



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

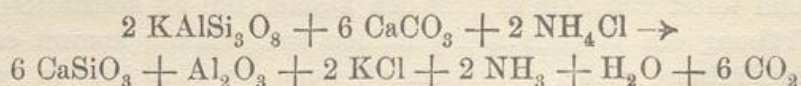
**Leipzig [u.a.], 1948**

Silicium

---

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

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.

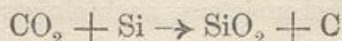
#### Reaktionen auf trockenem Wege.

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.

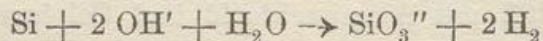
#### Silicium Si. At.-Gew. = 28.06.

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 kohlendioxxydhaltiger Luft wird es unter Abscheidung von Kohlenstoff zu Siliciumdioxxyd oxydiert:



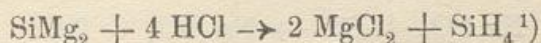
Das kristallisierte Silicium wird von keiner Säure, auch nicht von Flußsäure angegriffen, löst sich aber leicht beim Kochen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge unter Entwicklung von Wasserstoff:



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:





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 Platintiegel verbrennt und dann erst die Prüfung auf Kieselsäure vornimmt.

Andere Silicide, wie das Carborundum ( $\text{SiC}$ ), 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.

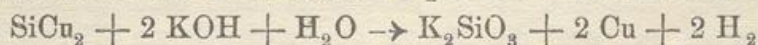
Auch durch Schmelzen des durch Schlämmen erhaltenen feinsten Pulvers und einer Mischung von Natrium-Kaliumkarbonat läßt sich das Siliciumkarbid aufschließen:

<sup>1)</sup> 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:

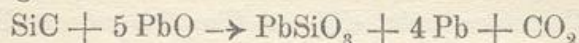


Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser trennt man das Kaliumsilikat vom Kupfer.

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 Ausfällung des Bleis mittels  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse. Handelt es sich nur um den Nachweis des Kohlenstoffes, so erhitzt man das Gemisch in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrome, 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 Sauerstoffstrome verändert wird, den Kohlenstoff durch Auffangen und Wägen des gebildeten  $\text{CO}_2$  quantitativ bestimmt.

<sup>1)</sup> Vgl. O. Mühlhäuser, Z. f. analyt. Ch. 32, 564 (1893).