



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Kieselsäure

---

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

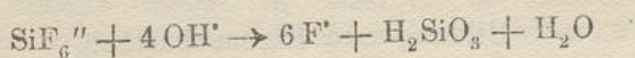
wird diese Reaktion im Platintiegel vorgenommen, so gibt das entweichende Gas die Ätzprobe sowie die Tetrafluoridprobe.

3. Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

4. Bariumchlorid erzeugt eine kristallinische Fällung von  $\text{BaSiF}_6$ . Molare Löslichkeit bei  $17^\circ = 1.0 \cdot 10^{-3}$ .

5. Kaliumchlorid erzeugt aus nicht zu verdünnten Lösungen eine gallertige Fällung von Kieselfluorkalium ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ). 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.

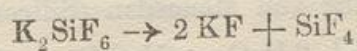
6. Ammoniak zersetzt beim Erwärmen alle löslichen Fluorsilikate unter Abscheidung von gallertiger Kieselsäure:



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 Fluorsilicium zersetzt:

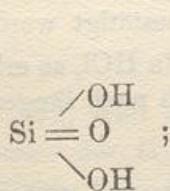


Das entweichende Gas trübt Wasser, der Rückstand gibt alle Reaktionen der Fluorwasserstoffsäure.

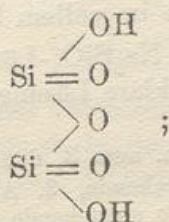
### Gruppe VII.

Feuerbeständige Säuren, die mit Alkalien lösliche Salze bilden.

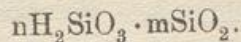
#### Kieselsäure.



Metakieselsäure,



Dikieselsäure,



Polykieselsäure.

Vorkommen. Kieselsäurehydrate finden sich in der Natur als amorphe Stoffe von schwankendem Wassergehalt, so der Wasseroval 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 ( $\text{SiO}_2$ ) kommt hexagonal trapezoeidisch-tetradoeidisch kristallisierend als Quarz (Bergkristall) vor, als Tridymit (Umwandlungspunkt  $875^\circ$ ) rhombisch, durch Zwillingsbildung pseudo-hexagonal und als Christobalit (Umwandlungspunkt  $1470^\circ$ ) kubisch kristallisierend.

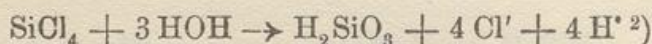
Ferner findet sich amorphe Kieselsäure und das kristallisierte Anhydrid sehr häufig miteinander gemischt als Feuerstein, Achat, Chalcedon, Jaspis usw.

Am häufigsten findet sich die Kieselsäure in zahlreichen Salzen, denen komplexe Kieselsäuren zugrunde liegen<sup>1)</sup>.

### Bildung und Eigenschaften.

Die Kieselsäure kann leicht rein erhalten werden:

a) durch Hydrolyse des Chlorids nach:



b) durch Zersetzen des Methylesters mit Wasser nach Grimaux<sup>3)</sup>:



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 Graham<sup>4)</sup> zuerst untersucht worden. Sehr wertvolle Angaben über dessen Eigenschaften verdanken wir Mylius und Groschuff<sup>5)</sup>. Die Beobachtungen dieser Autoren sind von Willstätter<sup>6)</sup> und auch durch eingehende Versuche von W. Wieland im hiesigen Laboratorium in vollem Umfang bestätigt worden.

Neutralisiert man eine 0.5 m  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Lösung mit 2n HCl, so erhält man zunächst eine vollkommen klare Lösung, die auch nach längerem

<sup>1)</sup> Vgl. J. Jakob, *Helv. Chim. acta* 3, 669 (1920).

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

<sup>3)</sup> *C. r.* 89, 1434 (1884).

<sup>4)</sup> *A.* 121, 36 (1862).

<sup>5)</sup> *B.* 39, 116 (1906).

<sup>6)</sup> *B.* 61, 2280 (1928).

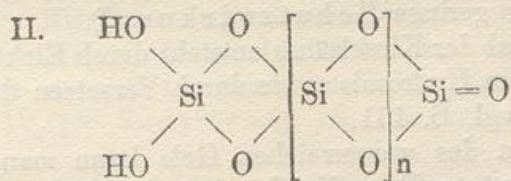
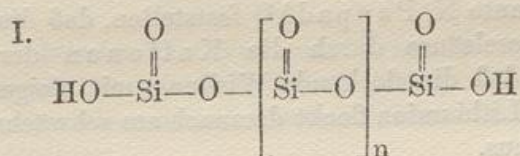


Stehen keine Trübung zeigt. Die Lösung stellt indessen einen metastabilen Zustand des Kieselsäurehydrats dar.

Versetzt man die Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein ( $p_H = 8.5-9$ ), 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 mehr<sup>1)</sup> 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 übersehen.

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

<sup>1)</sup> Zsigmondy und Heyer, Z. f. anorg. Chem. 68, 169 (1910).



Das Hydrosol der Kieselsäure kann durch Dialyse weitgehend gereinigt werden; vgl. Zsigmondy und Heyer<sup>1)</sup>.

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. Pappadà<sup>2)</sup> feststellen, daß die Koagulation von hydrosoler Kieselsäure durch die Kationen der Alkalisalze 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 Schutzwirkung<sup>3)</sup>.

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 Bemmelen<sup>4)</sup> wertvolle Angaben. Es wird dort u. a. gezeigt, daß die Entwässerung und die Wiederwässerung der Gele nur zum Teil umkehrbare Vorgänge sind. Ferner

<sup>1)</sup> L. c.

<sup>2)</sup> Gazzeta chim. Ital. 33, 272 (1903).

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

<sup>4)</sup> 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 Bemmelen<sup>1)</sup> 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 Bemmelen<sup>1)</sup> 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<sup>s</sup>); 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%<sup>2)</sup> 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

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

<sup>2)</sup> 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.

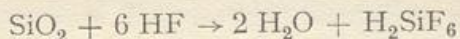
4. Das bei schwacher Rotglut erhaltene Anhydrid ( $\text{SiO}_2$ ) löst sich bei  $\frac{1}{2}$ stündiger Digestion mit 1- oder 5%iger Sodalösung bei Wasserbadtemperatur nicht mehr vollständig, wohl aber nach zweistündigem Kochen.

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 löslich<sup>1)</sup>.

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

Von wässriger Flußsäure werden die Kieselsäuren<sup>2)</sup>, ebenso das Anhydrid, gelöst unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure:



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

Um also die Kieselsäure vollständig mittels Flußsäure zu verflüchtigen, versetzt man sie zunächst mit ein wenig Wasser und höchstens  $\frac{1}{2}$  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 Kieselsäure ist diese Operation zwei- eventuell dreimal zu wiederholen.

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

<sup>2)</sup> 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 einteilen in:

α) durch Säuren zersetzbare und

β) durch Säuren nicht zersetzbare Silikate.

#### A. Wasserlösliche Silikate.

Die Alkalisilikate erhält man durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid oder irgendeines Silikats mit Alkalihydroxyden oder Alkalikarbonaten:



Natriumsilikat wurde von G. Fritschel<sup>1)</sup> und später von K. A. Vesterberg<sup>2)</sup> als rhombisch kristallisierendes Enneahydrat erhalten:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Die Kristalle verwitern leicht an der freien Luft. Die Entwässerungskurve des Enneahydrates zeigt einen Haltepunkt, 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 erhältlich. Selbst in stark alkalischer Lösung würde dasselbe hydrolytisch zu Hydroxyd und Natriummetasilikat ( $\text{SiO}_3''$ ) 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 ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) ist im Gegensatz zum Natriummetasilikat nach Wallace<sup>3)</sup> nicht hygroskopisch.

Aus dem Schmelzfluß erhaltenes Lithiumorthosilikat ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) wurde von P. Niggli<sup>4)</sup> beschrieben.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 34, 135.

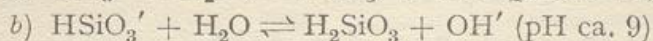
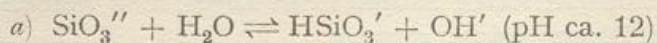
<sup>2)</sup> Z. anorg. Chem. 88, 341 (1914).

<sup>3)</sup> Z. anorg. Chem. 56, 276 u. 58, 98 (1908).

<sup>4)</sup> Z. anorg. Chem. 84, 260 (1914).



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

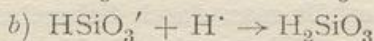
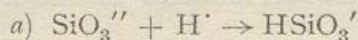


Die Kieselsäure stellt also eine sehr schwache zweiwertige Säure dar.

Die Dissoziationskonstanten der Metakieselsäure wurden von Harman<sup>1)</sup> und von Britton<sup>2)</sup> 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<sup>3)</sup> 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 größtenteils 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.

<sup>1)</sup> Journ. physik. chem. 31, 616.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. 36, 425 (1927).

<sup>3)</sup> Ber. 39, 116 (1906).



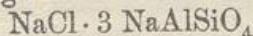
Mit Ammonkarbonat wird die Lösung leicht etwas zu alkalisch, so daß dann die Fällung nicht ganz vollständig wird.

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

**3. Zinkoxydammoniak<sup>1)</sup>.** 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 ( $\text{HgO}$ ), in Ammonchloridlösung suspendiert, fällt Kieselsäure aus alkalischer Lösung. Vgl. F. Seemann<sup>2)</sup>.

**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

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Z. anal. Ch. 44, 343 (1905).



zum Sieden erhitzt. Nach einigem 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  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ ) 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. Schormüller<sup>1)</sup> 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. Hieher 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 stehen<sup>2)</sup>, fügt heißes Wasser hinzu, kocht und filtriert. Auf dem Filter hat man die Kieselsäure, im Filtrate die Metalle als Chloride.

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

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 178, 381 (1929).

<sup>2)</sup> 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.

Hierher 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, rührt 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 Teclubrenner und kühlt dann den noch glühenden Tiegel rasch durch Eintauchen in kaltes destilliertes Wasser ab, wobei sich der Schmelzkuchen meistens leicht von der Tiegelwandung löst und ohne weiteres herausgenommen werden kann; er wird, wie sub  $\alpha$ , S. 438, angegeben, weiter behandelt.

Durch das Schmelzen mit Soda hat man die Kieselsäure des