

## Die Konstitution des Tetramethylammoniumsilicats der Zusammensetzung $1,0 \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1,0 \text{SiO}_2 \cdot 8,0\text{--}8,3 \text{H}_2\text{O}$

Von D. HOEBBEL und W. WIEKER

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Mit Hilfe papierchromatographischer, kinetischer und röntgenographischer Methoden wird gezeigt, daß das Tetramethylammoniumsilicat der Zusammensetzung  $1 \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot \sim 8 \text{H}_2\text{O}$  nicht — wie bisher angenommen — ein Poly- oder Phyllosilicat, sondern ein Tetra-anhydrido-bis-cyclotetrasilicat (Doppelviererringsilicat) der Formel  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot \sim 69 \text{H}_2\text{O}$  ist. Durch Umsatz mit Hexamethyldisiloxan wurde daraus der entsprechende Trimethylsilylester  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$  in kristallisierter Form erhalten.

Abstract. By means of paperchromatographic, kinetic and X-ray methods it is shown that the tetramethylammonium silicate of the composition  $1 \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot \sim 8 \text{H}_2\text{O}$  has not — as hitherto supposed — the constitution of a poly- or phyllosilicate, but that of a tetra-anhydrido-bis-cyclotetrasilicate (double-fouringsilicate),  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot \sim 69 \text{H}_2\text{O}$ . Its trimethylsilylation by means of hexamethyldisiloxane gives the corresponding, crystalline trimethylsilyl ester  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_8[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$ , which has been characterised by mass spectroscopy.

Im Jahre 1937 berichteten GLIXELLI und KROKOWSKI<sup>1)</sup> über die Isolierung eines Tetramethylammoniumsilicats (TMAS) der Zusammensetzung  $1 (\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot 1 \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bei der Umsetzung einer wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung mit Kieselgel. Auf Grund der Zusammensetzung glaubten sie, daß es sich entweder um eine Verbindung der Formel  $(\text{CH}_3)_4\text{NHSiO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  oder eine solche der Formel  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  handelt, die entsprechend der heute verwendeten Nomenklatur als Poly- bzw. Phyllosilicat zu bezeichnen wäre. MERRILL und SPENCER<sup>2)</sup> führten mit dieser Verbindung potentiometrische Titrations und Entwässerungsversuche durch, aus denen sie ableiteten, daß in dieser Substanz Polysilicat-

<sup>1)</sup> S. GLIXELLI u. T. KROKOWSKI, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **17**, 309 (1937).

<sup>2)</sup> R. C. MERRILL u. R. W. SPENCER, J. physic. Colloid Chem. **55**, 187 (1951).

anionen vorliegen sollten. Echte Beweise für diese Annahme wurden von ihnen jedoch nicht erbracht.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, mit neuen Untersuchungsmethoden die Konstitution des TMAS aufzuklären.

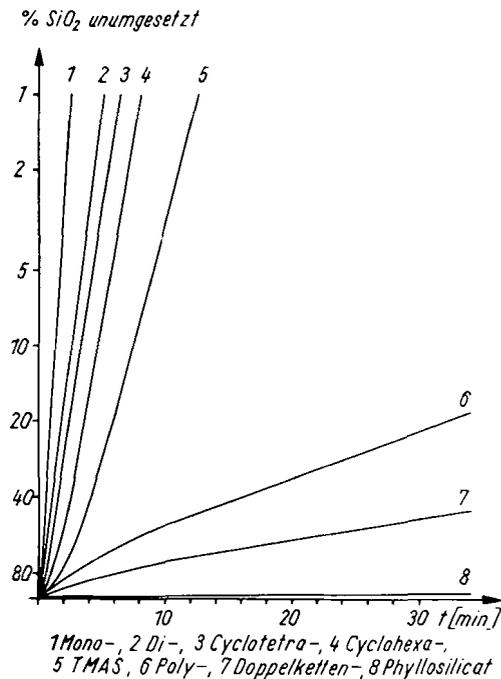
### Konstitutionsuntersuchungen am TMAS

Das für diese Untersuchungen verwendete TMAS (Herstellung s. Experimenteller Teil, S. 52) hatte die analytische Zusammensetzung  $1\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 8-8,3\text{H}_2\text{O}$ , wobei der Wassergehalt je nach Ansatz in den angegebenen Grenzen schwankte. Zur Charakterisierung der Substanz wurden GUINIER-Aufnahmen ( $\text{CuK}_\alpha$ ) angefertigt und die erhaltenen d-Werte in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1  
d-Werte des TMAS und des silylierten TMAS

dTMAS [Å]	I <sub>rel.</sub>	d <sub>sil.</sub> TMAS [Å]	I <sub>rel.</sub>	dTMAS [Å]	I <sub>rel.</sub>	d <sub>sil.</sub> TMAS [Å]	I <sub>rel.</sub>
8,66	50	7,76	90	3,53	100	2,88	40
7,89	20	7,49	90	3,50	50	2,79	20
7,62	30	7,13	40	3,48	40	2,70	10
7,49	20	6,41	30	3,45	50	2,63	10
7,25	30	6,15	30	3,40	30	2,55	30
6,91	5	6,06	30	3,37	30	2,52	30
6,70	30	5,82	20	3,30	50	2,48	20
6,51	30	5,68	50	3,28	50	2,45	20
6,32	5	5,34	100	3,18	40	2,41	20
5,98	5	5,17	90	3,14	40		
5,68	10	5,03	100	3,12	30		
5,47	10	4,98	100	3,08	50		
5,27	10	4,87	100	3,04	10		
5,15	30	4,72	10	2,98	20		
5,09	5	4,62	80	2,96	50		
4,98	30	4,44	30	2,90	40		
4,87	20	4,39	40	2,88	40		
4,77	5	4,31	90	2,85	40		
4,67	5	4,27	30	2,83	40		
4,62	10	4,15	30	2,79	40		
4,48	10	4,04	50	2,78	70		
4,39	50	3,90	20	2,74	5		
4,35	50	3,80	5	2,73	5		
4,23	50	3,70	60	2,70	5		
4,11	10	3,62	50	2,66	10		
4,07	10	3,56	50	2,65	10		
4,00	50	3,45	60	2,63	20		
3,93	40	3,32	40	2,60	5		
3,89	60	3,28	50	2,58	5		
3,77	100	3,18	50	2,55	10		
3,74	90	3,16	10	2,52	10		
3,67	80	3,06	50	2,48	5		
3,64	90	3,00	40	2,44	40		
3,62	70	2,94	20	2,41	20		

Zur Bestimmung des Kondensationsgrades der Silicatanionen im TMAS wurde es mit der Molybdatmethode<sup>3)</sup> untersucht. Hierbei wurde das TMAS zunächst bei 0°C in n/10 HCl gelöst, mit einer Molybdänsäurelösung versetzt und die Bildung der gelben Silicomolybdänsäure colorimetrisch verfolgt. Trägt man den aus diesen Experimenten ermittelten jeweils noch nicht zu Silicomolybdänsäure umgesetzten prozentualen Anteil des Gesamt-SiO<sub>2</sub>-Gehaltes der untersuchten Probe in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Reaktionszeit auf, so ergibt sich die in Abb.1 (Kurve 5) dargestellte Abhängigkeit. Zum Vergleich sind auch die für Mono- (Kurve 1),



Di- (Kurve 2), Cyclotetra- (Kurve 3), Cyclohexa- (Kurve 4), Poly- (Kurve 6), Doppelketten- (Kurve 7) und Phyllosilicate (Kurve 8) jeweils typischen Reaktionskurven eingezeichnet. Man erkennt, daß die Silicomolybdänsäurebildung um so langsamer erfolgt, je größer die Zahl der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder ist, aus denen die Silicatanionen aufgebaut sind, und außerdem, daß die Reaktionskurve des Tetraalkylammoniumsilicats zwischen denen des Cyclohexa- und des Polysilicats liegt und mit keiner Reaktionskurve eines bereits bekannten Silicats übereinstimmt. Daraus ist zu entnehmen, daß die Zahl

<sup>3)</sup> E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 261 (1965).

der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Anion des TMAS zwischen der der beiden letztgenannten Silicate liegt.

Bemerkenswert an der Reaktionskurve des TMAS ist, daß die Bildung der Silicomolybdänsäure im Anfangsstadium verzögert erfolgt. Ähnliche Verzögerungseffekte im Anfangsstadium der Silicomolybdänsäurebildung werden auch bei allen bisher bekannten Cyclosilicaten beobachtet, weshalb es zunächst nahelag, auch für die Silicatanionen im TMAS eine cyclische Struktur anzunehmen. Die Zahl der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Ring ließ sich jedoch nach diesen Messungen nicht angeben, da — wie erwähnt — bisher keine entsprechenden Testsubstanzen bekannt sind. Außerdem war nicht eindeutig zu entscheiden, ob im TMAS molekular einheitliche Silicatanionen vorliegen. Zur Klärung dieser Fragen wurden daher papierchromatographische Untersuchungen durchgeführt.

### Papierchromatographische Untersuchung des TMAS

Die papierchromatographische Untersuchung des TMAS erfolgte nach der von WIEKER und HOEBBEL<sup>4)</sup> beschriebenen Methode zur Trennung und

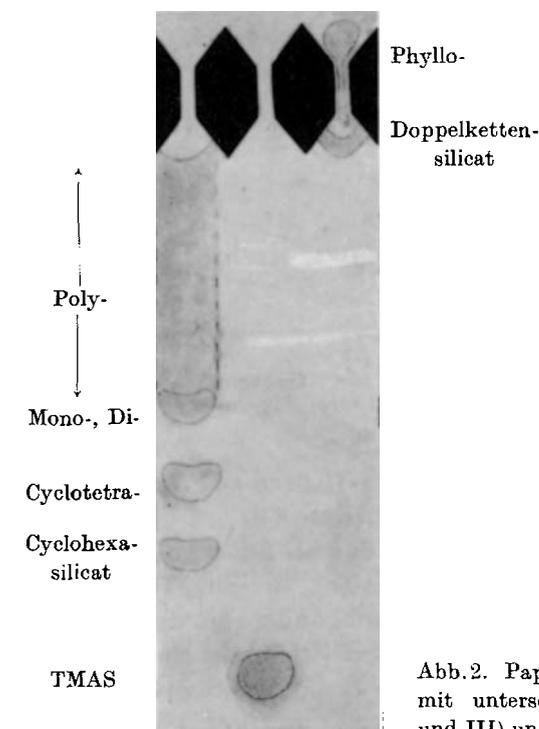


Abb. 2. Papierchromatogramme von Testsilicaten mit unterschiedlicher Anionenstruktur (Bahn I und III) und des TMAS (Bahn II)

<sup>4)</sup> W. WIEKER u. D. HOEBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 139 (1969); D. HOEBBEL, Dissertation, Humboldt-Univ. Berlin, 1969.

Identifizierung kondensierter Silicatanionen. Das TMAS wurde hierzu wieder bei 0°C in n/10 HCl gelöst und die so erhaltene Lösung zur papierchromatographischen Trennung eingesetzt.

Das erhaltene Chromatogramm ist in Abb. 2, Bahn II, wiedergegeben. Es zeigt nur einen Fleck. Wie ein Vergleich mit den Bahnen I und III ergibt, auf denen ein Gemisch aus Mono-, Di-, Cyclotetra-, Cyclohexa-, Poly- bzw. Doppelketten- und Phyllosilicat aufgetragen wurde, stimmt dieser Fleck in seiner Lage mit keinem der eingesetzten Testsubstanzen überein.

Da TMAS nur einen Fleck in einem Bereich des Chromatogramms ergibt, der bisher für Cyclosilicate als typisch angesehen wurde, mußte geschlossen werden, daß diese Substanz molekular einheitliche Cyclosilicat-anionen enthält. Bezüglich des ringförmigen Aufbaus der Anionen im TMAS stimmt dieser Befund mit der Deutung der Untersuchungen mit der Molybdatmethode (s. S. 46) überein. Mit der Papierchromatographie lassen sich aber ebenfalls keine Angaben über die Anzahl der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in den ringförmig angenommenen Anionen des TMAS machen, da — wie bereits erwähnt — bisher keine entsprechende Testsubstanz bekannt ist. Es ließ sich nur soviel sagen, daß die Anzahl der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Molekül größer als 6 sein muß, da die Cyclosilicate — wie man anhand der Testsubstanzen auf Bahn I erkennen kann — um so weiter laufen, je größer die Zahl der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im Molekül ist.

Versuche, das Molekulargewicht des TMAS durch kryoskopische oder ebullioskopische Methoden zu bestimmen, scheiterten entweder an der Unbeständigkeit der Silicatanionen des TMAS oder der Unlöslichkeit in hierfür geeigneten Lösungsmitteln.

### Röntgenographische Untersuchungen am TMAS

Mit Hilfe röntgenographischer Methoden sollte versucht werden, die Zahl der Formeleinheiten ( $Z$ ) in der Elementarzelle des TMAS zu bestimmen, da hierin im allgemeinen eine molekulare Baueinheit oder ein ganzzahliges Vielfaches derselben enthalten ist, wodurch in Kombination mit den chemischen Befunden wenigstens eine Eingrenzung der Molekülgröße möglich erschien.

Mit Hilfe von Röntgenschwenkaufnahmen wurden nach einer von JOST<sup>5)</sup> angegebenen Methode zunächst die Gitterkonstanten und Winkel der Elementarzelle des TMAS bestimmt<sup>6)</sup>. Dabei ergaben sich in erster Näherung folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} a = 18,1 \text{ \AA} & \alpha = 121^\circ \\ b = 16,0 \text{ \AA} & \beta = 131^\circ \\ c = 16,0 \text{ \AA} & \gamma = 55^\circ \end{array}$$

<sup>5)</sup> K.-H. JOST, private Mitt.

<sup>6)</sup> D. HOEBBEL, Diplomarbeit, Humboldt-Univ. Berlin, 1966.

Das Volumen der Elementarzelle wurde zu  $V = 3272 \text{ \AA}^3$  bestimmt. Die pyknometrisch bestimmte Dichte wurde zu  $\rho_{\text{pykn.}} = 1,21 \cdot 10^{-24} \text{ g/\AA}^3$  ermittelt. Aus diesen Werten errechnet sich die Zahl der Formeleinheiten  $N(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8,1 \text{ H}_2\text{O}$  in der Elementarzelle zu  $Z = 8,0$ . Das bedeutet, daß 8  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder pro Elementarzelle enthalten sind. Mit Hilfe der Molybdatmethode und der Papierchromatographie wurde aber — wie bereits erwähnt (s. S. 46, 47) — nachgewiesen, daß die Silicatanionen im TMAS mehr als 6 Si-Atome enthalten. Damit entfällt die Möglichkeit, daß die 8  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in der Elementarzelle des TMAS z. B. in Form von zwei isolierten Cyclotetrasilicatanionen vorliegen. Da die papierchromatographischen Untersuchungen außerdem zeigen, daß im TMAS nur molekular einheitliche Silicatanionen vorliegen, müssen diese oktamere sein. Angaben über den Aufbau der Silicatanionen waren aus diesen Befunden jedoch nicht möglich.

### Silylierung der TMAS-Säure

Bei Versuchen, verschiedene Silicatanionentypen auf chromatographischem Wege zu identifizieren, fand LENTZ<sup>7)</sup>, daß die Trimethylsilylester von kondensierten Kieselsäuren thermisch wie auch hydrolytisch relativ beständig sind. Es wurde daher von uns versucht, entsprechend den Angaben von LENTZ das TMAS durch Umsatz mit Hexamethyldisiloxan in einer sauren *i*-propanolhaltigen Lösung in den entsprechenden Trimethylsilylkieselsäureester zu überführen. Dabei wurde in  $\sim 75\%$  Ausbeute ein kristallines Produkt erhalten, das in Wasser unlöslich ist, hydrolytisch nicht angegriffen wird und in Tetrachlorkohlenstoff sowie in Benzol gut löslich ist. Diese Substanz läßt sich durch Sublimation bei  $220^\circ\text{C}$  oder durch Umkristallisieren in Aceton reinigen und wird bei diesen Operationen nicht zersetzt, wie z. B. ein Vergleich der GUINIER-Aufnahmen einer sublimierten Probe mit der der Ausgangssubstanz ergab (Abb. 3).

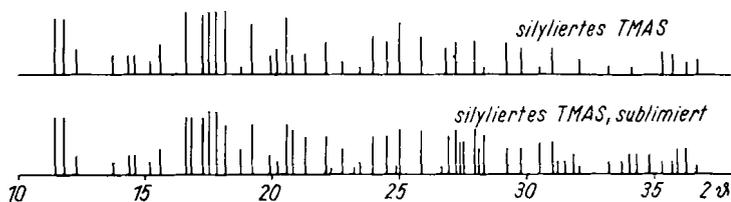


Abb. 3. Strichdiagramme der silylierten TMAS-Säure vor und nach der Sublimation (GUINIER)

<sup>7)</sup> C. W. LENTZ, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 574 (1964).

Die chemische Analyse der Substanz ergab folgende Werte: C = 25,1%; H = 5,9%; Si = 40,5%; O = 28,5%; wobei der Gehalt an Sauerstoff aus der Differenz berechnet wurde. Daraus berechnet sich ein Atomverhältnis von C:H:Si:O = 2,9:8,2:2:2,5, was in erster Näherung einer Summenformel  $C_3H_9Si_2O_{2,5}$  (Molekulargewicht = 141,2) entspricht. Protonenresonanzuntersuchungen (60 MHz) zeigten ferner, daß nur ein Resonanzsignal bei  $\tau = 0$  ppm erhalten wird, das Methylprotonen in Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden muß. Damit ist weiter erwiesen, daß die dem TMAS entsprechende Kieselsäure vollständig verestert wurde und keine sauren Si-OH-Gruppen mehr vorliegen.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Esters wurden kryoskopische Messungen in Benzol durchgeführt, die einen Wert von  $1093 \pm 3\%$  ergaben. Dieses Molekulargewicht entspricht recht gut dem Achtfachen des oben für die Summenformel  $C_3H_9Si_2O_{2,5}$  angegebenen Wertes ( $8 \cdot 141,2 = 1129,6$ ).

In Tab. 2 sind die gemessenen und die für diesen Ester berechneten Analysendaten und Molekulargewichte gegenübergestellt.

Tabelle 2  
Analysendaten und Molekulargewicht

	C	H	Si	O	Molekulargewicht
gemessen	25,1	5,9	40,5	28,5	1093 $\pm$ 3%
berechnet für $[(CH_3)_3SiOSiO_{1,25}]_8$	25,5	6,4	39,7	28,3	1129,6

Man erkennt, daß diese Werte recht gut übereinstimmen.

Nach Götz und Mitarbeitern<sup>8)</sup> lassen sich die Molekulargewichte silylierter Kieselsäuren auch massenspektrometrisch gut bestimmen, da die Fragmentierung vorwiegend unter Abspaltung einer  $CH_3$ -Gruppe erfolgt, so daß im Spektrum als intensitätsstärkste Peaks diejenigen beobachtet werden, die Massezahlen zuzuordnen sind, die dem um 15 Masseinheiten ( $CH_3$ -Gruppe) erniedrigten Molekulargewicht (M) entsprechen<sup>9)</sup>. Das Molekölion selbst läßt sich im Massenspektrum nicht oder nur in geringer Konzentration nachweisen.

Das Massenspektrum der silylierten TMAS-Säure (Abb. 4) zeigt als intensitätsstärksten Peak den mit der Massenzahl  $m/e = 1114$ . Ordnet man diese

<sup>8)</sup> J. GÖTZ u. C. R. MASSON, J. chem. Soc. [London], Sect. A **1970**, 2683; F. F. WU, J. GÖTZ, W. D. JAMIESON u. C. R. MASSON, J. Chromatogr. [Amsterdam] **48**, 515 (1970).

<sup>9)</sup> A. G. SHARKEY, JR., T. A. FRIEDEL u. S. H. LANGER, Analytic. Chem. **29**, 770 (1957); J. A. McCLOSKEY, A. M. LAWSON, K. Tsuboyama, P. M. KRUEGER u. R. N. STILLWELL, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4182 (1968); K. M. BAKER, M. A. SHAW u. D. H. WILLIAMS, Chem. Commun. **1969**, 1108.

Masse den (M-15)-Ionen zu, so ergibt sich für den Silylester der TMS-Säure ein Molekulargewicht von  $M = 1129$ , das mit dem achtfachen Molekulargewicht der analytisch bestimmten Formeleinheit ( $M = 8 \cdot 142,2 = 1129,6$ ) übereinstimmt und somit die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

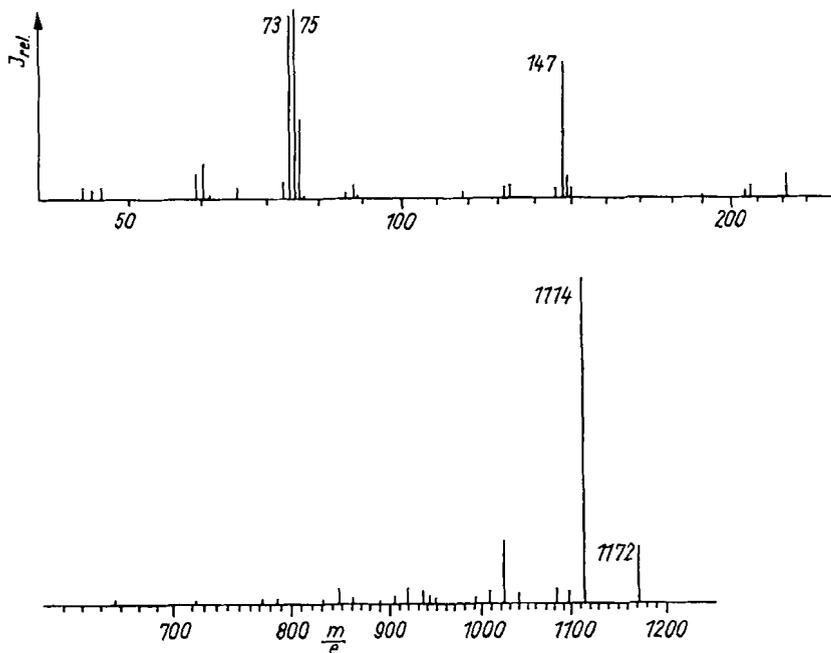


Abb. 4. Massenspektrogramm der silylierten TMS-Säure

Neben diesem Massepeak werden auch Fragmentierungsprodukte beobachtet, die ebenfalls von Götz und Mitarbeitern bei ihren Versuchen nachgewiesen wurden, so z. B. die Ionen  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$  ( $m/e = 73$ ),  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{OH}^+$  ( $m/e = 75$ ) und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}^+-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  ( $m/e = 147$ ). Auffällig ist außerdem das Auftreten von einem Peak mit einer Masse  $m/e = 1172$ , die größer als die Masse des Moleküls selbst ist. Worauf dieser Peak zurückzuführen ist, läßt sich z. Z. noch nicht sagen; möglicherweise ist er auf eine Verunreinigung oder auf Sekundärreaktionen im Massenspektrometer zurückzuführen.

Nach den Ergebnissen der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung und der Massenspektrometrie ist der Ester zu formulieren als



Aus der Tatsache, daß neben dem Sauerstoff in der Estergruppierung  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-]$  pro Si-Atom, das nicht als  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe vorliegt, 1,5 O-Atome zum Aufbau des Kieselsäurerüstes zur Verfügung stehen,

folgt, daß der Ester die in Abb. 5 gezeigte räumliche Konstitution besitzen muß. Die entsprechende Kieselsäure ( $R = H$ ) kann man sich durch Kondensation zweier Cyclotetrasilicäuren entstanden denken.

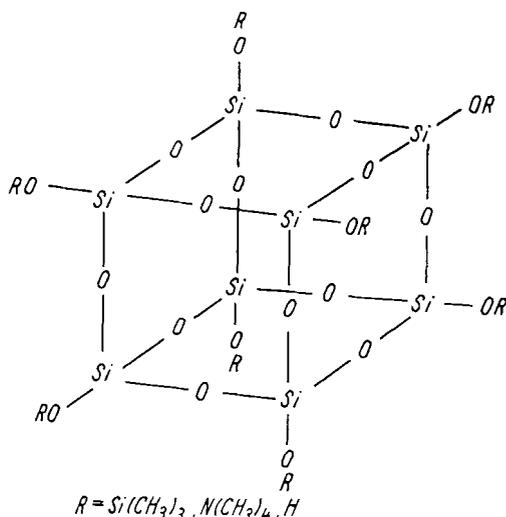


Abb. 5. Konstitutionsschema des TMAS  
[ $R = N(CH_3)_4$ ]

Da der Ester aus dem TMAS hergestellt wurde, muß letzteres als Tetramethylammoniumsalz einer entsprechend Abb. 5 ( $R = H$ ) aufgebauten Kieselsäure aufgefaßt und durch folgende Formel



beschrieben werden. Gegen eine Veränderung des Anionengerüsts des TMAS bei der Veresterung spricht, daß auch die röntgenographischen und chemischen Untersuchungen am TMAS ergaben, daß 8  $SiO_4$ -Tetraeder das Anion des TMAS aufbauen.

Das TMAS ist somit der erste synthetisch hergestellte und daher leicht zugängliche Vertreter eines bisher weitgehend unbekanntem neuen Typs von Silicaten, der bisher lediglich von MOKEJEWA und GOLOWASTIKOW<sup>10)</sup> mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse im natürlichen Mineral Ekanit  $K_2CaTh \cdot [Si_8O_{20}]$  nachgewiesen wurde.

Wie aus dem Verhalten des TMAS bei den Untersuchungen mit der Papierchromatographie und der Molybdatmethode hervorgeht, verhält sich die dem TMAS zugrunde liegende Kieselsäure ähnlich wie Cyclokieselsäuren. Es wird daher eine der zukünftigen Aufgaben sein, die chemischen Eigenschaften dieser Kieselsäure, die als Tetra-anhydrido-bis-cyclotetra-

<sup>10)</sup> W. I. MOKEJEWA u. N. I. GOLOWASTIKOW, Doklady Akad. Nauk SSSR [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **167**, 1131 (1966).

kieselsäure oder Doppelviererringkieselsäure zu bezeichnen ist, näher festzulegen, um sie von echten Cyclokieselsäuren sicher unterscheiden zu können.

### Experimentelles

1. Herstellung des TMAS: Zu einer  $\sim 1,1$  m  $\text{CO}_2$ -freien Tetramethylammoniumhydroxidlösung wurde im molaren N:Si-Verhältnis von 1:1 gefällte Kieselsäure gegeben. Nach 3tägigem Schütteln löst sich das  $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$  klar in der Hydroxidlösung auf. Von einigen unumgesetzten  $\text{SiO}_2$ -Flocken wurde dekantiert und die Lösung über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator aufbewahrt. Aus der Lösung fallen während des Konzentrierens die TMAS-Kristalle aus.

2. Trimethylsilylierung des TMAS: 39 ml konz. HCl, 78 ml i-Propanol, 70 ml Hexamethyldisiloxan (I) und 33 ml Wasser wurden gemischt und die Lösung 15 min bei Zimmertemperatur kräftig gerührt. Portionsweise wurden dann über  $\sim 30$  min verteilt 10 g gemörsertes TMAS unter starkem Rühren hinzugegeben ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre). Anschließend wurde noch 15 min gerührt und dann die Phasen getrennt. Die leichtere Hexamethyldisiloxanphase wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers ausgeschüttelt, filtriert und zum Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt und wieder filtriert. Im Wasserstrahlvakuum wurde I teilweise abdestilliert. Dabei kristallisierte die silylierte Kieselsäure aus. Die Kristalle wurden durch 3ständiges Erwärmen bei  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  und einem Druck von 1 Torr von Lösungsmittelresten befreit.

3. Extinktionsmessungen: Die Extinktionsmessungen der Molybdatmethode wurden mit dem Universalspektrophotometer VSU 1 der Firma Carl Zeiss, Jena, bei einer Wellenlänge von  $409\text{ m}\mu$  und einer Temperatur von  $25,0^\circ\text{C}$  durchgeführt.

4. Röntgenographische Schwenkaufnahmen des TMAS: Die Aufnahmen wurden mit ungefilterter Cu-Strahlung und Schwenkwinkeln von je  $15^\circ$  durchgeführt. Der TMAS-Kristall wurde mit Siliconlack vor Luftwirkung geschützt und in ein MARK-Röhrchen eingeschmolzen.

Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten wird auf die Diplomarbeit und Dissertation von D. HOEBBEL, Humboldt-Universität zu Berlin, 1966 bzw. 1969, verwiesen.

Fräulein U. STRÄHLE danken wir für die gewissenhafte Durchführung von einigen Experimenten und Herrn Dr. H. PREISS, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, für die Aufnahme des Massenspektrums.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Februar 1971.

Anschr. d. Verf.: Dr. habil. W. WIEKER und Dr. D. HOEBBEL  
Inst. f. Anorg. Chemie d. DAW zu Berlin  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5