



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Silikate (Aufschließung der)

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

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.

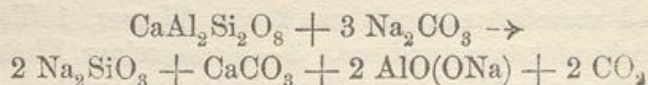
Die komplexen, polymeren Kieselsäuren der Silikate werden durch Alkalikarbonate depolymerisiert.

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

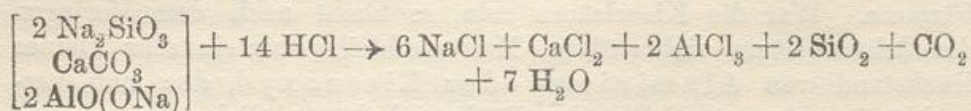
Man mischt die feingepulverte Substanz mit der 4—6fachen Menge kalzinierten Natriumkarbonats oder einem Gemisch von gleichen Teilen Natrium- und Kaliumkarbonat (letztere Mischung schmilzt leichter als Soda allein) im Platintiegel, rührt mit einem Glasstab um und erhitzt sehr sorgfältig über freier Flamme, 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 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 zersetzbares 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 Befechten 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 Flußspat (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 umrührt, 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.

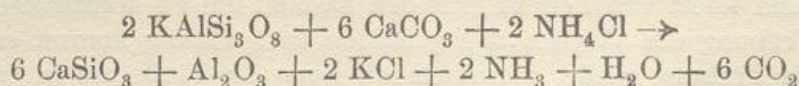
4. Aufschluß mit Ammonchlorid und Calciumkarbonat²⁾.

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

¹⁾ Hiebei 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 Gallerte, 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 (Kiesel-skelett) 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.

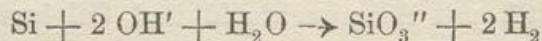
Silicium Si. At.-Gew. = 28.06.

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 kristallinen. 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 leichteren Metalle, des Magnesiums, Calciums usw. werden durch verdünnte Salzsäure unter Bildung von selbst-entzündlichem Siliciumwasserstoff zersetzt: