



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

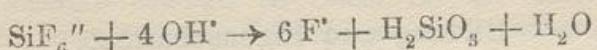
Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe VII

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so gibt das entweichende Gas die Ätzprobe sowie die Tetrafluoridprobe.

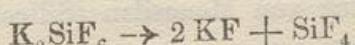
3. Silbernitrat erzeugt keine Fällung.
4. Bariumchlorid erzeugt eine kristallinische Fällung von BaSiF_6 . Molare Löslichkeit bei $17^\circ = 1 \cdot 10^{-3}$.
5. Kaliumchlorid erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertige Fällung von Kieselfluorkalium (K_2SiF_6). Molare Löslichkeit bei $17.5^\circ = 1.7$. Im Überschuß von Kaliumchlorid und in 50%igem Alkohol ist das Kieselfluorkalium so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen ist es in Ammoniumchlorid.
6. Ammoniak zersetzt beim Erwärmen alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure:



7. Alkalihydroxyd und Alkalikarbonate zersetzen die Fluorsilikate schon in der Kälte unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Fluorsilikate werden in der Hitze in Fluorid und Fluorosilicium zersetzt:

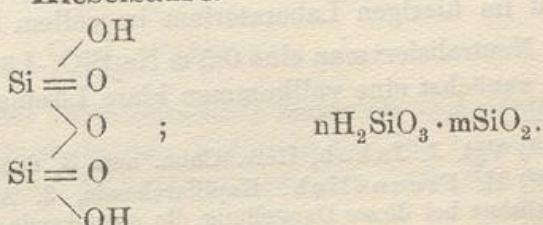
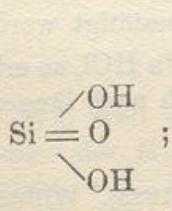


Das entweichende Gas trieb Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

Kieselsäure.



Metakieselsäure,

Dikieselsäure,

Polykieselsäure.

Vorkommen. Kieselsäurehydrate finden sich in der Natur als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt, so der Wasseroopal mit ca. 36% Wasser, der Opal mit 5–12% und der Hyalith

mit ca. 3%; aber keiner dieser Stoffe stellt eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung dar.

Das Anhydrid (SiO_2) kommt hexagonal trapezoedrisch-tetraedrisch kristallisierend als Quarz (Bergkristall) vor, als Tridymit (Umwandlungspunkt 875°) rhombisch, durch Zwillingsbildung pseudo-hexagonal und als Christobalit (Umwandlungspunkt 1470°) kubisch kristallisierend.

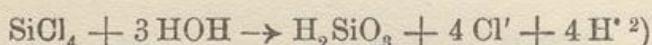
Ferner findet sich amorphe Kieselsäure und das kristallisierte Anhydrid sehr häufig miteinander gemischt als Feuerstein, Achat, Chalcedon, Jaspis usw.

Am häufigsten findet sich die Kieselsäure in zahlreichen Salzen, denen komplexe Kieselsäuren zugrunde liegen¹⁾.

Bildung und Eigenschaften.

Die Kieselsäure kann leicht rein erhalten werden:

a) durch Hydrolyse des Chlorids nach:



b) durch Zersetzen des Methylesters mit Wasser nach Grimaux³⁾:



c) durch Zersetzung von Monosilan (Silicomethan) mit Wasser:



d) durch Zersetzung von Alkalisilikaten (Wassergläsern) mit Säuren:



Das Kieselsäurehydrat, welches durch Ansäuern von Wasserglaslösung entsteht, ist von Graham⁴⁾ zuerst untersucht worden. Sehr wertvolle Angaben über dessen Eigenschaften verdanken wir Mylius und Groschuff⁵⁾. Die Beobachtungen dieser Autoren sind von Willstätter⁶⁾ und auch durch eingehende Versuche von W. Wieland im hiesigen Laboratorium in vollem Umfang bestätigt worden.

Neutralisiert man eine 0.5 m Na_2SiO_3 -Lösung mit 2n HCl, so erhält man zunächst eine vollkommen klare Lösung, die auch nach längerem

¹⁾ Vgl. J. Jakob, Helv. Chim. acta 3, 669 (1920).

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 858 (1923). Willstätter neutralisiert bei dieser Darstellung die entstehende Salzsäure mit suspendiertem Silberoxyd. B. 61, 2280 (1928).

³⁾ C. r. 89, 1434 (1884).

⁴⁾ A. 121, 36 (1862).

⁵⁾ B. 39, 116 (1906).

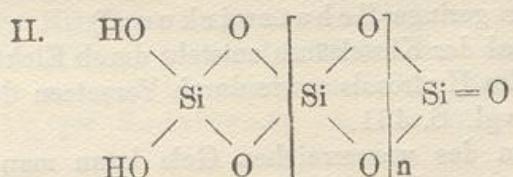
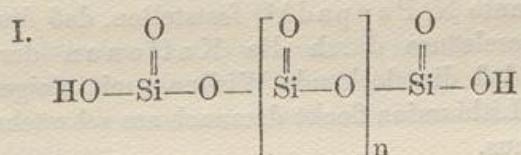
⁶⁾ B. 61, 2280 (1928).

Stehen keine Trübung zeigt. Die Lösung stellt indessen einen metastabilen Zustand des Kieselsäurehydrats dar.

Versetzt man die Lösung mit Na_2SiO_3 bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein ($\text{p}_\text{H} = 8.5 - 9$), so trübt sich vorerst die Lösung und erstarrt dann bald zu einer opaleszierenden Gallerte.

In den ersten 1—2 Tagen verhält sich das Kieselsäurehydrat wie ein molekular gelöster Stoff: Das Kieselsäurehydrat diffundiert anfänglich bis zu 90% und mehr¹⁾ durch Kollodiummembranen und erzeugt eine gut messbare Gefrierpunktsdepression, die einem Molekulargewicht von ca. 150 entsprechen würde. Ein großer Teil der Kieselsäure zum mindesten muß daher molekular gelöst angenommen werden. Da aber das Silicium in wässriger Lösung seine Nebenvalenzen (zwei) mit größter Energie betätigt, ist selbst für die molekular gelöste Kieselsäure im Gegensatz zur Kohlensäure eine messbare Flüchtigkeit nicht zu erwarten.

Mit der Kieselsäurehydratlösung geht nun eine langsame Veränderung vor: Ihre Gefrierdepression nimmt allmählich ab. Nach 2—3 Tagen hat die Lösung die Fähigkeit angenommen, Eiweißlösungen zu koagulieren. Das primäre Kieselsäurehydrat verliert allmählich in der Kälte, rascher beim Erhitzen einen Teil seines Hydratwassers, und zwar derart, daß eine Polymerisation der primären Hydratmoleküle erfolgt, wobei die Bildung der folgenden beiden Typen der Kieselsäure zu erwarten sind:



Wie weit sich der hier veranschaulichte maximale und minimale Abstand der Hydroxylgruppen in den Eigenschaften der Kieselsäure auswirkt, z. B. im selektiven Adsorptionsvermögen, läßt sich noch nicht überschauen.

Die polymerisierte, aber noch klare Lösung der Kieselsäure wird als **Hydrosol** bezeichnet, während wasserhaltige, gefällte Kieselsäurehydrate **Hydrogele** darstellen.

¹⁾ Zsigmondy und Heyer, Z. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).

Das Hydrosol der Kieselsäure kann durch Dialyse weitgehend gereinigt werden; vgl. Zsigmondy und Heyer¹⁾.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Teilchen der hydrosolen Kieselsäure im allgemeinen negativ geladen sind und sowohl in saurer wie in schwach alkalischer Lösung zur Anode wandern. Erst in Gegenwart von sehr viel Wasserstoffionen kehrt die Kieselsäure ihren Wanderungssinn um und geht zur Kathode.

Es hängt dies offenbar damit zusammen, daß die Siliciumatome auch dem Hydroxyl des Wassers gegenüber ihre beiden Nebenvalenzen betätigen, wodurch eine Aufladung der Teilchen erfolgt. Wir haben uns vorzustellen, daß auf diese Weise auf der Oberfläche der Teilchen eine elektrische Doppelschicht ausgebildet wird, mit dem negativen Belag auf den Teilchen, dem positiven in der Lösung. Die elektrische Energie dieser Doppelschicht reicht aus, die Teilchen wie Ionen in Lösung zu halten und insbesondere die Vereinigung der kolloiden Teilchen zu verhindern. Das Potential einer solchen Doppelschicht muß erfahrungsgemäß ca. 60 Millivolt betragen, um die Teilchen in Lösung halten zu können.

Zusatz von sehr viel H-Ionen vermindert zunächst diese Doppelschicht und begünstigt die Ausfällung der Kolloidteilchen. Durch einen großen Überschuß aber wird die Doppelschicht durch Adsorption erneut aufgebaut, und zwar mit umgekehrten Vorzeichen der Beladung. Das Kieselsäureteilchen ist jetzt positiv geladen und wandert zur Kathode.

In der Tat konnte N. Pappadà²⁾ feststellen, daß die Koagulation von hydrosoler Kieselsäure durch die Kationen der Alkalosalze bewirkt wird und daß die flockende Wirkung mit steigendem Atomvolumen zunimmt. Lithiumion flockt demnach am schwächsten, Cäsiumion am stärksten aus.

Merkwürdigerweise zeigt kolloide Kieselsäure dem kolloiden Gold gegenüber eine sehr geringe Schutzwirkung³⁾.

Das Hydrogel der Kieselsäure entsteht durch Elektrolytfällung, durch Eindampfen des Hydrosols sowie durch Versetzen des Hydrosols mit Natriumsilikat vgl. S. 431.

Beim Trocknen des wasserreichen Gels kann man zwar keine Stufen mit konstantem Dampfdruck zeigen, wohl aber verschiedene Stadien der Entwässerung unterscheiden.

Über die Gelstruktur der Kieselsäure finden sich in den grundlegenden Arbeiten von van Bemmelen⁴⁾ wertvolle Angaben. Es wird dort u. a. gezeigt, daß die Entwässerung und die Wiederwässerung der Gele nur zum Teil umkehrbare Vorgänge sind. Ferner

¹⁾ L. c.

²⁾ Gazzeta chim. Ital. 33, 272 (1903).

³⁾ J. M. van Bemmelen, Z. f. anorg. Chem. 59, 225 (1908).

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

durchläuft das Kieselsäuregel verschiedene Dampfdruckkurven bei der Entwässerung. Die Struktur der Gele wird offenbar durch verschiedene Faktoren beeinflußt, z. B. Herstellungsart und Alter der Gele, ferner die Entwässerungsgeschwindigkeit und die Entwässerungstemperatur.

J. M. van Bemmelen¹⁾ unterscheidet 4 Arten der Bindung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure:

- a) in größeren Höhlen des Gewebes eingeschlossenes,
- b) in kapillaren Höhlen eingesogenes,
- c) micellar gebundenes,
- d) chemisch gebundenes.

In dem Maße, wie dem Gel Wasser entzogen wird, ändert sich seine Konsistenz.

120 Mol. H_2O (97%) bei leisestem Druck fließt Wasser ab,
40–30 „ „ (86%) läßt es sich schon schneiden,
12 „ „ (78%) ist es schon zerreibbar,
6 „ „ (60%) ist es augenscheinlich schon trocken; wird das Gel noch weiter eingetrocknet, so nimmt das Volumen bis zu einem charakteristischen Punkte ab, den van Bemmelen¹⁾ als Umschlagspunkt bezeichnet hat. Von hier ab bleibt das Volumen konstant. Die weitere Entwässerung führt zu einer auffallenden Änderung im optischen Verhalten des Gels: das vorher klare Gel trübt sich, wird kreideweiß (Umschlag van Bemmelen's); schließlich klärt es sich wieder, wenn der Wassergehalt unter etwa ein Mol. gesunken ist.

Das beträchtliche Adsorptionsvermögen gegenüber Anionen kann am einfachsten mit Farbstoffen gezeigt werden. Saure Farbstoffe werden nur schwach und reversibel, basische Farbstoffe dagegen sehr stark adsorbiert.

In dem Grade, wie die Entwässerung fortschreitet, nimmt die Löslichkeit der Kieselsäure sowohl in Säuren wie auch in Alkalien ab.

1. Die lufttrockene Kieselsäure mit ca. 16·65%²⁾ Wasser ist in Säuren merklich und durch $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ stündige Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade vollständig löslich.

2. Die bei 100° getrocknete Säure mit ca. 13·60% Wasser ist in Säuren fast unlöslich, leicht löslich dagegen in 1%iger Natriumkarbonatlösung durch $\frac{1}{4}$ stündige Digestion im Wasserbade, noch leichter durch Kochen.

3. Die bei 200° getrocknete Säure mit ca. 5·66% Wasser und die bei 300° getrocknete Säure mit 3·40% Wasser

¹⁾ Z. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

²⁾ Der Wassergehalt schwankt mit der Dauer des Trocknens und mit dem Barometerstand. Vgl. van Bemmelen, Zeitschrift f. anorg. Ch. 13, 233.

lösen sich, wenn auch langsamer als die vorigen, vollständig durch Digestion mit 1%iger Sodalösung im Wasserbade.

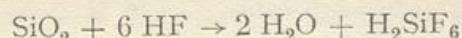
4. Das bei schwacher Rotglut erhaltene Anhydrid (SiO_2) löst sich bei $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion mit 1- oder 5%iger Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nicht mehr vollständig, wohl aber nach zweistündigem Kochen.

5. Das heftig geglühte Anhydrid ist in 5%iger, kochender Sodalösung nur nach langem, wiederholtem Kochen löslich, dagegen leicht löslich in starker Natron- oder Kalilauge bei Siedehitze.

6. Das in der Natur vorkommende Anhydrid (Quarz) ist als Pulver, wie man es durch Verreiben im Achatmörser erhält, in 5%iger Sodalösung so gut wie unlöslich und in Kalilauge außerordentlich schwer löslich. Bei sehr feiner Verteilung, wie man sie durch Schlämmen erhält, ist das Anhydrid auch in 5%iger Sodalösung vollkommen löslich¹⁾.

Aus obigem ergibt sich, daß die Löslichkeit des Kieseläureanhydrids in Alkalikarbonaten von der Feinheit des Materials abhängt.

Von wässriger Flußsäure werden die Kieseläuren²⁾, ebenso das Anhydrid, gelöst unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:



Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilicium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieseläure, weil das Fluorsilicium durch vorhandenes Wasser hydrolytisch gespalten wird (siehe Seite 428). Will man daher die Kieseläure durch Flußsäure völlig verflüchtigen, so muß die hydrolytische Wirkung des Wasseraufgehoben werden, was man leicht erreicht durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

Um also die Kieseläure vollständig mittels Flußsäure zu verflüchtigen, versetzt man sie zunächst mit ein wenig Wasser und höchstens $\frac{1}{2} \text{ ccm}$ konzentrierter Schwefelsäure, fügt dann Flußsäure hinzu, verdampft im Wasserbade, bis die Masse nicht mehr nach Flußsäure riecht, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im schräg liegenden Tiegel über freier Flamme. Bei Gegenwart von viel Kieseläure ist diese Operation zwei- eventuell dreimal zu wiederholen.

1) G. Lunge und C. Millberg, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1897, S. 398.

2) Vgl. S. 419.

Die Salze der Kieselsäure, die Silikate, sind außerordentlich zahlreich und meist sehr beständig. Viele sind so beständig, daß sie sogar von konzentrierten Säuren nicht angegriffen werden; andere werden durch Säuren leicht zersetzt.

In Wasser sind nur die Alkalisilikate löslich.

Gemäß der verschiedenen Löslichkeit der Silikate unterscheiden wir:

A. Wasserlösliche Silikate.

B. Wasserunlösliche Silikate, die wir wiederum ein teilen in:

α) durch Säuren zersetzbare und

β) durch Säuren nicht zersetzbare Silikate.

A. Wasserlösliche Silikate.

Die Alkalisilikate erhält man durch Schmelzen von Kieselsäure anhydrid oder irgendeines Silikats mit Alkalihydroxyden oder Alkali karbonaten:



Natriumsilikat wurde von G. Fritsche¹⁾ und später von K. A. Vesterberg²⁾ als rhombisch kristallisierendes Enneahydrat erhalten: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die Kristalle verwittern leicht an der freien Luft. Die Entwässerungskurve des Enneahydrates zeigt einen Halte punkt, der auf die Existenz des Trihydrates $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ schließen läßt. Von E. Jordis wurde ferner das Hexahydrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) beschrieben.

Das Natriumorthosilikat ist nur aus dem Schmelzfluß erhaltenlich. Selbst in stark alkalischer Lösung würde dasselbe hydrolytisch zu Hydroxyd und Natriummetasilikat (SiO_3'') abgebaut.

Auch das Disilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) ist aus wässriger Lösung nicht erhalten worden. Ebenso lassen sich keine Kaliumsalze dieser Säuren zur Kristallisation bringen.

Das Lithiummetasilikat (Li_2SiO_3) ist im Gegensatz zum Natrium metasilikat nach Wallace³⁾ nicht hygrokopisch.

Aus dem Schmelzfluß erhaltenes Lithiumorthosilikat (Li_4SiO_4) wurde von P. Niggl⁴⁾ beschrieben.

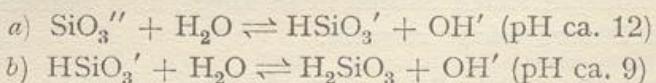
¹⁾ Pogg. Ann. **34**, 135.

²⁾ Z. anorg. Chem. **88**, 341 (1914).

³⁾ Z. anorg. Chem. **56**, 276 u. **58**, 98 (1908).

⁴⁾ Z. anorg. Chem. **84**, 260 (1914).

1. Säuren. Die Alkalisilikate reagieren in wässriger Lösung stark alkalisch, da sie weitgehend hydrolytisch dissoziiert sind:

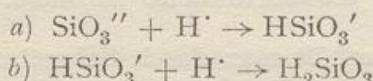


Die Kieselsäure stellt also eine sehr schwache zweiwertige Säure dar.

Die Dissoziationskonstanten der Metakieselsäure wurden von *Harman*¹⁾ und von *Britton*²⁾ bestimmt. Die von den Autoren angegebenen Werte stimmen mit den im hiesigen Laboratorium von *W. Wieland* gefundenen gut überein:

$$K_1 = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = 10^{-12}$$

Die Zersetzung einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure erfolgt dementsprechend deutlich in zwei Stufen:



Die Kieselsäure liegt hier zum Teil als Hydrosol, zum Teil als molekulargelöste Kieselsäure vor. War die Natriumsilikatlösung nicht mehr wie 1%ig und die Salzsäure nicht zu konzentriert ($2n$), so erhält man, wie *Mylius* und *Groschuff*³⁾ zeigten, molekular gelöste Kieselsäure.

Will man daher die Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung quantitativ abscheiden, so muß das Hydrat durch Erhitzen auf 100°C in das wasserärmere Hydrat (siehe Seite 433) verwandelt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die Wasserglaslösung mit Salzsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) an und verdampft im Wasserbade zur völligen Trockene (die Masse darf nicht mehr nach Säure riechen). Den trockenen Rückstand behandelt man mit Wasser, dem man etwas Säure zusetzt, filtriert und erhält ein fast kiesel-säurefreies Filtrat.

2. Ammonsalze. Versetzt man eine Wasserglaslösung mit Chlorammonium oder einem anderen Ammonsalz, so wird die Kieselsäure größtentheils als Hydrat abgeschieden; die Abscheidung ist nicht ganz quantitativ, immerhin vollständiger, als die durch verdünnte Säuren in der Kälte.



Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man sich möglichst dem isoelektrischen Punkt des Kieselsäurehydrats nähert.

¹⁾ Journ. physik. chem. **31**, 616.

²⁾ Journ. chem. soc. **36**, 425 (1927).

³⁾ Ber. **39**, 116 (1906).

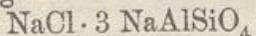
Mit Ammonkarbonat wird die Lösung leicht etwas zu alkalisch, so daß dann die Fällung nicht ganz vollständig wird.

Beim Nachweis von Fluor in Silikaten ist man gezwungen, die Kieselsäure in alkalischer Lösung zu entfernen. (Siehe Fluor.)

3. Zinkoxydammoniak¹). Noch vollständiger als durch Ammonkarbonat wird die Kieselsäure aus Wasserglaslösungen von Zinkoxydammoniak abgeschieden, unter Bildung des schwerlöslichen Zinkmetasilikates:



Die Abscheidung der Kieselsäure aus einer Wasserglaslösung mittels Ammonkarbonat wollen wir an einem häufig vorkommenden Fall erläutern: Viele Gesteine, besonders die Zirkonsyenite Norwegens und Grönlands, viele Granite und Trachite enthalten kleine Mengen Sodalith, ein chlorhaltiges Silikat aus der Leucitgruppe, von der Zusammensetzung:



Will man in einem solchen Gestein das Chlor nachweisen, so verfährt man wie folgt: Das feingepulverte Silikat wird mit der sechsfachen Menge Soda im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser ausgelaugt und filtriert. Das Filtrat enthält Natriumsilikat und alles Chlor als Chlornatrium. Man versetzt die mit Salpetersäure fast neutralisierte Lösung mit Ammonkarbonat, erwärmt gelinde, läßt 12 Stunden stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat ab. Um nun den Rest der Kieselsäure zu entfernen, versetzt man die Lösung mit etwas Zinkoxydammoniak, kocht, bis die Lösung nicht mehr nach Ammoniak riecht, filtriert den aus Zinksilikat und Zinkoxyd bestehenden Niederschlag ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat auf Chlor.

Auch durch Quecksilberoxyd (HgO), in Ammonchloridlösung suspendiert, fällt Kieselsäure aus alkalischer Lösung. Vgl. F. Seemann²).

4. Cadmiumhydroxyd. Nach Versuchen von L. Gisiger im hiesigen Laboratorium fällt Cadmiumhydroxyd aus Wasserglaslösungen die Kieselsäure neben Fluor quantitativ. Man verfährt dabei wie folgt: Das frisch mit Ammoniak gefällte Cadmiumhydroxyd wird mit Wasser gut ausgewaschen und dann aufgeschlämmt, zur deutlich phenolphthaleinroten Silikatfluoridlösung im Überschuß zugegeben und

¹⁾ Das Zinkoxydammoniak bereitet man durch Lösen von reinem Zink in Salpetersäure, Versetzen der Lösung mit reinem Kaliumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion und Lösen des filtrierten und gewaschenen Niederschlages (Zinkhydroxyd) in Ammoniak.

²⁾ Z. anal. Ch. 44, 343 (1905).

zum Sieden erhitzt. Nach einem Stehen wird kalt filtriert. Das Filtrat enthält alles Fluor und ist frei von Kieselsäure.

5. Ammonmolybdat. Frisch bereitete Ammonmolybdatlösung wird mit einer Wasserglaslösung versetzt und schwach angesäuert. Unter deutlicher Gelbfärbung bildet sich eine *Heteropolysäure*: $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die mit Alkalistannitlösung zu klarem Molybdänblau reduziert werden kann.

Zur Ausführung der Probe versetzt man die verdünnte Alkalisilikatlösung mit einem deutlichen Überschuß (ca. 10 ccm) einer 10%igen Ammonmolybdatlösung und säuert dann unter tropfenweiser Zugabe der Säure (mit HCl , H_2SO_4 oder CH_3COOH) ganz schwach an. Zu diesem Gemisch fügt man sodann eine frischbereitete, alkalische Stannitlösung, hergestellt aus wenig Stannochlorid, das man in einem Überschuß von 2n Lauge tropfen läßt. Von dieser Stannitlösung fügt man nun einige Tropfen zu der Lösung der Heteropolysäure. Es entsteht sofort tiefdunkel gefärbtes, klares Molybdänblau, das sich in ca. 1 Minute zu maximaler Intensität entwickelt. Mißfarbig gewordene Proben sind zu verwerfen. Sie bilden sich leicht, wenn das Stannit größere Mengen von Stannat enthält. Arsensäure und Phosphorsäure stören die Reaktion, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind. Nach F. Oberholzer und J. Schormüller¹⁾ kann diese Reaktion zur kolorimetrischen Bestimmung der Kieselsäure verwendet werden. — Im hiesigen Institut wurden diese Aufgaben nachgeprüft und bestätigt.

B. Wasserunlösliche Silikate.

a) Durch Säuren zersetzbare Silikate.

Eine ganze Menge der in der Natur vorkommenden Silikate wird durch Eindampfen mit Salzsäure zersetzt und die Kieselsäure daraus, bald als Gallerte, bald als pulverige Masse abgeschieden. Hierher gehören in erster Linie alle Zeolithe und eine Reihe von künstlichen Silikaten, wie Portland-, Roman- und Schlackenzemente etc.

Um aus diesen Silikaten die Kieselsäure abzuscheiden, versetzt man das feingepulverte Material mit verdünnter Salzsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet die Masse mit konzentrierter Salzsäure, läßt 10—15 Minuten stehen²⁾, fügt heißes Wasser hinzu, kocht und filtriert. Auf dem Filter hat man die Kieselsäure, im Filtrat die Metalle als Chloride.

Man unterlasse nie, die so abgeschiedene Kieselsäure auf Reinheit zu prüfen. Zu diesem Ende bringt man den gut gewaschenen

¹⁾ Z. anorg. Ch. 178, 381 (1929).

²⁾ Das Befeuchten mit konzentrierter Salzsäure bezweckt die Überführung von durch Hydrolyse entstandenen Oxyden oder Oxychloriden (Eisen, Aluminium, Magnesium usw.) in lösliche Chloride.

Niederschlag samt Filter in einen reinen Platintiegel, stellt diesen schräg auf ein Dreieck und verascht sorgfältig. Den erhaltenen Glührückstand versetzt man mit ca. 2 ccm Wasser, 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und ca. 3—5 ccm reiner Flußsäure, verdampft so weit als möglich im Wasserbade und verjagt den Überschuß an Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen über freier Flamme. War die Kieselsäure rein, so bleibt nach dem Verjagen der Schwefelsäure nichts übrig. Meistens bleibt aber ein sehr kleiner Rückstand von Aluminium- oder Eisenoxyd, den man vernachlässigen kann. Sollte der Rückstand beträchtlich sein, so versäume man nicht, ihn auf Titansäure und Bariumsulfat zu prüfen.

β) Durch Säuren unzersetzbare Silikate.

Hieher gehören die meisten Silikate (Feldspate, Glimmer, künstlichen Gläser, Porzellan usw.).

Um aus diesen Körpern die Kieselsäure abzuscheiden, müssen sie aufgeschlossen werden, was in verschiedener Weise geschehen kann:

1. durch Schmelzen mit Alkalikarbonat,
2. durch Schmelzen mit Bleioxyd oder Bortrioxyd,
3. durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure,
4. durch Glühen mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat.

1. Das Aufschließen mit Alkalikarbonat.

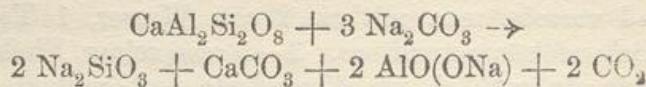
Die komplexen, polymeren Kieselsäuren der Silikate werden durch Alkalikarbonate depolymerisiert.

Diese Art der Aufschließung wird angewendet, wenn es sich um den Nachweis der Kieselsäure und der Basen mit Ausnahme der Alkalien handelt.

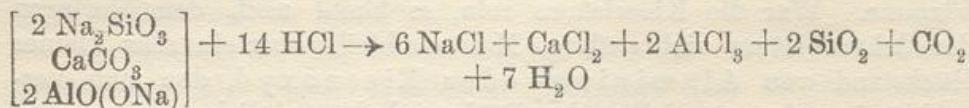
Man mischt die feingepulverte Substanz mit der 4—6fachen Menge kalzinierten Natriumkarbonats oder einem Gemisch von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat (letztere Mischung schmilzt leichter als Soda allein) im Platintiegel, röhrt mit einem Glasstab um und erhitzt sehr sorgfältig über freier Flamme, indem man die Temperatur nur allmählich steigert, damit ein Spritzen durch zu rasche Kohlendioxydentwicklung vermieden wird. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufhört und die Masse ruhig schmilzt, erhitzt man noch ca. $\frac{1}{4}$ Stunde vor dem Gebläse oder über einem Teelubrenner und kühlte dann den noch glühenden Tiegel rasch durch Eintauchen in kaltes destilliertes Wasser ab, wobei sich der Schmelzkuchen meistens leicht von der Tiegelwandung loslöst und ohne weiteres herausgenommen werden kann; er wird, wie sub α, S. 438, angegeben, weiter behandelt.

Durch das Schmelzen mit Soda hat man die Kieselsäure des

unlöslichen Silikats (z. B. des Anorthits) in durch Säuren leicht zersetzbare Alkalisilikat verwandelt:



Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man:



Dabei wird das Aluminiumchlorid (Ferrichlorid usw.) durch Hydrolyse zum Teil in wasserunlösliches Oxyd beziehungsweise basisches Salz verwandelt. Daher muß man, um die Kieselsäure von den Salzen trennen zu können, zunächst die unlöslich gewordenen Oxyde in Chloride zurückverwandeln. Dies geschieht durch Befeuchten der trockenen Eindampfmasse mit konzentrierter Salzsäure. Nachdem diese 10—15 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt hat, setzt man heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure durch ein aschenfreies Filter.

Zur Identifizierung der Kieselsäure äschert man den gut gewaschenen Niederschlag samt Filter in einem gewogenen Platintiegel ein und wägt. Dann verflüchtigt man nach Seite 438 die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flußsäure und wägt einen etwa bleibenden Rückstand. Eine Differenz in der Wägung vor und nach der Behandlung mit Flußsäure zeigt nicht nur die Anwesenheit, sondern zugleich die Menge der Kieselsäure an. Diese Methode ist freilich eine quantitative; sie ist aber namentlich zu empfehlen, wenn es sich um den Nachweis von sehr kleinen Mengen Kieselsäure handelt.

Um auf qualitativem Wege die Kieselsäure nachzuweisen, führt man die Tetrafluoridprobe nach Daniel¹⁾ aus.

Der gut gewaschene Niederschlag wird wie oben im Platintiegel verbrannt, in einer Reibschale mit der dreifachen Menge Kaliumnatriumkarbonat innig gemischt und hierauf im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze unter gelindem Erwärmen mit wenig Wasser aufgeweicht, zur vollständigen Zersetzung des gebildeten Silikats sowie des überschüssigen Karbonats mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das Gemisch auf der Asbestplatte fast vollständig abgeraucht, so daß die Kieselsäure dick gallertartig zurückbleibt. Nach dem Erkalten fügt man, dem Volum nach, die dreifache Menge Flußpat (bezogen auf den ursprünglichen Niederschlag) und ein wenig Magnesit sowie so viel konzentrierte Schwefelsäure, daß ein dünner Brei entsteht, hinzu, mischt mit Hilfe eines

¹⁾ Zeitschr. anorgan. Ch. 38, 299 (1904).

Platindrahtes, bringt an die Innenseite des Deckels, der zum Teil mit Asphaltlack bestrichen ist, einen Tropfen Wasser, erwärmt gelinde und lüftet von Zeit zu Zeit den Deckel, um zu konstatieren, ob eine Trübung des Wassers stattgefunden hat. Häufig kommt es vor, daß die Trübung wieder verschwindet, wenn die Flußsäure in großem Überschuß vorhanden ist, und deshalb das häufige Beobachten des Wassertropfens, um eine etwa entstehende Trübung nicht zu verpassen.

Die Tetrafluoridprobe auf Kieselsäure ist recht empfindlich, wenn man die Reaktion in sehr kleinem Platintiegel ausführt. Ist man nicht im Besitze eines solchen (Inhalt 0·5—1 ccm), so verfährt man, wenn es sich um sehr kleine Mengen Kieselsäure handelt (0·01 g und weniger), besser, wie oben angegeben, quantitativ.

2. Das Aufschließen mit Bleioxyd und Bortrioxyd

findet in der qualitativen Analyse nur eine beschränkte Anwendung, so daß wir die Beschreibung hier unterlassen können. Wir besprechen diese Methode der Aufschließung in der quantitativen Analyse.

3. Das Aufschließen mit Flußsäure

wendet man hauptsächlich dann an, wenn das Silikat auf Alkalien, Titansäure, Barium untersucht werden soll und verfährt dabei wie folgt: Man versetzt das feingepulverte Silikat in einer Platinschale mit ca. 2 ccm reiner Schwefelsäure (1 vol. konzentrierte Schwefelsäure + 2 vol. Wasser) und ca. 5 ccm frisch destillierter Flußsäure, und verdampft im Wasserbade, indem man die Masse von Zeit zu Zeit mit einem dicken Platindraht umröhrt, bis der Geruch von Flußsäure nicht mehr wahrgenommen werden kann. Hierauf fügt man noch 5 ccm Flußsäure hinzu und verdampft wieder; schließlich erhitzt man die Schale sorgfältig über freier Flamme unter gut ziehender Kapelle, bis der größte Teil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist¹⁾. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, wobei meistens, nach einiger Digestion im Wasserbade, alles in Lösung geht. Ein eventuell bleibender Rückstand ist auf Bariumsulfat und Titansäure zu prüfen. Die Lösung dient zur Prüfung auf Alkalien, kann aber auch zur Prüfung auf die übrigen Metalle verwendet werden.

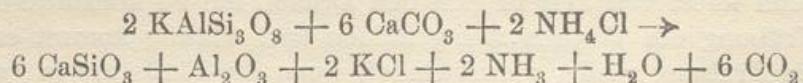
4. Aufschluß mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat²⁾.

Beim Erhitzen eines feinst gepulverten Silikats mit einem Überschuß von einem Teil Ammonchlorid und acht Teilen Calcium-

¹⁾ Hierbei darf die Masse ja nicht glühen, weil sonst ein Teil der entstandenen Sulfate leicht in Oxyde übergeführt würde, die in Wasser unlöslich sind.

²⁾ Nach Lawrence Smith. Vgl. Bd. II.

karbonat auf Rotglut findet eine Depolymerisation und Zersetzung statt, ohne daß die Masse zum Schmelzen kommt:



Beim Ausziehen der Masse mit Wasser gehen die Alkalien als Chloride in Lösung.

Durch Eindampfen mit Salzsäure erhält man die Kieselsäure als Gallerie, während die Metalle als Chloride in Lösung gehen.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Erhitzt man etwas Kieselsäure oder Silikat in Form von grobem Pulver in der Phosphorsalzperle, so lösen sich die Metalloxyde auf, während die Kieselsäure meist als weiße, gallertartige Masse (Kieselkohle) in der Perle suspendiert bleibt. Man darf sich indessen nie auf diese Reaktion allein verlassen, weil sich viele Silikate namentlich der Zeolitgruppe in der Perle klar auflösen, ohne ein Skelett zu bilden.

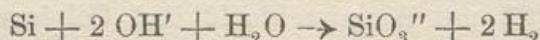
Silicium Si. At.-Gew. = 28.06.

Ordnungszahl 14; Dichten graphitart. Form 2.34, amorphe Form 2.35; Atomvolumen 12.0; Schmelzpunkt 1414°; Siedepunkt 1200—1300° in Argon; Wertigkeit 4.

Das Silicium kann in zwei Modifikationen erhalten werden, einer amorphen und einer kristallinischen. Das amorphe Silicium stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das, an der Luft erhitzt, oxydiert werden kann; das kristallinische Silicium aber bleibt beim Glühen an reiner Luft oder auch in Sauerstoff unverändert; beim Glühen in kohlendioxydhaltiger Luft wird es unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Siliciumdioxyd oxydiert:

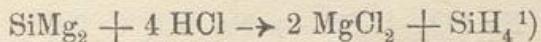


Das kristallisierte Silicium wird von keiner Säure, auch nicht von Flußsäure angegriffen, löst sich aber leicht beim Kochen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff:



Das Silicium verbindet sich mit vielen Metallen unter Bildung von Siliciden.

Die Silicide der leichtenen Metalle, des Magnesiums, Calciums usw. werden durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff zersetzt:



Um in solchen Verbindungen das Silicium nachzuweisen, oxydiert man sie mit Salpetersäure, wobei das Silicium meistens zu Kieselsäure oxydiert wird.

Handelt es sich um den Nachweis des Siliciums in Eisensorten (Stahl, Roheisen usw.), so wendet man eine größere Menge des Materials an, weil die Menge des vorhandenen Eisensilicids in diesen Legierungen oft sehr gering ist. Man wägt auf einer gewöhnlichen Handwage 5—10 g des Materials ab, am besten in Form von Drehspänen, und behandelt diese in einem geräumigen Becherglase mit 60 ccm Salpetersäure von der Dichte 1:2. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von braunen, salpetrigen Dämpfen. Sobald die Reaktion nachlässt, erhitzt man so lange zum Sieden, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen, spült die Masse in eine Porzellanschale von 200 ccm Inhalt, verdampft im Wasserbade so weit als möglich und dann über freier Flamme unter beständigem Umrühren mit einem abgerundeten Glasstab bis zur völligen Trockene. Hierauf glüht man, bis die Nitrate völlig in Oxyde verwandelt sind, was daran erkannt wird, daß keine braunen Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten behandelt man die Oxyde mit ca. 50 ccm rauchender Salzsäure, erhitzt unter beständigem Umrühren bis fast zum Sieden, verdampft zur Trockene, befeuchtet mit konzentrierter Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtriert und prüft den Rückstand (im Platin- oder Bleitiegelchen) auf Kieselsäure durch Versetzen mit einigen Tropfen reiner Flußsäure und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Verdampfen und Glühen, wobei die Kieselsäure völlig verflüchtigt wird.

Bei Roheisen erhält man die Kieselsäure meistens stark mit Graphit verunreinigt, den man durch längeres Glühen im Platiniegel verbrennt und dann erst die Prüfung auf Kieselsäure vornimmt.

Andere Silicide, wie das Carborundum (SiC), lassen sich nicht durch Salpetersäure zersetzen; durch Schmelzen mit Ätzalkalien im Silbertiegel gelingt der Aufschluß leicht:



und beim Ansäuern der Schmelze scheidet sich gallertige Kieselsäure aus.

Auch durch Schmelzen des durch Schlämmen erhaltenen feinsten Pulvers und einer Mischung von Natrium-Kaliumkarbonat läßt sich das Siliciumkarbid aufschließen:

¹⁾ Der Siliciumwasserstoff ist in reinem Zustand nicht selbst entzündlich, nur wenn er mit Wasserstoff verunreinigt ist, was fast immer der Fall ist.



Den Aufschluß von Siliciden mittels Alkalihydroxyden wendet man an, um Metallsilicide in Lösung zu bringen, die wie z. B. Siliciumkupferlegierungen kaum von Königswasser angegriffen werden. Schmilzt man sie aber mit Ätzkali im Silbertiegel, so bildet sich leicht Kaliumsilikat, metallisches Kupfer und Wasserstoff:

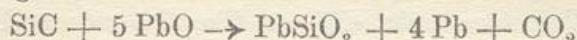


Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser trennt man das Kaliumsilikat vom Kupfer.

Noch besser lassen sich Carborundum und andere Silicide wie Ferrosilicoaluminium usw. nach der folgenden Methode des Verfassers aufschließen, nach der es gelingt, das Silicium, den Kohlenstoff und die Metalle sowohl qualitativ wie quantitativ zu bestimmen.

Analyse von Siliciden.

Man beschickt ein Schiffchen von dünnem Nickelblech mit einer Mischung von 0,5 g des feingepulverten Silicids und 15 g Bleiglätte (PbO), schiebt das Schiffchen mit der Mischung in eine 20 cm lange Röhre von schwerschmelzbarem Glase und verdrängt die Luft durch Einleiten von Stickstoff, der zuerst eine Waschflasche mit Kalilauge passiert hat, bis vorgelegtes Barytwasser keine Trübung mehr gibt. Nun erhitzt man, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen, das Schiffchen, bis der ganze Inhalt geschmolzen ist, wobei das Silicid vollständig aufgeschlossen wird:



Eine Trübung des Barytwassers zeigt die Anwesenheit des Kohlenstoffes an. Nun wird das Schiffchen samt Inhalt mit Salpetersäure behandelt, wobei metallisches Blei und Nickel gelöst und das Bleisilikat unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt wird. Man verdampft im Wasserbade zur Trockene, befeuchtet den Eindampfrückstand mit konzentrierter Salpetersäure, fügt heißes Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat sucht man die Metalle, nach Auffällung des Bleis mittels H_2S oder H_2SO_4 , nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Handelt es sich nur um den Nachweis des Kohlenstoffes, so erhitzt man das Gemisch in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom, wobei das entstandene Blei wieder in Bleioxyd verwandelt wird, so daß man nur 10 g PbO zu verwenden braucht. Nach dieser Methode hat R. Schwarz im hiesigen Laboratorium in kohlenstoffhaltigem Ferrosilicoaluminium, einer Verbindung, die weder durch Königswasser noch durch Erhitzen im Sauerstoffstrom verändert wird, den Kohlenstoff durch Auffangen und Wägen des gebildeten CO_2 quantitativ bestimmt.

¹⁾ Vgl. O. Mühlhäuser, Z. f. analyt. Ch. 32, 564 (1893).