

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

63. Jahrgang · Nr. 9 · Seite 201-228 · 7. Mai 1951

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Wege zu einer Konstitutionschemie der Silicate

Von Prof. Dr. E. THILO, I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin¹⁾

Strukturen und Bauprinzip der meisten Silicat-Mineralien sind bekannt, jedoch unsere Kenntnisse über die Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und dem Silicat-Aufbau sehr gering. Von einer Konstitutionschemie der Silicate im eigentlichen Sinne kann daher noch keine Rede sein, kennt man doch bisher keine Methoden zu ihrem systematischen Auf- und Abbau. Die Ergebnisse von Versuchen²⁾, diese Lücke zu füllen, werden mitgeteilt. Ausgehend von einfach gebauten „neutralen“ Monosilicaten³⁾ bekannter oder beweisbarer Konstitution wurde versucht, durch schrittweise Hydrolyse definierte „saure“ Salze zu erhalten, sie unter intermolekularem Austritt von Wasser in Silicate mit polymerem Anion überzuführen und diese gegebenenfalls wieder zu den Monosilicaten abzubauen⁴⁾.

Sehr wertvoll waren für uns bei diesen Untersuchungen die in früheren Arbeiten aufgeklärten Beziehungen zwischen den Poly- und Metaphosphaten⁵⁾, welche in Konstitution und Eigenschaften den analog zusammengesetzten Silicaten weitgehend gleichen. Allen angestellten Überlegungen und Beweisen lag die bisher nicht bezweifelbare Annahme zugrunde, daß das Silicium dem Sauerstoff gegenüber ausschließlich die Koordinationszahl 4 hat.

Die Hydrolysenprodukte des $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ und deren Eigenschaften

Als Ausgangsmaterialien boten sich die beiden, aus CaCO_3 , Na_2CO_3 und SiO_2 bzw. CaCO_3 und SiO_2 durch Erhitzen auf etwa 1000° leicht herstellbaren Verbindungen $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ bzw. $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ an.

$\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$

Das $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ kristallisiert kubisch und enthält nach Barth und Posnjak⁷⁾ $[\text{SiO}_4]^-$ -Tetraeder als Baugruppen, so daß es als „neutrales“ Salz der Monokieselsäure (1) der Konstitution (2)



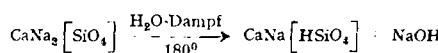
anzusehen ist. Daß diese Verbindung gegenüber Wasser und auch feuchtem CO_2 unbeständig ist, ist ohne weiteres verständlich, da die Kieselsäure eine sehr schwache Säure ist, deren Dissoziationskonstanten nach Flint, McMurdie und Wells⁸⁾ die Werte: $K_1 = 2,2 \times 10^{-10}$; $K_2 = 2,0 \times 10^{-12}$; $K_3 = K_4 = 1 \times 10^{-12}$ haben, von denen, wie aus unten zu beschreibenden Versuchen zu folgen scheint, die vierte sicher noch zu hoch angenommen ist.

Die Einwirkung von Wasser auf das $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ führte, je nach den Bedingungen, zu verschiedenen, eindeutig definierbaren Hydrolysenprodukten. Eine erste Übersicht vermittelt die linke Hälfte der Tab. 1, (s. S. 202) in der die bisher experimentell

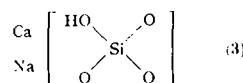
gesicherten Beziehungen zwischen denjenigen (Ca, Na)-Silicaten schematisch zusammengestellt sind, von denen die Konstitution ihrer Anionen bewiesen ist.

$\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$

Das erste bei der Behandlung des $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ mit dampfförmigem Wasser bei 180° im Autoklaven quantitativ entstehende Produkt, das sich nach der Gleichung:

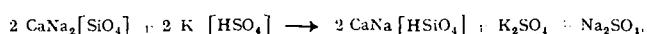


bildet, hat die Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und ist als einfaches saures Ca-Na-Salz der Monokieselsäure aufzufassen. Es läßt sich durch Waschen mit kaltem Wasser ohne Schwierigkeit von dem gleichzeitig gebildeten Ätnatron trennen, da es von kaltem Wasser nur sehr langsam angegriffen wird.



Daß diese Verbindung kein Kristallhydrat einer polymeren Kieselsäure ist, ergibt sich aus folgendem:

1) Entsteht es ebenfalls quantitativ durch Reaktion im festen Zustand beim Erhitzen eines äquimolaren Gemenges von $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ mit trockenem KHSO_4 bei 180° nach:



einer Reaktion, bei der molekulares Wasser nicht auftreten kann, da, wie besondere Versuche ergaben, KHSO_4 bei 180° auch in 80 h kein Wasser verliert. Erst von 230° an geht es im Vakuum unter Wasserverabzug in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ über.

2) Entsteht das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ durch Hydrolyse von $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ mit mindestens 5 proz. Natronlauge bei 180° im Autoklaven.

3) Geht es durch Hydrolyse mit flüssigem Wasser bei etwa 100° in eine Verbindung $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ über, aus der es

4) beim Kochen mit Natriumalkoholat schon bei 80° mit quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden kann.

Wäre es als das Hydrat eines Polysilicates, z. B. das der Dikieselsäure $\text{Ca}_2\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen, so wäre besonders die Reaktion 4) unverständlich und ebenso unverständlich wäre eine unter den Bedingungen 2) verlaufende Kondensation in stark alkalischer Medium. Schließlich spricht für die unter (3) angegebene Konstitution das Debyogramm der Substanz, das dem des Na_2SO_4 sehr ähnlich ist. Unter den obengenannten Bedingungen, d. h. bei 180° , entsteht das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ aus dem $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ kristallin. Nimmt man dagegen die Hydrolyse bei Zimmertemperatur vor, so entsteht sehr langsam im ersten Schritt der Hydrolyse ebenfalls $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$, wobei aber die Struktur des $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ nicht verändert wird und das Produkt sehr reaktionsfähig ist. Durch Tempern bei 180° geht diese Form in die stabile mit eigenem Gitter über.

¹⁾ Nach einem Vortrag am 27. 7. 1950 in der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Zugleich XV. Abhandlung aus der Reihe: „Chemische Untersuchungen von Silicaten“. (Abhandlung XIV. Vgl.²⁾).

²⁾ Ausführliche Versuchsschilderungen s. E. Thilo, H. Funk u. E. M. Wichtmann: Chemische Untersuchungen von Silicaten XIV. „Über neutrale und saure Salze niedrigmolekularer Kieselsäuren“. (In den Abh. d. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, im Druck). Akademie-Verlag Berlin, 1951.

³⁾ Zwecks Einführung einer einheitlichen und allgemein anwendbaren Nomenklatur werden im folgenden Namen wie „Ortho- und Pyrosilicat“ verhindert und durch „Mono-“ und „Disilicat“ usw. ersetzt. Silicate mit ringförmigen Anionen werden in Analogie zur Gepflogenheit bei den kondensierten Phosphaten als meta-Verbindungen, z. B. Wollastonit = Tri-metato-Silicat bezeichnet.

⁴⁾ Alle unten genannten Verbindungen und Reaktionsprodukte wurden vollständig analysiert und durch Debye-Aufnahmen identifiziert.

⁵⁾ E. Thilo, Forsch. u. Fortsch., 26, 284 [1950]; s. a. Arbeiten in Z. anorg. allgem. Chem. 1949/50.

⁶⁾ In allen Strukturformeln wird nur die Konstitution der Anionen explizit dargestellt; die Kationen werden außerhalb der eckigen Klammern geschrieben, da ihre Lokalisierung mit Hilfe rein chemischer Methoden bisher unmöglich ist.

⁷⁾ Z. Kristallogr., 81, 370 [1932].

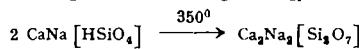
⁸⁾ J. Res. nat. Bur. Standards 21, 617 [1938]; (zitiert nach Chem. Zbl. 1939, 1, 4021).

Das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ ist im Gegensatz zum $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ gegen kaltes Wasser recht stabil – die vollständige Hydrolyse erfordert Wochen. Von feuchtem Kohlendioxyd wird es aber leicht zu Calcit und $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ zersetzt. Gegen Temperaturerhöhung ist es recht beständig.

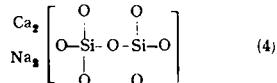
Die dem $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ gegenüber sehr viel schwerer vor sich gehende Hydrolyse des $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ zeigt, daß die vierte Dissoziationskonstante der Kieselsäure merklich kleiner als die dritte sein muß. (Vgl. S. 201).

$\text{Ca}_2\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$

Erst von 350° an geht das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ gemäß:

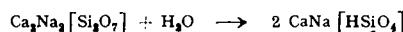


unter Austritt von Wasser in das neutrale Disilicat $\text{Ca}_2\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ über, einer Temperatur, die auch ihrerseits beweist, daß das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ nicht als ein Kristallhydrat aufzufassen ist. Es müßte sonst sein Kristallwasser bei erheblich tieferer Temperatur abgeben. Die Entwässerung des $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ kann nur zu einem neutralen Salz der Dikieselsäure führen. Daß diese Substanz



identisch mit der aus entsprechenden Mengen von CaCO_3 ; Na_2CO_3 und SiO_2 durch Tempern bei 650° hergestellten Substanz ist, ist für die Konstitution letzterer beweisend.

Bisher durchgeführte Versuche, eines oder beide Na-Ionen des Disilicates hydrolytisch abzuspalten und durch Wasserstoff zu ersetzen, schlugen fehl. Wasser wirkt erst ab 250° ein und führt ebenso wie Natronlauge bei 180° zur Aufspaltung der (Si-O-Si)-Brücke und gemäß:

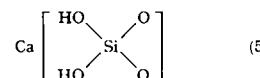


zur Rückbildung der Ausgangsstoff $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$. Dies dürfte erklären, weshalb Disilicate niedrigerwertiger Kationen als gesteinbildende Minerale bisher kaum beobachtet wurden.

$\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$

Wird die Hydrolyse des $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ bei 180° nicht mit dampfförmigem, sondern mit flüssigem Wasser vorgenommen, so entsteht – abgesehen von der natürlichen Löslichkeit des Bodenkörpers – quantitativ eine schon oft¹⁾ beobachtete Verbindung der Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit wohldefinierter Röntgendiagramm. Diese wurde bisher meist stillschweigend, oft aber auch ausdrücklich als Monohydrat einer Verbindung CaSiO_3 angesehen. Sehr viel leichter als durch Hydrolyse von $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ läßt sie sich durch Fällung von CaCl_2 -Lösungen mit Lösungen nicht ganz äquivalenter Mengen von Natriumsilicat ($\text{Na} : \text{Si} = 2 : 1$) in der Siedehitze darstellen²⁾. Außerdem entsteht sie durch Hydrolyse des $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ mit kaltem oder warmem Wasser.

Daß dieser Verbindung $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Konstitution (5)



eines zweifach sauren Ca-Monosilicates und nicht die eines Hydrates eines Ca-Polysilicates zukommt, ergeben folgende Versuche:

1) Sie wird beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak nicht verändert. Nach W. Blitz¹⁰⁾ ist das Kristallwasser von Salzhydraten durch flüssiges NH_3 extrahierbar.

2) Sie entsteht außer durch Hydrolyse von $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ und $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ mit Wasser auch durch Reaktion von $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ und trockenem KHSO_4 bei 180° durch Reaktion im festen Zustand unter Austausch des Na durch Wasserstoff.

¹⁾ R. Nacken, Zement 13, 14 [1935]; 24, 183, 214 [1946]; J. Foret, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 204, 977 [1937]; 203, 80 [1936]; W. Jander u. B. Franke, Z. anorg. Chem. 247, 168 [1941].

¹⁰⁾ Z. anorg. Chem. 172, 273 [1928].

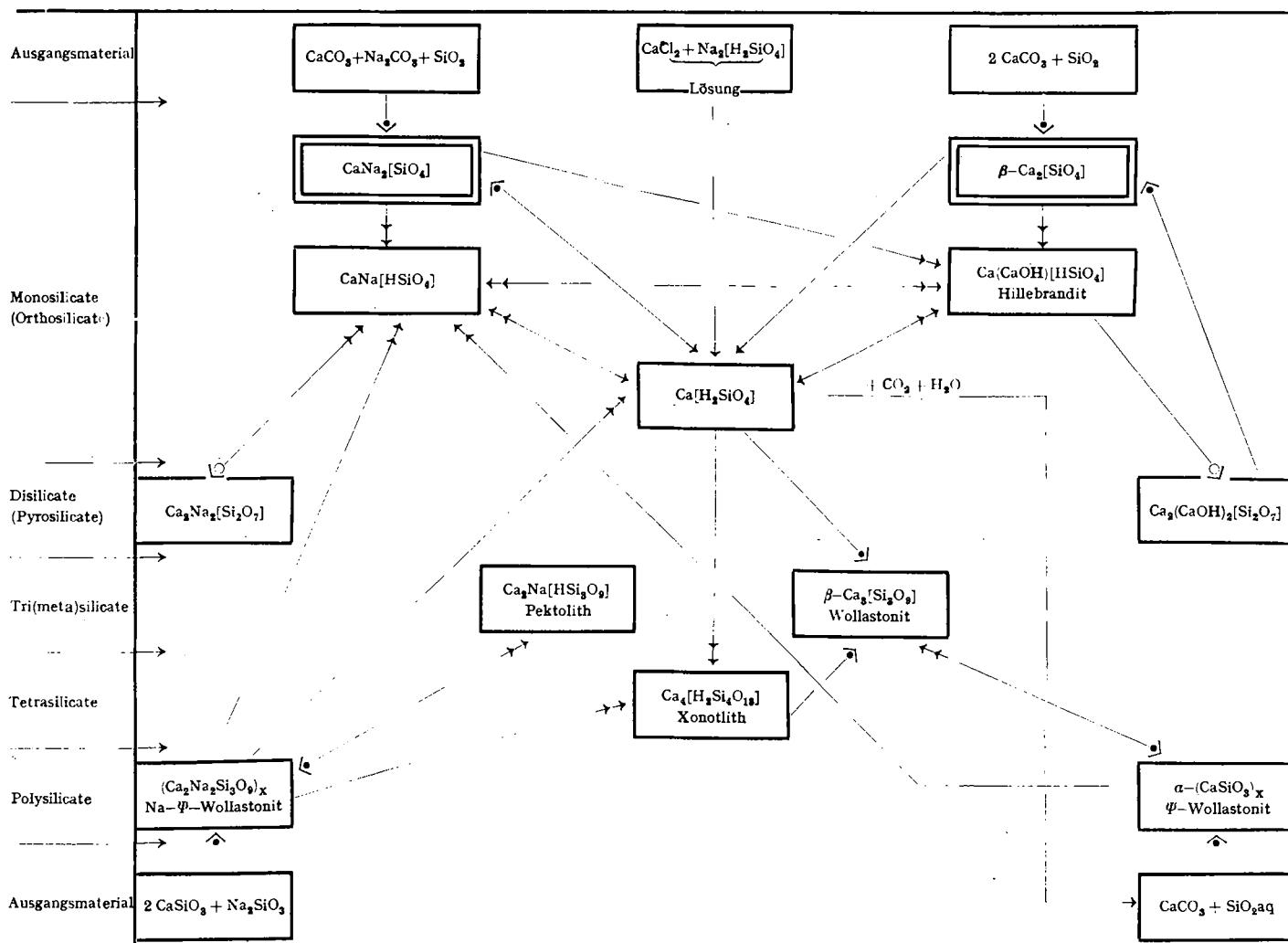


Tabelle 1. Gegenseitige Beziehungen der ihrer Konstitution nach sichergestellten (Ca, Na)-Silicate und -Hydrosilicate.

Bildungsbedingungen: → $\geq 20^\circ$; → $\geq 180^\circ$; → $\geq 350^\circ$; → $\geq 600^\circ$.

3) Geht sie durch Behandeln mit mehr als 5proz. Natronlauge bei 180° wieder rückwärts in das oben beschriebene CaNa[HSiO₄] über.



4) Was besonders beweisend ist, reagiert sie nach



mit einer wasserfreien Lösung von Natriumalkoholat schon bei 80° ebenfalls unter quantitativer Rückbildung des CaNa[HSiO₄], eine Reaktion, die, wie schon gesagt, für ein polymeres Silicat nicht denkbar ist, da sie die Alkoholyse von (Si—O—Si)—Bindungen verlangen würde.

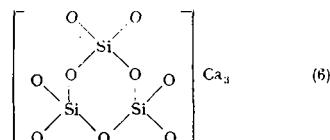
Folgende Eigenschaften sind für die angenommene Konstitution zwar nicht beweisend, aber mit ihr leichter als mit jeder denkbaren anderen zu verstehen. Von feuchtem CO₂ wird sie als Salz mit niedrigmolekularem Anion sehr leicht unter Bildung von Calcit und SiO₂ · aq zersetzt; trockenes CO₂ wird von der feinteiligen Substanz reichlich adsorbiert, wirkt aber nicht ein. Gegen Wasser ist sie – wie schon Nacker⁹⁾ fand – bis auf geringfügige Hydrolyse und kongruente Löslichkeit ($\sim 0.1 \text{ g/l}$) stabil. Von Mineralsäuren und Essigsäure wird sie ohne Ausscheidung von SiO₂ gelöst. Mit Metallsalzlösungen (Mg, Ni) entstehen in komplizierter Reaktion Antigorit- bzw. Garnier-ähnliche Substanzen, wie sie Streele und Hofmann¹¹⁾ durch Fällung von Mg-Salzlösungen mit Alkalisilicaten erhielten.

Unter Voraussetzung der Konstitution des Ca[H₂SiO₄] lässt sich auch ihr Verhalten bei höheren Temperaturen verstehen.

Als zweifach saures Monosilikat mit zwei Hydroxyl-Gruppen am Silicium sollte das Ca[H₂SiO₄] durch intermolekularen Wasseraustritt – und nur ein solcher kommt in Frage, wenn das Si dem Sauerstoff gegenüber stets die KZ = 4 hat – in Silicate mit ketten- oder ringförmigen polymeren Anionen übergehen. Beides ist der Fall.

Wollastonit Ca₃[Si₃O₉]⁶⁻

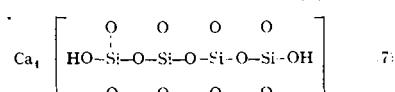
Bei der thermischen Entwässerung des Ca[H₂SiO₄], die kurz oberhalb 100° langsam beginnt und mit zunehmender Temperatur linear ansteigend schneller verläuft, bildet sich unter primärem Zerfall des Kristallgitters eine amorphe Substanz. Sie geht bei 750° unter starker Volumenkontraktion plötzlich in β-Wollastonit (6) mit dem nach Barnick¹²⁾ ringförmigen Anion [Si₃O₉]⁶⁻ über.



Bringt man das Ca[H₂SiO₄] direkt auf eine Temperatur von mindestens 900°, so geschieht die Wollastonit-Bildung unter lebhaftem Aufglühen stark exotherm und ebenfalls erheblicher Verdichtung der vorher feinteiligen Substanz. Der Wollastonit ist thermisch und chemisch sehr stabil. Erst oberhalb 1150° geht er irreversibel in Pseudo- = α-Wollastonit über. Erst nach achtständigem Behandeln des Wollastonits mit Kalkwasser bei 200° lässt sich eine partielle Rückumwandlung in β-Wollastonit neben gleichzeitiger Bildung bisher nicht identifizierter Verbindungen erreichen.

Xonolith Ca₄[H₂Si₄O₁₃]

Erhitzt man das Ca[H₂SiO₄] mit 1proz. Kalkwasser im Autoklaven auf 180°, so entsteht quantitativ eine schon auf anderem Wege von Jander und Franke⁹⁾ gewonnene Verbindung der Zusammensetzung 4 CaO · 4 SiO₂ · H₂O, die röntgenographisch identisch mit dem seltenen Mineral Xonolith ist. Diesem Kondensationsprodukt ist die Konstitution (7), eines zweifach



saureren Ca-Salzes der in reinem Zustand sicher unbeständigen Tetrakiselsäure H₁₀Si₄O₁₃, zuzuschreiben. Dies geht aus seinem unabhängig von der Darstellungsart konstanten Wassergehalt hervor, der erst oberhalb von 550° abgegeben wird.

¹¹⁾ Ebenda 247, 65 [1941].

¹²⁾ Strukturber. 4, 71, 207 [1936].

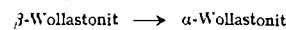
Das Erhitzungsprodukt enthält neben Wollastonit einen erheblichen Anteil an amorpher Substanz, die erst nach und nach und bei höherer Temperatur ebenfalls in β-Wollastonit übergeht. An feuchter, CO₂-haltiger Luft ist der Xonolith beständig, vermag aber H₂O und CO₂ zu adsorbieren. Bei Behandlung mit 20proz. Natronlauge bei 180° im Autoklaven geht er unter Aufspaltung der (Si-O-Si)-Bindungen vollständig in CaNa[HSiO₄] über, eine Reaktion, die bei β-Wollastonit nicht, wohl aber bei allen Ca-Silicaten mit kettenförmigem Anion eintritt.

Pseudowollastonit = α-(CaSiO₃)_x

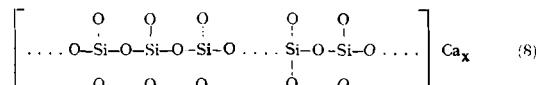
Der Pseudowollastonit ist die Hochtemperaturmodifikation des (CaSiO₃)_x, in die der Wollastonit bei 1150° irreversibel übergeht. Schon Hild und Trömel¹³⁾ beobachteten, daß sich diese Modifikation des (CaSiO₃)_x mitunter auch schon unterhalb 1000° bildet, wenn man äquivalente Mengen von CaCO₃ mit Kieselgel in festem Zustand reagieren läßt. Eingehendere Versuche²⁾ ergaben, daß diese Reaktion um so leichter eintritt, je feiner die beiden Komponenten miteinander vermischt sind. Ein ideal fein verteiltes Gemenge dieser Art ist das Zersetzungsprodukt, das sich aus dem Ca[H₂SiO₄] durch Reaktion an CO₂-haltiger Luft bei Zimmertemperatur bildet. Dieses geht schon bei



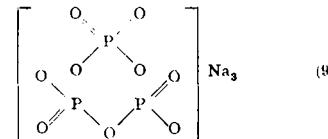
750° quantitativ in Pseudowollastonit über. Da es bisher unmöglich war, Einkristalle dieser wahrscheinlich hexagonalen oder pseudohexagonalen Form des (CaSiO₃)_x herzustellen, war seine Struktur noch unbekannt. Einen Hinweis auf die Konstitution seines Anions geben aber folgende Versuche und Überlegungen. Gegen die Einwirkung von Wasser ist der α-Wollastonit bis 230° beständig und von CO₂ wird er nicht angegriffen. Dagegen findet mit 20proz. Natronlauge bei 180° vollständige Umwandlung in CaNa[HSiO₄] statt. Mit Kalkwasser reagiert er, wie gesagt, unter zumindest partieller Bildung des offenbar stabileren Wollastonits. Von verdünnten Säuren ($p_{\text{H}} = 3-4$) wird er ebenfalls im Gegensatz zum Wollastonit unter Bildung von unlöslicher Kiesel säure leicht zersetzt. Diese geringe Stabilität und die offenbar große Aktivierungswärme, die bei der Umwandlung



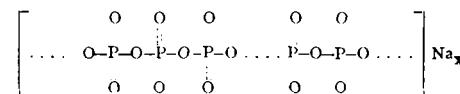
aufgebracht werden muß, erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß sein Anion aus einer unendlichen Kette von



[SiO₄]-Tetraedern (8) besteht. Ein solches Anion sollte, in Übereinstimmung mit der Erfahrung im Gegensatz zum ringförmigen [Si₃O₉]⁶⁻-Anion aber genau wie die Disilicat- und Tetrasilicatanionen, durch Natronlauge bei 180° zu Monosilicatanionen aufgespalten werden und andererseits sollte es aus dem ringförmigen Anion erst nach vorhergehender Energieverbrauchender Spaltung des Ringes entstehen können. Für diesen Konstitutionsvorschlag spricht außerdem ein Vergleich der Molekularvolumina beider Formen mit denen der analog gebauten Na-Polyphosphate. Von diesen stehen das Trimetaphosphat Na₃[P₃O₉]



und das Maddrellsche Salz (NaPO₃)_x



deren Konstitution vor kurzem^{14,15)} bewiesen wurde, den beiden Formen des (CaSiO₃)_x gegenüber. Vergleicht man ihre auf die Volumina der Anionen reduzierten Molekularvolumina, so

¹³⁾ Z. anorg. Chem. 215, 333 [1933].

¹⁴⁾ E. Thilo u. R. Rätz, ebenda 258, 33 [1949]; vgl. diese Ztschr. 61, 439 [1949].

¹⁵⁾ E. Thilo u. I. Ptakische, Z. anorg. Chem. 260, 297 [1949]; s. a. diese Ztschr. 61, 439 [1949].

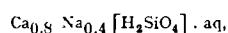
ergibt sich, daß die Quotienten der Mol-Volumina pro $[XO_3]$ -Gruppe bei beiden praktisch identisch sind, was leicht verständlich ist, wenn man beiden Phasen analogen Bau zuschreibt.

	Anion Vol.		Anion Vol. pro SiO_3
$Na_3[P_3O_9]$ $(NaPO_3)_x$	$34.8 \text{ cm}^3/PO_3$ $32.4 \text{ cm}^3/PO_3$	$Ca_3[Si_3O_9]$ $(CaSiO_3)_x$	$35.7 \text{ cm}^3/SiO_3$ $33.5 \text{ cm}^3/SiO_3$
Quotient	1.072	Quotient	1.066
	Tabelle 2		

Die dem Wollastonit gegenüber relativ geringe Stabilität des Pseudowollastonits dürfte auch mit ein Grund dafür sein, daß er sich als Mineral in der Natur bisher nicht mit Sicherheit auffinden ließ.

(Ca, Na) $_x$ [H₂SiO₄]

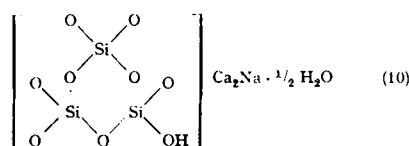
Der Unterschied in der Stabilität der „Calciumsilicate“ $Ca_3[Si_3O_9]$ und $(CaSiO_3)_x$ mit ring- und kettenförmigem Anion findet sich in solchen Verbindungen wieder, bei denen ein Teil der Calciumionen durch eine äquivalente Menge von ihrem Radius nach gleichen Natriumionen ersetzt ist. Während sich beim Zusammensetzen einer heißen $CaCl_2$ -Lösung und einer Lösung von Natriumsilicat die Verbindung $Ca[H_2SiO_4]$ bildet, entsteht bei Verwendung von $Ca(OH)_2$ an Stelle von $CaCl_2$ eine Verbindung der Zusammensetzung



die auf Grund ihres Debyeogrammes von reinem $Ca[H_2SiO_4]$ kaum zu unterscheiden ist.

Pektolith, $Ca_2Na[HSi_3O_9]$

Erhitzt man diese Na-haltige Verbindung mit Wasser auf 180° im Autoklaven, so bildet sich, wie aus dem reinen $Ca[H_2SiO_4]$ der Wollastonit, hier der Pektolith $Ca_2Na[HSi_3O_9] \cdot 1/2 H_2O$ (10), der nach den Untersuchungen von Warren und Biscoe sowie



Wyckoff, Merwin und Washington¹⁶⁾ mit dem Wollastonit isomorph ist und ein ringförmiges Anion der Zusammensetzung $[Si_3O_9H]^{5-}$ enthält, und formal aus dem des Wollastonits durch Ersatz eines Sauerstoff-Atoms durch eine Hydroxyl-Gruppe hervorgeht. Wie der Wollastonit bei 1150° in Pseudowollastonit übergeht, wandelt sich der Pektolith bei 700° gemäß:



unter Bildung eines Gemenges von Wollastonit, wasserhaltiger Kieselsäure und einer Verbindung der Zusammensetzung $(Ca_2Na_2Si_3O_9)_x$ um, die ihrem Verhalten nach weitgehend dem Pseudowollastonit entspricht und daher im folgenden als Dinatrium-Pseudowollastonit bezeichnet werden soll.

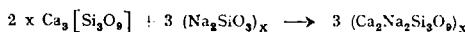
Dinatrium-Pseudowollastonit ($Ca_2Na_2Si_3O_9$)_x

Diese Verbindung mit eigenem, dem Pseudowollastonit ähnlichen, von dem des Pektoliths aber völlig verschiedenen Röntgendiagramm, hat ein Molekularvolumen von 32,9 cm^3/SiO_3 , das mit dem des Pseudowollastonits (33,5 cm^3/SiO_3) fast gleich ist. Sie geht mit Wasser bei einem $p_H < 9.5$ bei 180° in $Ca[H_2SiO_4]$, mit Natronlauge in $CaNa[HSiO_4]$ über. Wie sich der Pseudowollastonit mit Kalkwasser bei 180° in Wollastonit umwandeln läßt, bildet sich aus dem Dinatrium-Pseudowollastonit mit wenig Wasser¹⁷⁾ bei einem p_H zwischen 9,5 und 10,5 wieder der Pektolith. Alles dies spricht dafür, daß sich, wie der Pektolith und der Wollastonit, auch der Dinatrium-Pseudowollastonit und der

¹⁶⁾ B. E. Warren u. I. Biscoe, Z. Kristallogr. 80, 391 [1931]; R. W. G. Wyckoff, H. E. Merwin u. H. S. Washington, Amer. J. Sci. 10, 382 [1925].

¹⁷⁾ E. Thilo u. H. Funk, Z. anorg. Chem. 262, 185 [1950].

Pseudowollastonit dem Bau ihrer Anionen nach entsprechen. Auch der Dinatrium-Pseudowollastonit enthält ein Kettenanion aus unendlich viel über Sauerstoff miteinander kondensierten $[SiO_4]$ -Tetraedern. Wodurch auch verständlich wird, daß der Dinatrium-Pseudowollastonit mit Kalkwasser bei 180° in Xonolith übergeht, einer Reaktion, bei der die Spaltung der unendlich langen Anionenkette bei Bruchstücken mit vier $[SiO_4]$ -Tetraedern hält. Bequem läßt sich der Dinatrium-Pseudowollastonit durch Erhitzen entsprechender Mengen von Wollastonit mit $(Na_2SiO_3)_x$ gemäß der Gleichung:



auf 700° erhalten.

Der Wassergehalt des Wollastonits und Pektoliths

Wie oben angeführt, enthält der Pektolith ein ringförmiges Anion der Zusammensetzung $[Si_3O_9H]^{5-}$, das seinem Bau nach dem des Wollastonits $[Si_3O_9]^{6-}$ entspricht. Bei seiner synthetischen hydrothermalen Darstellung aus Dinatrium-Pseudowollastonit enthält diese Verbindung stets ein halbes Mol „Kristallwasser“ das sich durch Erhitzen nur schwer und nur unter starker Beschädigung des Gitters aus dem Kristallverband entfernen läßt. Die wasserhaltige Substanz lieferte in intaktem Zustand dasselbe Debyeogramm wie natürlicher Pektolith. Eine Bestimmung des Molekularvolumens ergab den gleichen Wert wie die wasserfreie Substanz. Ein ganz entsprechender Befund war schon beim Trimetaphosphat¹⁸⁾ gemacht worden, das auch ohne Volumenänderung aus dem Kristallverband nur schwer abbaubares Wasser aufzunehmen vermag. Daraufhin unternommene Versuche mit Wollastonit zeigten, daß auch er unter hydrothermalen Bedingungen bei 180° hergestellt, bis zu $1/2$ Mol Wasser pro $[Si_3O_9]$ -Gruppe ohne Änderung des Kristallgitters aufzunehmen vermag, welches er erst wieder bei höheren Temperaturen und auch nur unter partieller Zerstörung des Gitters abgibt. Auch die in der Literatur angegebenen Analysen von Wollastoniten verschiedener Herkunft zeigen schwankenden Wassergehalt, der aber $1/2$ Mol H_2O pro Mol $Ca_3[Si_3O_9]$ nicht überschreitet. Dieses Verhalten erklärt sich leicht aus dem Bau der Anionen dieser drei Verbindungen $Ca_3[Si_3O_9]$; $Ca_2Na[HSi_3O_9]$ und $Na_3[P_3O_9]$, in denen sich gemäß Bild 1 ein offenbar durch Kationen nicht besetzbarer, freier Raum der Größe von etwa zwei halben H_2O -Molekülen pro Anion befindet, in die das „Kristallwasser“ wie in einen Käfig eintreten und aus dem es nur unter zumindest partieller Zerstörung des Gitters bzw. Anions wieder austreten kann.

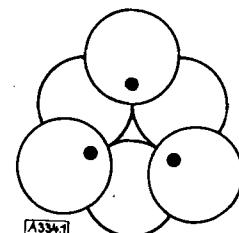


Bild 1. Anion $[X_3O_9]$

Die Hydrolysenprodukte des $Ca_2[SiO_4]$ und deren Eigenschaften

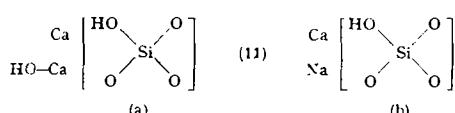
Wie gezeigt, geht das $CaNa_2[SiO_4]$, je nach den angewandten Verfahren, durch Hydrolyse unter Bildung „saurer“ Silicate in $CaNa[HSiO_4]$ oder $Ca[H_2SiO_4]$ über. Ganz entsprechend (s. Tabelle 1, rechte Hälfte,) werden sowohl die β - als auch die γ -Modifikation des $Ca_2[SiO_4]$ durch kaltes Wasser langsam zu $Ca[H_2SiO_4]$ hydrolysiert.

Hillebrandit $Ca(CaOH)[HSiO_4]$

Während aber die γ -Modifikation auch in der Hitze nur $Ca[H_2SiO_4]$ als Hydrolysenprodukt liefert, entsteht aus der als Zementklinkermineral sehr wichtigen β -Modifikation des $Ca_2[SiO_4]$ eine Verbindung der Zusammensetzung $2 CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, die in der Natur als seltenes Mineral beobachtet wurde und den Namen Hillebrandit erhalten hat. Diese Verbindung, die bei der Erhärtung des Zementes eine sehr wichtige Rolle spielt, wurde bisher als ein Hydrat des Dicalciummonosilicats $Ca_2[SiO_4] \cdot H_2O$ aufgefaßt. Da, wie schon W. Jander und Franke¹⁹⁾ an hydro-

¹⁸⁾ E. Thilo u. U. Hauschild, ebenda 261, 324 [1950].

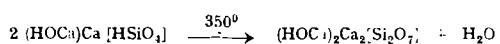
thermal aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Kieselgel hergestelltem Hillebrandit zeigten, er seinen Gehalt an Wasser in zwei Stufen abgibt, konnte die bisher angenommene Struktur nicht zutreffen. Ihm ist vielmehr die Konstitution (11a) eines gleichzeitig basischen und sauren Salzes zuzuschreiben, die der des CaNaHSiO_4 (11b) entspricht.



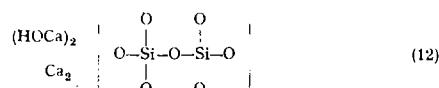
Für diese Konstitutionsformel sprechen folgende Befunde:

- 1) Bildet sich der Hillebrandit — wie das $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ aus $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ durch Wasserdampf bei 180° — aus $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ bei 180° unter Einwirkung von dampfförmigem Wasser.
 - 2) Bildet er sich aus $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ beim Behandeln mit Kalkwasser bei 180° .
 - 3) Entsteht er aus $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4]$ durch Reaktion mit einer Lösung von CaCl_2 bei 180° und schließlich
 - 4) Aus $\text{Ca}[\text{HSiO}_4]$ mit Kalkwasser bei derselben Temperatur.

Dies sind alles Reaktionen, die sich mit der Konstitutionsformel (11a) als selbstverständlich ergeben und unter Annahme der alten Formulierung zwar nicht undenkbar, aber doch recht unwahrscheinlich wären. Nimmt man aber die Formel (11a) als richtig an, so wird das Verhalten des Hillebrandits beim Entwässern leicht verständlich. Entsprechend den oben beschriebenen Befunden an den sauren Ca- bzw. Ca, Na-Silikaten sollte das in Form von Hydroxyl-Gruppen am Si gebundene Wasser bei 300–400° intermolekular abgegeben werden. Das ist der Fall. Bei 350° geht der Hillebrandit nach:



unter Abgabe eines halben Moles Wasser in ein Disilicat der Zusammensetzung



über. Erst bei 600° , einer Temperatur, bei der auch das Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sein Konstitutionswasser abgibt, verliert der Hillebrandit die zweite Hälfte seines Gehaltes an Wasser unter Bildung von $\beta\text{-Ca}_3[\text{SiO}_4]$.

Nimmt man die Hydrolyse des $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ nicht mit Wasserdampf bei 180° , sondern mit flüssigem Wasser bei 100° vor, so entsteht der Hillebrandit in amorpher Form, die aber bei 200° unter Druck leicht in die kristalline Form übergeht. Die zunächst entstehende amorphe Verbindung dürfte eine derjenigen Substanzen sein, die bei der Hydratation des Zementes eine wesentliche Rolle spielt, bei welcher ihrer Zwitternatur vielleicht eine besondere Bedeutung zukommt.

Vergleich der Mindestreaktionstemperaturen analoger Silicate und Phosphate

Bei den oben beschriebenen Umsetzungen finden vier Typen von Reaktionen statt:

- 1) Reine Salzhydrolysen, z. B. $\text{CaNa}_2[\text{SiO}_4] \rightarrow \text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$,
 - 2) Hydrolytische Spaltung polymerer Anionen in solche niedrigeren Molekulargewichtes, z. B. $\text{Ca}_4[\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \rightarrow \text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$,
 - 3) Kondensationsreaktionen unter Austritt von Wasser, z. B. $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4] \rightarrow \text{Ca}_2\text{Na}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ und
 - 4) Umordnung der anionischen $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederverbände, z. B. $(\text{Na}_2\text{SiO}_3)_x + \text{HCaO} \rightarrow \text{HCaNa}_2[\text{SiO}_4]$.

Wie aus Tabelle 1 (s. S. 202) hervorgeht, sind diese Reaktionstypen jeweils an eine Mindesttemperatur gebunden, oberhalb der die betreffenden Reaktionen erst mit gut verfolgbarer Geschwindigkeit verlaufen. Das gleiche trifft bei den Reaktionen der polymeren Phosphate zu. Vergleicht man die Mindesttemperaturen für die Ca-Silicate mit denen der Phosphate, und zwar der Na-Phosphate, deren Kation die gleiche Größe wie das Ca^{2+} -Ion hat, so zeigt sich (Tab. 3), daß die Reaktionen in den Phosphatsystemen bei tieferen Temperaturen ablaufen als bei den Silicaten

	Silicate		Phosphate		$^{\circ}\text{K}$ (Silicate)
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{K}$ (Phosphate)
Salzhydrolysen	≥ 80	≥ 350	~ 20	~ 300	1.17
Hydrolyt. Spalt. d. Kettenanionen	~ 180	~ 450	~ 100	~ 370	1.22
Kondensationsreakt. .	≥ 350	≥ 620	≥ 250	≥ 520	1.19
Umordnung. d. Anionenverbände ..	≥ 650	≥ 920	~ 500	~ 780	1.18
			Mittel		1.19

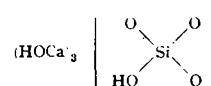
Tabelle 3
Vergleich der Mindesttemperaturen, bei denen die wichtigsten Typen von Reaktionen von Silikaten und Phosphaten mit gut verfolgbarer Geschwindigkeit ablaufen

und außerdem, daß diese Temperaturen sehr konstant um etwa 20% tiefer liegen als im System der Silicate. Es ist dies ein erneuter Hinweis dafür, daß sich die Polyphosphate und -silicate nicht nur strukturell, sondern auch ihrem reaktiven Verhalten nach entsprechen, so daß Phosphate als eine Art Modell für die analogen Silicate betrachtet werden können.

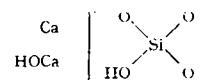
Andere Ca-Hydrosilicate

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß in wäßrigem Medium entstandene Ca-Silicate ausnahmslos zumindest eine Hydroxyl-Gruppe am Silicium gebunden enthalten. Auch schon bei Temperaturen zwischen 20 und 100° werden neutrale Monosilicate, zumindest partiell, hydrolysiert; das H-Atom der vierten Hydroxyl-Gruppe ist im wäßrigen Medium nicht durch Alkali-Ionen ersetzbar. Bei Silikaten mit polymerem Anion tritt leichter als die Salzhydrolyse die hydrolytische Spaltung zu niedermolekularen Anionen ein. Verallgemeinert man diese Befunde, so liegt der Schluß nahe, daß Silikate mit polymerem Anion nicht in Form von Hydraten existenzfähig sein werden und früher oder später zu Monosilikaten hydrolysiert werden müßten. Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die bisher wiederholt als Mineralien oder synthetische Produkte beschriebene große Zahl von Ca-Hydrosilikaten, die bisher fast ausnahmslos als Hydrate formuliert wurden, so findet man, daß sie sich – von einer Ausnahme abgesehen – als saure Silikate ansehen lassen.

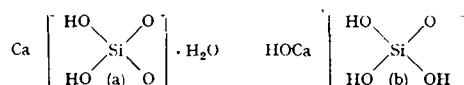
Die aus Tricalciumsilicat $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ durch Hydrolyse mit Wasserdampf entstehende Verbindung $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ lässt sich als



ansehen und geht durch Hydrolyse mit flüssigem Wasser bei 200° in den Hillebrandit $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über.

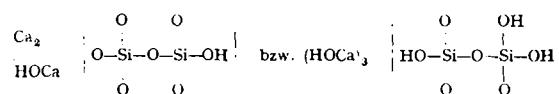


Der Plumbierit $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, der durch Einwirkung von Thermalwässern auf Beton aus der Römerzeit entstanden ist, ist entweder als ein echtes Monohydrat des Monosilicates $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$, der Form (a) oder, was allerdings weniger wahrscheinlich



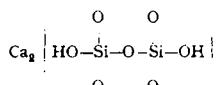
sein dürfte, als einfach basisches und dreifach saures Monosilicat (b) aufzufassen.

Dem Afwilit 3 CaO · 2 SiO₂ · 3 H₂O, der auch als 3 CaO · 2 SiO₂ · H₂O formuliert wird, könnte die Konstitution

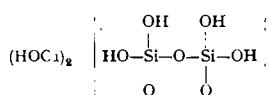


zugeschrieben werden.

Der Riversideit $2 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ läßt sich durch die Formel:

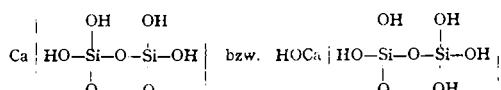


der Crestmoreit $2 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ durch:

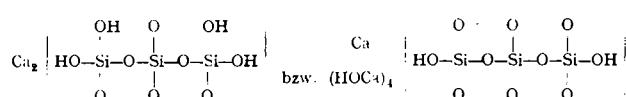


wiedergeben.

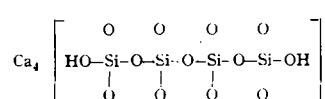
Der Okenit, dem die Zusammensetzung $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wird, ließe sich als



formulieren, wobei der zweiten der beiden Formulierungen die geringere Wahrscheinlichkeit zukommen dürfte. Der Gyrolit $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Foshagit $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ lassen sich als Trisilicate ansehen.

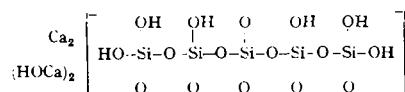


Dem Xonolith kommt nach den oben (s. S. 203) beschriebenen Versuchsergebnissen die Struktur

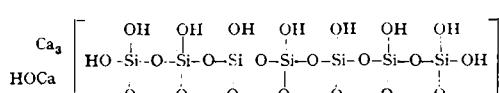


zu.

Der Tobermorit $4 \text{CaO} \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ läßt sich als ein Pentasilicat

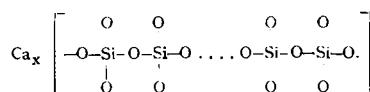


und der Centralitasit $4 \text{CaO} \cdot 7 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als ein Heptasilicat



auffassen.

Das Endglied dieser Reihe würde der Pseudowollastonit $X \text{CaO} \cdot X \text{SiO}_2$,



sein, aus dem sich alle genannten Ca-Hydrosilicate bei geeigneten Temperaturen, p_{H} -Werten und Ca-Gehalten der hydrolysirenden Lösungen gebildet haben könnten. Auch durch Kondensation von $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$, dem relativ stabilen Hydrolysenprodukt von basischen Ca-Silikaten, kann man sie sich unter geeigneten Bedingungen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Mediums entstanden denken.

Nur einmal ist von Nagai¹⁹⁾ eine synthetisch erhaltene Verbindung $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben worden, die sich diesem Formulierungsprinzip nicht fügt; möglicherweise liegt bei ihr ein Analysenfehler vor.

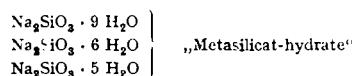
Wenn dieser Deutungsversuch naturgemäß noch einer sehr genauen experimentellen Bestätigung bedarf, so scheint doch die durch die oben gegebene Deutung der Hillebrandit- und Xonolith-Struktur nahegelegte Anschauung zumindest als Arbeitshypothese wertvoll zu sein, denn erst mit ihr als Grundlage

¹⁹⁾ Ebenda 87, 52 [1914]; 206, 177 [1932]; 207, 321 [1932].

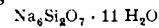
werden sich nun die Möglichkeiten zu systematischen Experimenten auf diesem bisher ganz undurchsichtigen Gebiet der Chemie ergeben.

Die bisher mit Sicherheit bekannten Natriumsilicate

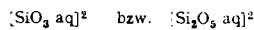
Das aus wässriger Lösung kristallisierende sog. Natrium-metasilicat $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot X \text{H}_2\text{O}$ kommt nach Lange und v. Stackelberg²⁰⁾ in folgenden Hydratationsstufen vor:



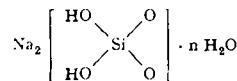
und außerdem ist die Existenz einer als „Pyrosilicat-hydrat“ formulierten Verbindung



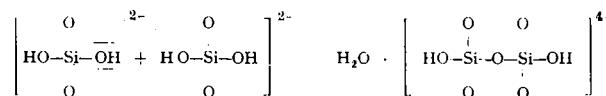
ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nach gesichert. Nach Untersuchungen von G. Jander und Heukeshoven²¹⁾ liegen in Na-Silicat-Lösungen bis zu einem $p_{\text{H}} \geq 11$ monomere $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Anionen; von einem $p = 11$ an kondensierte Anionen und zunächst die dimeren $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ vor. Später wurden diese Anionen von G. Jander und Jahr²²⁾ als



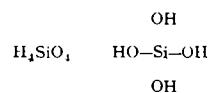
formuliert. Besteht die im vorigen Abschnitt verwendete Hypothese der Nichtexistenz von Hydraten polymerer Silicate zu Recht, dann müßten die Hydrate des „Na-Metasilicates“ als zweifach saure Monosilicate $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ der Konstitution



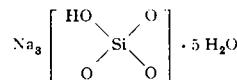
aufgefaßt werden²³⁾. Hierfür spricht die oben angegebene Tatsache, daß eine Lösung von Calciumchlorid durch eine Lösung von Natriumsilicat quantitativ unter Bildung der Verbindung $\text{Ca}[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ gefällt wird, die das gleiche Anion $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ enthält, welches der Janderschen Formulierung $[\text{SiO}_3 \text{aq}]^2$ entspricht. Daß dieses Anion in weniger stark alkalischer Lösung zunächst zum dimeren Ion $[\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-}$ kondensiert wird,



ist nicht verwunderlich, sondern ein immer wieder bei den Anionen schwächer Säuren beobachteter Vorgang. Das von G. Jander und Heukeshoven in stark sauren Lösungen spektroskopisch festgestellte Monomere läßt sich dagegen zwangsläufig als die freie undissozierte Monokieselsäure deuten.



Dagegen dürfte die bisherige Formulierung der sich aus sehr stark alkalischen Lösungen bildenden, von Lange und v. Stackelberg mit Sicherheit nachgewiesenen Verbindung $3 \text{Na}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ als „Pyrosilicat-hydrat“ höchstwahrscheinlich unzutreffend sein, denn genügend stark alkalische Reaktion des Mediums bewirkt stets eine Aufspaltung polymerer Anionen in solche niedrigeren Molekulargewichtes, so daß das vermeintliche „Pyrosilicat $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ “ als das einfache saure Monosilicat $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ der Konstitution²⁴⁾



aufzufassen ist, derzufolge es dem $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ entsprechen müßte, das sich ja auch in alkalischerem Medium bildet.

Eingeg. am 3. Januar 1951

[A 334]

²⁰⁾ Ebenda 256, 273 [1948].

²¹⁾ Ebenda 201, 361 [1931].

²²⁾ Ebenda 219, 263 [1934].

²³⁾ Diese Formulierung verwenden auch G. Jander und H. Spandau im „Kurzen Lehrbuch der anorganischen Chemie“, Springer, Berlin 1940 u. 1943.

²⁴⁾ Über den inzwischen (März 1951) erbrachten experimentellen Beweis für die Konstitution $\text{Na}_3[\text{HSiO}_4]$, $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{SiO}_4]$ und des neu hergestellten $\text{Na}[\text{H}_3\text{SiO}_4]$ wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.