionsmittel II gelingen, das wie folgt zusammengesetzt ist:

Elutionsmittel II: 160 mg Trichloressigsäure (DAB6), 100 ml Dioxan (frisch über KOH destilliert), 3 ml H<sub>2</sub>O (bidest.).

Die genannten Elutionsmittel besitzen neben recht guten Trenneigenschaften außerdem den Vorteil einer hohen Wanderungsgeschwindigkeit im Chromatographiepapier, so daß sich je nach verwendeter Papiersorte Laufzeiten von nur 3—4 Stunden ergeben.

### III. Als Testsubstanzen verwendete Silicate

Um die Trenneigenschaften der genannten Elutionsmittel auszutesten, wurden zunächst die in Tab. 1 zusammengestellten Silicate eingesetzt, deren jeweilige Anionenstruktur entweder durch Röntgenstrukturuntersuchungen oder durch Messungen mit Hilfe der Molybdatmethode bekannt war.

### IV. Chromatographische Trennung

Die Papierchromatographie wurde nach der absteigenden Methode durchgeführt. Als Chromatographiepapier wurden die Papiersorten Nr. 2040a der Firma Schleicher u. Schüll und FN 11 vom VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag eingesetzt. Letzteres ergab besonders gute Trennungen, da es vom Hersteller bereits mit HCl und HF gewaschen geliefert wird, wodurch der SiO<sub>2</sub>-Gehalt des Papiers im Vergleich zu anderen recht niedrig ist, was sich für die Silicatechromatographie als recht günstig erwies. Die Chromatogrammpapierstreifen (120 · 400 mm) wurden zur besseren Trennung der einzelnen Flecke voneinander nach Angaben von REINDEL und HOPPE<sup>23)</sup>, die leicht modifiziert wurden, angeschnitten (nähere Angaben S. 150). Aus den in Tab. 1 angeführten Silicaten wurden unter Eiskühlung 0,03 bis 0,06 molare Lösungen in n/10 HCl bzw. in n/10 methanolischer Salzsäure hergestellt, die dann bis zum Auftragen der Lösungen, das so schnell wie möglich erfolgen sollte, bei 0 °C aufbewahrt wurden. Die Chromatogrammpapierstreifen wurden zunächst leer in die Chromatographiekammer eingehängt. Mit dem Auftragen der Substanzen wurde solange gewartet, bis die Lösungsmittelfront etwa 0,5 cm vom Startpunkt entfernt war. Die Silicatlösung wurde dann schnell mit einer Glaskapillare punktförmig auf den Startpunkt des in der Chromatographiekammer hängenden Papierstreifens aufgetragen. Hierzu wurde der Deckel des Chromatographiegefäßes nur einen kleinen Spalt geöffnet, um das Gleichgewicht zwischen der Lösungsmittel- und Dampfphase so wenig wie möglich zu stören. Dieses Verfahren war notwendig, um ein Eintrocknen der aufgetragenen Silicatlösung und damit verbundene konzentrationsabhängige Kondensationsreaktionen der Silicat- bzw. Kieselsäureanionen zu vermeiden. Die aufgetragene Silicatlösung soll ~0,008 mg SiO<sub>2</sub> enthalten. Nachdem die Elutionsmittelfront eine Strecke von ~30 cm (vom Startpunkt an gerechnet) zurückgelegt hat, wird das Chromatogramm aus der Chromatographiekammer herausge-

<sup>23)</sup> F. REINDEL u. W. HOPPE, Naturwissenschaften **40**, 245 (1953).

nommen und an der Luft getrocknet ( $\sim 20$  min). Nach Hydrolyse der kondensierten Silicate zu Monosilicat wurden dann die Chromatogramme zur Sichtbarmachung der Silicatflecke mit einer sauren Molybdatlösung besprüht. Die zunächst schlecht sichtbaren gelben Flecke der sich bildenden Silicomolybdänsäure werden durch Besprühen mit 0,1 n Ascorbinsäurelösung in Silicomolybdänblau überführt (Näheres siehe S. 150).

Abb. 1 zeigt Chromatogramme, auf denen die Testsilicate sowohl einzeln als auch im Gemisch aufgetragen und mit dem Elutionsmittel I angefertigt wurden.

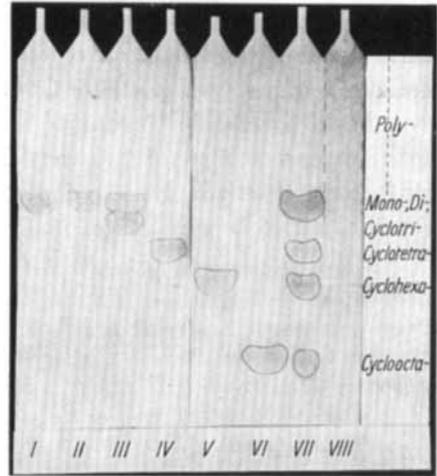


Abb. 1. Papierchromatogramm verschiedener Silicate mit dem Elutionsmittel I. Bahn I: Mono-, II: Di-, III: Cyclotri-, IV: Cyclotetra-, V: Cyclohexa-, VI: Cycloocta-, VII: Gemisch aus Mono-, Di-, Cyclotri-, Cyclotetra-, Cyclohexa- und Cyclooctasilicat. Bahn VIII: Polysilicat

Man erkennt zunächst, daß das Polysilicat (Bahn VIII) sowie Mono- (Bahn I) und Disilicat (Bahn II) nur relativ kurze Strecken während der Chromatographie zurücklegen, wobei das Polysilicat ein vom Startpunkt bis zur Mono- bzw. Disilicatposition reichendes diffuses Band ergibt. Bei den Cyclosilicaten dagegen sind die zurückgelegten Strecken allgemein größer als bei den erstgenannten und nehmen mit steigender Ringgröße zu, so daß das Cyclooctasilicat (Bahn VI) das unter diesen Bedingungen bisher am weitesten wandernde Silicat ist. Auffällig und für uns unerwartet war, daß Mono- und Disilicatanionen stets in dieselbe Position laufen (Bahn I und II). Dies konnte seine Ursache darin haben, daß das Elutionsmittel für die Trennung dieser beiden Silicatanionentypen ungeeignet ist, oder aber, daß das Disilicat während der Chromatographie vollständig zu Monosilicat hydrolysiert wird. Daher wurde untersucht, in welchem Ausmaß die primär aufgetragenen Silicatanionen während der Chromatographie hydrolysiert werden. Hierzu wurden auf einem frischen und noch feuchten Chromatogrammstreifen, auf dem jeweils nur ein Silicat gelaufen war, mit Hilfe eines entsprechenden Testchromatogramms, auf dem die Silicatflecken bereits sichtbar gemacht waren, die Silicatflecken angezeichnet und anschließend

sofort unentwickelt ausgeschnitten. Das Papierstück wurde dann mit  $n/10$   $H_2SO_4$  bei  $0^\circ C$  extrahiert und die erhaltene Lösung mit Hilfe der Molybdatmethode untersucht. Trägt man die aus diesen Messungen ermittelten Werte für den jeweils noch unumgesetzten Anteil des Gesamt- $SiO_2$ -Gehaltes in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Reaktionszeit auf, so erhält man für den Disilicatlack die Kurve a in Abb. 2. Zum Vergleich wurde in diese Abbildung auch die Molybdatreaktionskurve (b) der aufgetragenen  $Na_6Si_2O_7$ -Lösung mit eingezeichnet. Da beide Kurven nur relativ wenig voneinander abweichen und reines Monosilicat eine wesentlich steiler verlaufende Reaktionskurve ergeben würde, ist gezeigt, daß nur ein geringer Teil des Disilicats während der Chromatographie hydrolysiert wird ( $\sim 20\%$ ). Das Ausbleiben einer Trennung zwischen dem Mono- und Disilicat mußte daher darauf zurückgeführt werden, daß das verwendete Elutionsmittel I für einen derartigen Zweck ungeeignet ist. Auf die Trennungen mit dem Elutionsmittel II wird später noch eingegangen.

Messungen mit der Molybdatmethode auch an anderen Silicattypen, die nach der Chromatographie wie beschrieben aus dem Chromatogramm eluiert wurden, ergaben, daß die Hydrolyse der kondensierten Silicate während der Chromatographie allgemein relativ gering ist. Beim Cyclooctasilicat waren sogar während der Chromatographie praktisch keine Hydrolysereaktionen nachweisbar (Abb. 2, Kurve c und ●).

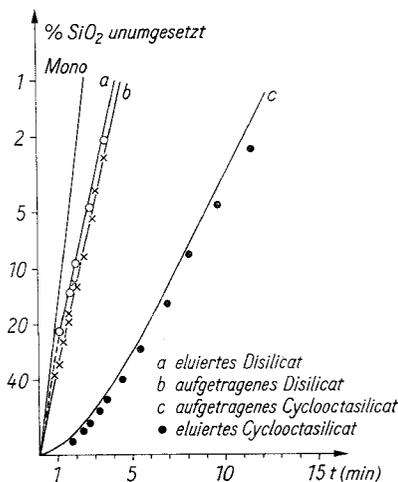


Abb. 2. Molybdatreaktionskurven von Disilicat- und Cyclooctasilicat-Proben vor (b und c) und nach der Papierchromatographie (a und ●). Zum Vergleich wurde auch die Reaktionskurve des Monosilicats eingetragen

Als wesentlich entscheidender als die Hydrolyse während der Chromatographie erwies sich die Frage, inwieweit sich ein Silicat unzersetzt in Lösung bringen läßt. Bei den Versuchen zur Chromatographie des Cyclotrisilicats zeigte sich zum Beispiel (s. Abb. 1, Bahn III), daß kein einheitlicher Silicatlack zu erhalten war, da stets ein Teil des Silicats in die Position des Mono- bzw. Disilicats lief. Dies liegt — wie sich zeigte — im wesentlichen daran,

daß die uns zur Verfügung stehenden Cyclotrisilicate  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$  und  $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{O}_9$  nicht unverändert in Lösung zu bringen sind, sondern dabei bereits zu  $\sim 50\%$  zu Mono- und Dikieselsäure abgebaut werden. Trotz dieser Schwierigkeiten ließ sich die Position des Cyclotrisilicats im Chromatogramm eindeutig zwischen dem Mono-, Disilicat- und dem Cyclotetrasilicatfleck lokalisieren.

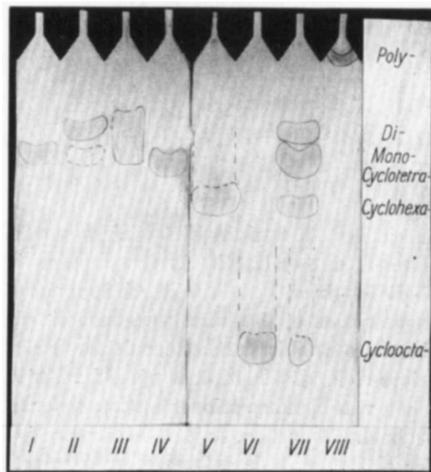


Abb. 3. Papierchromatogramm verschiedener Silicate mit dem Elutionsmittel II. Bahn I: Mono-, II: Di-, III: Cyclotri-, VI: Cyclotetra-, V: Cyclohexa-, VI: Cycloocta-, VIII: Polysilicat. VII: Gemisch aus Mono-, Di-, Cyclotri-, Cyclohexa-, Cyclooctasilicat

Fertigt man Chromatogramme mit dem Elutionsmittel II an, so erkennt man (Abb. 3), daß dann Mono- und Disilicat (Bahn I und II) gut voneinander getrennt sind. Auch Polysilicat (Bahn VIII) gibt in diesem Elutionsmittel einen recht scharf begrenzten Fleck in der Nähe des Startpunktes. Die Trennungen der Cyclosilicate (Bahn III Cyclotri-, Bahn IV Cyclotetra-, Bahn V Cyclohexa-, Bahn VI Cycloocta-) mit dem Elutionsmittel II sind dagegen weniger gut, da bei ihnen starke Schwanzbildungen beobachtet werden, so daß zu ihrem sicheren Nachweis auf das Elutionsmittel I zurückgegriffen werden muß.

## V. $R_f$ -Werte

Bestimmt man die  $R_f$ -Werte für die einzelnen Silicatanionentypen, so findet man, daß diese in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen, wie Temperatur, Papiersorte usw., starken Schwankungen unterliegen können. Trotzdem sind angenäherte  $R_f$ -Werte für beide Elutionsmittel in Tab. 2 angegeben. Als günstiger erweist es sich, auch hier die sogenannten Positionskonstanten  $P_k$  zu bestimmen, bei denen die Lagen der einzelnen Flecke auf die eines Standardflecks bezogen werden. Als Standardfleck wurde hier der des Monosilicats gewählt, so daß sich der  $P_k$ -Wert ergibt nach

$$P_k = \frac{\text{Abstand (Startpunkt} \rightarrow \text{Fleck)}}{\text{Abstand (Startpunkt} \rightarrow \text{Monosilicatfleck)}}$$

In Tab. 2 ist auch der  $R_f$ - bzw.  $P_k$ -Wert eines Silicatfleckes mit aufgenommen worden, der bei der Untersuchung einiger Silicatlösungen beobachtet wurde, der aber bisher nicht

Tabelle 2  
 $R_f$ - und  $P_k$ -Werte der Silicatanionen

Silicatanion		Elutionsmittel I		Elutionsmittel II	
Bezeichnung	Formel	$R_f$ -Wert etwa	$P_k$ -Wert	$R_f$ -Wert etwa	$P_k$ -Wert
Mono-	$\text{SiO}_4^{4-}$	0,4	1,0	0,21	1,0
Di-	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	0,4	1,0	0,15	0,72
Cyclotri-	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$	0,45	1,1	—	—
Cyclotetra-	$\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$	0,5	1,25	—	—
Cyclohexa-	$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$	0,57	1,43	—	—
(Cyclohepta-)	$(\text{Si}_7\text{O}_{21}^{14-})$	(0,66)	(1,65)	—	—
Cycloocta-	$\text{Si}_8\text{O}_{24}^{16-}$	0,76	1,9	—	—
Poly-	$(\text{SiO}_2)_x$	—	—	0,03	0,15

durch Testsubstanzen identifiziert wurde, von dem wir aber auf Grund seiner Lage annehmen, daß er durch ein Cycloheptasilicat hervorgerufen wird. Es wurde auch geprüft, ob die  $R_f$ - bzw.  $P_k$ -Werte durch Neutralsalze, die den zu chromatographierenden Lösungen zugesetzt waren, beeinflußt werden, wie es von THILO und FELDMANN<sup>24</sup>) z. B. bei der Papierchromatographie der kondensierten Phosphate beobachtet wurde. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß Kationen wie  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  und  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ , abgesehen von Kondensationsreaktionen der Silicate, die bei hohen Neutralsalzkonzentrationen beobachtet wurden, keinen Einfluß auf die  $R_f$ - bzw.  $P_k$ -Werte besitzen. Beim Nachweis der Kationen in den Chromatogrammen mit speziellen Anfärbemethoden wurde außerdem gezeigt, daß zumindest die  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ - und  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ionen während der Chromatographie praktisch nicht wandern und am Startpunkt zurückbleiben. Aus diesem Befund ist zu schließen, daß bei der Chromatographie der Silicate nur die freien Kieselsäuren wandern und getrennt werden.

## VI. Anwendungsbeispiele

a) „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Aus  $\text{CO}_2$ -freier  $\text{LiOH}$ -Lösung und gefällter Kieselsäure wurde durch 3tägiges Schütteln eine klare 0,6 m Silicatlösung mit einem molaren Verhältnis von  $\text{Li}:\text{Si} = 2,1:1$  hergestellt. Durch Verdünnen mit  $\text{CO}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. durch Einengen dieser Lösung über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator wurden „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt.

Die von 0,3, 0,47 und 1,1 m Lösungen erhaltenen Chromatogramme (Elutionsmittel I) zeigt Abb. 4. An Hand der Testsubstanzen auf Bahn I erkennt man, daß bereits in 0,3 m Lösungen (Bahn II) Silicatlöcher in Mono-, Disilicat, in Cyclotri- (in Abb. 4 nicht sichtbar) und in Cyclotetrasilicatposition nachweisbar sind. Daraus folgt, daß bei diesen Konzentrationen in „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen bereits kondensierte Silicatanionen vorliegen. Bei der Chromatographie dieser 0,3 m Lösung mit Elutionsmittel II zeigte sich,

<sup>24</sup>) E. THILO u. W. FELDMANN, Z. anorg. allg. Chem. **298**, 316 (1959).

daß neben Mono- relativ große Mengen an Disilicatanionen in der Lösung vorhanden sind. Das Chromatogramm der 0,47 m Lösung (Bahn III) zeigt zusätzlich zu dem Mono-, Di-, Cyclotri- und Cyclotetra- eindeutig einen Cyclohexasilicatfleck; das bedeutet, daß die Kondensation der Silicatanionen in der  $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ -Lösung beim Übergang von 0,3 zur 0,47 molaren Lösung

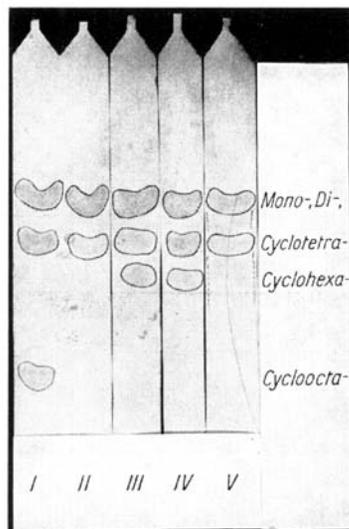


Abb. 4.

Papierchromatographische Trennung von „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen verschiedener Konzentration mit Elutionsmittel I. Bahn I: Testsubstanzen, II: 0,3 m, III: 0,47 m, IV: 1,1 m, V: Rückstand der sich bei 1,2 m-Lösungen bildet

weiter zunimmt. Das Chromatogramm der 1,1 molaren Lösung (Bahn IV) weist rein qualitativ keine Änderungen gegenüber dem der 0,47 molaren auf. Erhöht man schließlich die Konzentration auf  $\sim 1,2$  m, dann scheidet sich ein Bodenkörper (Bahn V) ab, der neben Mono- und Di-Cyclotetrasilicat enthält und in dem bei der Chromatographie mit dem Elutionsmittel II außerdem auch niedermolekulare Polysilicate nachzuweisen sind. Es zeigt sich hier, daß die Kondensation der Silicatanionen in „ $\text{Li}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ “-Lösungen über die primäre Bildung von Di- und Cyclosilicatanionen zu kettenförmigen niedermolekularen Polysilicatanionen führt. Parallel zu diesen chromatographischen Untersuchungen wurden jeweils auch Messungen mit der Molybdatmethode durchgeführt, die mit den Ergebnissen der Chromatographie stets in Übereinstimmung waren.

b) Kondensation der Monokieselsäure. Tetramethylkieselsäure-ester  $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$  wurde bei Zimmertemperatur in  $n/1000$  HCl eingetragen und dann soviel HCl zugegeben, daß nach der sehr schnell verlaufenden Hydrolyse des Esters eine 0,083 molare Kieselsäurelösung erhalten wurde, die auf  $\text{pH} = 2$  eingestellt war. Diese Lösung wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit chromatographisch untersucht. Die erhaltenen Chromato-

gramme (Elutionsmittel I) sind für die Reaktionszeiten 5, 80 und 240 min in Abb. 5 zusammengestellt.

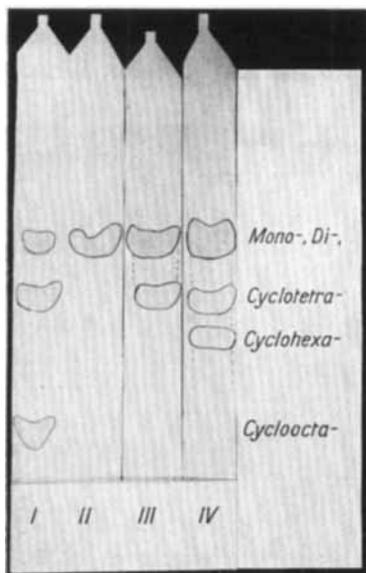


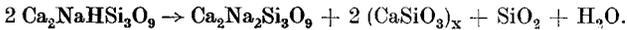
Abb. 5. Papierchromatographische Trennung 0,083 molaren Kieselsäurelösungen bei  $\text{pH} = 2$  in Abhängigkeit von der Zeit nach ihrer Herstellung. Bahn I: Testsilicate, II: 5 min, III: 80 min, IV: 240 min. Elutionsmittel II

Man erkennt, daß nach 5 min (Bahn II) nur ein Fleck nachweisbar ist, der der Mono- und Dikieselsäure zuzuordnen ist. Wie gesonderte Untersuchungen mit dem Elutionsmittel II zeigten, liegt bereits nach 5 min Reaktionszeit Dikieselsäure neben Monokieselsäure vor. Bahn III zeigt, daß dann nach 80 min die Kondensation der Monokieselsäure über die Dikieselsäure hinaus bis zur Cyclotri- und Cyclotetrakieselsäure fortgeschritten ist. Nach 4 Stunden (Bahn IV) ist dann neben den genannten Kondensationsprodukten schließlich auch Cyclohexakieselsäure in der Reaktionslösung nachzuweisen. Bei noch längeren Reaktionszeiten werden dann aus der Reaktionslösung Flocken ausgeschieden, die wahrscheinlich hochmolekulare Kieselsäuren mit Blattstruktur darstellen, die sich dann dem chromatographischen Nachweis infolge ihrer Unlöslichkeit entziehen. Damit ist nachgewiesen, daß die Monokieselsäure in 0,083 molarer Lösung bei  $\text{pH} = 2$  über Di-, Cyclotri-, Cyclotetra- und Cyclohexakieselsäuren zu hochmolekularen unlöslichen Kieselsäuren kondensiert. Ähnliche chromatographische Versuche wurden auch von BAUMANN<sup>4)</sup> durchgeführt, der aber keine Aussagen über die Art der gebildeten Kondensationsprodukte infolge der auf S. 140 beschriebenen Schwierigkeiten machen konnte.

c) Entwässerung des Pektoliths  $(\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9)_x$ . Von THILO und FUNK<sup>25)</sup> war gezeigt worden, daß der Pektolith beim Entwässern oberhalb

<sup>25)</sup> E. THILO u. H. FUNK, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 185 (1950).

600 °C nach der folgenden Gleichung unter Bildung von Wollastonit  $(\text{CaSiO}_3)_x$ ,  $\text{SiO}_2$  und der Verbindung  $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  zersetzt wird, deren Struktur bisher unbekannt war



Durch Untersuchungen mit Hilfe der Molybdatmethode hat WIEKER<sup>17)</sup> gezeigt, daß das  $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  ein Cyclohexasilicat ist und entsprechend als  $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$  formuliert werden muß. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde die Entwässerung des Pektoliths auch papierchromatographisch verfolgt.

Die Chromatogramme von Pektolithproben, die bei verschiedenen Temperaturen entwässert wurden, zeigt Abb. 6. Zum Vergleich wurde als Testsubstanz (Bahn I) neben Mono-, Di- und Cyclotetrasilicat auch das Cyclohexasilicat  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Dioplas) mit aufgetragen. Auf Bahn II wurde der Ausgangspektolith aufgetragen, der als Polysilicat einen halbmondförmigen Fleck in der Nähe des Startpunktes ergibt, von dem sich ein Band bis in Mono-Disilikatposition erstreckt. Erhitzt man auf 500 °C, dann bleibt das Polysilicat, wie Bahn III zeigt, noch praktisch unverändert. Erst bei 600 °C Entwässerungstemperatur (Bahn IV) zeigt sich deutlich die Bildung von Cyclohexasilicat. Bei 650 °C (Bahn V) liegt ebenfalls noch kein reines Cyclohexasilicat vor.

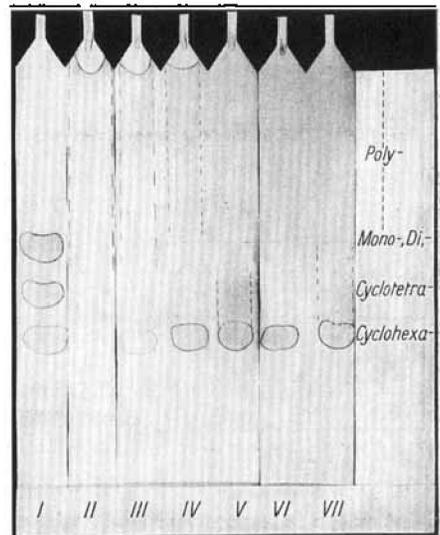
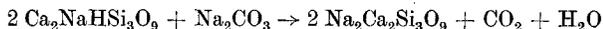


Abb. 6. Papierchromatographie der Entwässerungsprodukte des Pektoliths  $(\text{Ca}_2\text{NaHSi}_3\text{O}_9)_x$ . Bahn I: Testsubstanzen, II: Pektolith nicht erhitzt, III: 500 °C, IV: 600 °C, V: 650 °C, VI: 800 °C VII: Synthetisch hergestelltes  $\text{Ca}_4\text{Na}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Erst die bei 800 °C entwässerte Substanz zeigt schließlich nur noch einen Fleck, der in der Position des Cyclohexasilicats liegt, wenn man von dem hochmolekularen Silicat am Startpunkt absieht. Damit ist auch auf chromatographischem Weg nachgewiesen, daß bei der Entwässerung des Pektoliths ein Cyclohexasilicat gebildet wird. Das gleichzeitig entsprechend obiger

Gleichung gebildete  $(\text{CaSiO}_3)_x$  und  $\text{SiO}_2$  läßt sich chromatographisch nur als „Startpunktsilicat“ nachweisen, da beide Substanzen in  $n/10$  Säuren unlöslich sind. — Auf Bahn VII wurde außerdem die synthetisch nach



hergestellte Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  aufgetragen. Man erkennt, daß auch sie eindeutig einen Cyclohexasilicatfleck liefert. Damit dürfte die Struktur des  $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$  als Cyclohexasilicat eindeutig bewiesen sein.

## VII. Experimentelles

1. Das Zuschneiden der Chromatogramstreifen: Es wurden 12 cm breite und 40 cm lange Streifen geschnitten, bei denen dann entsprechend den Angaben in Abb. 7 die gestrichelt gezeichneten Teile herausgeschnitten werden.

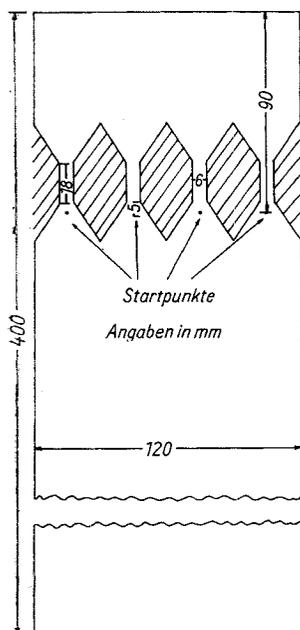


Abb. 7. Form und Abmessungen der verwendeten Chromatogramstreifen

2. Das Sichtbarmachen der Silicatflecke: Die Chromatogramme wurden zunächst an der Luft getrocknet ( $\sim 20$  min) und danach mit  $n/10$   $\text{SiO}_2$ -freier  $\text{NaOH}$  besprüht. Um die Polysilicate vollständig aufzuschließen, wurden sie dann waagrecht aufgehängt und 10 min in einer feuchten Atmosphäre aufbewahrt. Anschließend wurden sie mit saurer 2proz. Ammoniummolybdatlösung (0,3 m an  $\text{HCl}$ ) behandelt und wieder  $\sim 1$  Stunde waagrecht in einer mit Wasserdampf gesättigten Kammer aufbewahrt. Die schlecht sichtbaren gelben Silicimolybdänsäureflecken wurden dann durch Besprühen mit  $n/10$  Ascorbinsäure zu Silicomolybdänblau reduziert. Dabei wird infolge der Reduktion der Molybdänsäure zu Molybdänblau das ganze Chromatogramm zunächst blau gefärbt. Mit Ammoniakgas läßt

sich das Molybdänblau im Gegensatz zum Silicomolybdänblau entfärben, wodurch die Silicatflecke dann blau auf gelblichem Grund erscheinen.

Benötigte Lösungen: 2proz.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung, 0,1 n  $\text{SiO}_2$ -freie NaOH, 0,1 n Ascorbinsäure (DAB6).

Bei Chromatogrammen, auf denen kein Polysilicat oder noch höherkondensierte Silicate nachgewiesen werden müssen, kann auf deren Aufschluß mit NaOH verzichtet werden.

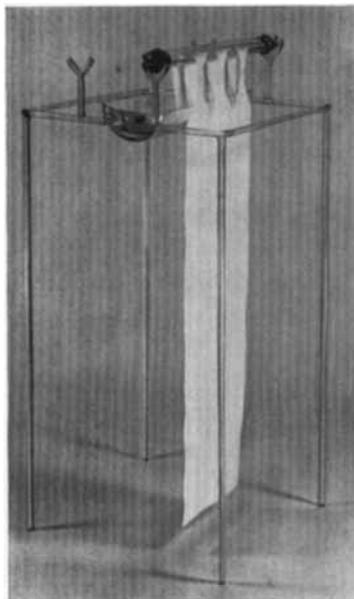


Abb. 8. Einsatz des Chromatographiegefäßes

3. Das Chromatographiegefäß: Es besaß die Abmessungen  $200 \times 200 \times 400$  mm und war nach Angaben von WESTMAN für die absteigende Papierchromatographie entsprechend Abb. 8 eingerichtet worden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1968.