

24	9. 10. 41	Siehe 6. 10. 41, gealtert.
25	14. 10. 41	Gemäßigte Kaltluft, Kanalgebiet, Nordsee, Schottland, England, föhniges Absinken.
26	15. 10. 41	Maritim gemäßigte Kaltluft aus dem Raum Irland, Süd-England, Belgien.
27	16. 10. 41	Irland, Süd-England, Belgien, gealtert, maritim gemäßigte Kaltluft.
28	17. 10. 41	Maritim gemäßigte Warmluft, föhniges Absinken aus Biskaya mit Luftmassen von Irland, Süd-West-England, Nord-West-Frankreich gemischte, maritim gemäßigte Kaltluft.
29	14. 11. 41	Vom Schwarzmeer über den Balkan herangeführte, kontinental gemäßigte Luft.
30	15. 11. 41	Aus Rußland über den Balkan herangeführte, kontinental gemäßigte Arktikluft.
31	16. 11. 41	Aus Rußland über den Balkan und die Alpen herangeführte kontinental gemäßigte Kaltluftmasse.
32	17. 11. 41	Aus Biskaya, Westfrankreich, herangeführte, maritim gemäßigte Kaltluft.
33	24. 11. 41	Westfrankreich, Biskaya, maritim gemäßigte Tropenluft.
34	9. 12. 41	Luftmasse aus dem Raum Irland, Südengland, Britannien.
35	10. 12. 41	Vor 3 Tagen über den Azoren gelegene, nach Westfrankreich gelangte, maritim gemäßigte Tropenluft.
36	11. 12. 41	Von den Azoren über Westfrankreich gelangte, maritim gemäßigte Tropenluft.

Schnelfällung der Kieselsäure durch spontane Koagulation.

Von

Hans Fuchshuber, Kassel.

Chemisches Laboratorium der Firma Henschel u. Sohn.

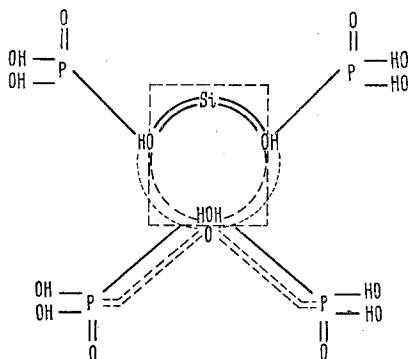
[Eingegangen am 13. Oktober 1942.]

Das Bestreben, die Siliciumbestimmung in Leichtmetall-Legierungen möglichst kurz und einfach zu gestalten, ist bei der vielseitigen Anwendung dieser Werkstoffgruppe wohl verständlich. In der Absicht, dieser Forderung Rechnung zu tragen, wurde ich auf einen ganz neuen Weg der Siliciumumsetzung gebracht, der zu einer erheblichen Vereinfachung des Analysenganges führte und über den ich an dieser Stelle wiederholt berichtet habe¹⁾. An diese Ausführungen möchte ich hier anknüpfen, um daraus die Möglichkeit einer Schnelfällung der Kieselsäure durch spontane

¹⁾ Diese Ztschrift. 116, 421 (1939); 123, 9 (1942).

Koagulation abzuleiten. Bevor ich jedoch auf die maßgeblichen Vorgänge näher eingehe, soll zuerst einiges aus der theoretischen Erklärung des primären Kieselsäureaufbaues vorangestellt werden.

Nimmt man an, daß die bei 210° aus vier Orthophosphorsäuremolekülen austretenden OH-Ionen an das Siliciumatom angelagert werden — eine Folgerung aus dem gleichzeitigen Beginn der Kieselsäuresynthese und der thermischen Dissoziation der Orthophosphorsäure —, so daß hierbei ein Molekül Orthokieselsäure entsteht, so wird ohne weiteres klar, daß diese unbeständige Bindung nicht existenzfähig ist. Sie gibt unter Absättigung der Hauptvalenzen des Siliciums 2 Moleküle Wasser zur Stabilisierung der Unterphosphorsäuregruppen ab, die sich mit diesen beladen und zu gleichen Teilen phosphorige Säure und Orthophosphorsäure bilden. Letztere setzt ihrerseits bei 210° einen OH-Rest in Freiheit. Zwei OH-Gruppen treten zu einem Molekül Wasser zusammen, während



der restliche Sauerstoff zum Aufbau von Pyrophosphorsäure dient. Das Kondensat der OH-Ionen wird von den Nebenvalezen des Siliciums aufgenommen, so daß Metakieselsäure entsteht. Demnach sind bei der primären Kieselsäurebildung drei deutlich abgegrenzte Vorgänge aufgezeichnet, wie aus nebenstehender Konstitutionsformel ersichtlich ist.

Das von den Nebenvalezen des Siliciums gebundene Wasser scheint bei den kolloidchemischen Vorgängen die Hauptrolle zu spielen. Nach seinem Verhalten gegenüber den Ladungen der in Freiheit gesetzten OH-Ionen richtet sich der Dispersitätsgrad der Kieselsäure. So geht beispielsweise bei 210° , also beim Auftreten der Ionenenergie der thermisch dissoziierten Orthophosphorsäure, das Gel in die molekulardisperse Form über. Dieser Zustand ändert sich bei länger anhaltendem Erhitzen auf Temperaturen bis 300° und darüber, und zwar derart, daß die hauptvalenzmäßig abgesättigte Gruppe $O = Si = O$ als Trübung bzw. milchig-weißer Niederschlag je nach der Zeitdauer mehr oder minder stark zur Ausscheidung gelangt, ohne jedoch wie das durch Glühen erhaltene Siliciumdioxid die Fähigkeit zu verlieren, sich auf Zugabe von Wasser in die Metakieselsäure zurückzubilden.

Was geschieht, wenn die so erzeugte Kieselsäure zusammen mit der Nebenkompente Pyrophosphorsäure sich überlassen bleibt? Ich habe das zähe glasige Gemisch unter Luftabschluß wochenlang aufbewahrt, ohne die geringste sichtbare Veränderung wahrgenommen zu haben.

Läßt man es an der Luft stehen, so kommt es je nach deren Feuchtigkeitsgrad zu einer teilweisen Koagulation.

Sehr anschaulich kann man diese Tatsache durch folgenden Versuch zeigen (Abb. 7). Man gibt von dem Produkt der Kieselsäuresynthese gleiche Teile in zwei Reagensgläser, wovon man das eine mit konz. Schwefelsäure, das andere mit Wasser überschichtet. Während im ersten Glas die Berührungsfläche beider Schichten unverändert bleibt, bemerkt man im zweiten nach einiger Zeit eine trübe Zone, die sich nach längerer Einwirkung zu einem Kieselgelpfropf entwickelt, der auf dem unteren dickflüssigen Teil aufsitzt und sich beim Neigen des Glases ablöst. Da er meist stark mit Luftblasen durchsetzt ist, kommt es bisweilen vor, daß er im Wasser hochsteigt. Außerdem verläuft hier die Berührungsebene nicht plan wie bei der Schwefelsäure, sondern zeigt am Rand des Glases eine Krümmung nach abwärts.

Dieser Versuch spricht unmißverständlich die Tatsache aus, daß zur Koagulation der primären Kieselsäure nicht die Zugabe eines Elektrolyten erforderlich ist, sondern Wasser vorhanden sein muß.

Verdünnst man das Produkt der Kieselsäuresynthese sehr stark, so verteilen sich die Moleküle gleichmäßig im Dispersionsmittel. Dank der großen Affinität zu Wasser ist das so erhaltene Sol äußerst beständig. Selbst langdauerndes, unter Vermeidung von Wasserverlust (im Kolben mit Rückflußkühler) durchgeführtes Kochen ändert an dem bestehenden Verhältnis nichts. Ich habe den Versuch wiederholt durchgeführt, ohne eine merkliche

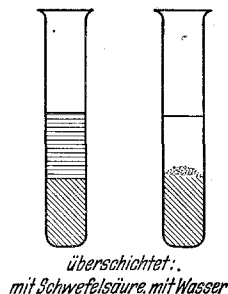


Abb. 7.

Erhöhung der Viscosität beobachtet zu haben. Die im späteren Verlauf auftretende Opaleszenz rührt nach meinem Dafürhalten davon her, daß Flüssigkeitströpfchen während des Kochens auf die überhitzte Kolbenwand auftreffen, eintrocknen und die Bildung geringer SiO_2 -Mengen veranlassen, welche, in die Lösung gespült, jene Trübung hervorrufen.

Nach Mitteilung von F. P. Treadwell¹⁾ konnte N. Pappadà²⁾ feststellen, daß die Koagulation von als Hydrosol vorhandener (aus Alkalisilicat gebildeter) Kieselsäure durch die Kationen der Alkalisalze bewirkt wird. Da aber bei der durch Synthese erzeugten Kieselsäure keine positiven Ionen vorhanden sind, kann nur die von Wolfgang Ostwald³⁾ mit „Koagulation durch Lösungsmittelentziehung“ bezeichnete Art der Flockung in Frage kommen. Es sei aber damit nicht in Abrede gestellt, daß auch hier elektrische Vorgänge sekundär beteiligt sein können.

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 432 (1923). — ²⁾ Gazzetta chim. Ital. **33**, II, 272 (1903). — ³⁾ Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 9. u. 10. Aufl., S. 111 (1927).

Die Koagulation durch Lösungsmittelentziehung besteht in der Verdrängung des Dispersionsmittels. Diese erzielt man bei der Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung bis zur restlosen Beseitigung des Wassers. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen, sind am besten aus den angefügten schematischen Abbildungen ersichtlich. Im ersten Bild (Abb. 8) ist die Kieselsäure molekulardispers in einem indifferenten Medium (Pyrophosphorsäure) dargestellt.

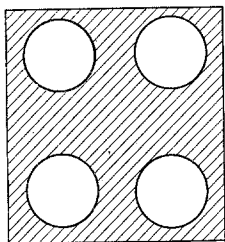


Abb. 8.

Molekulardisperte Kieselsäure in einem indifferenten Medium ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

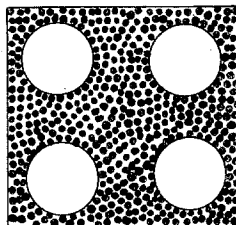


Abb. 9.

Solvatisierte Kieselsäure, von Wassermolekülen umgeben.

Verdünnung mit reichlich Wasser, so kommt es zur Solvatation der Moleküle. Sie sind im Dispersionsmittel gleichmäßig verteilt, ohne daß es zu einer gegenseitigen Störung oder Annäherung kommt (Abb. 9). Wird das Wasser zum Teil entfernt, so rücken natürlich die Kieselsäuremoleküle dichter zusammen. Es kommt zur

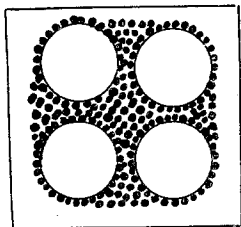


Abb. 10.

Durch Entziehung von Wasser polymerisierte Kieselsäure.

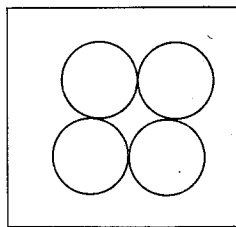


Abb. 11.

In der Einflußsphäre der Kohäsion befindliche Kieselsäuremoleküle.

Polymerisation (Abb. 10). Bei restlosem Entzug des Wassers (optimale Temperatur: 155°) kommen die Kieselsäuremoleküle in den Wirkungsbereich der Kohäsion und gehen als Gel in die feste Form über (Abb. 11).

Außer dieser sukzessiven Fällungsart gelingt es durch chemische Umsetzung, den Kieselsäuremolekülen das Wasser rapid zu entziehen und dadurch in kürzester Zeit die Koagulation herbeizuführen.

E. Salzer und F. Theissig¹⁾ schlagen für diesen Zweck Perchlorsäure vor, die für die Siliciumbestimmung in Stahl und Eisen schon seit längerem zur Anwendung gelangt. Die feinkörnige Beschaffenheit des so

¹⁾ Chem. Ztg. 64, 468 (1940).

erzielten Niederschlages macht sich jedoch bei der Filtration ungünstig bemerkbar, besonders wenn es sich wie bei Silumin um verhältnismäßig große Mengen handelt.

Die Bedingungen liegen indes bei der Kieselsäuresynthese so günstig, daß es gar keiner zusätzlichen Komponente zur Wasserbindung bedarf. Man könnte hier fast, um einen sinnfälligen Vergleich anzuführen, von einer Symbiose anorganischer Naturkräfte sprechen, denn während sich die Kieselsäure, deren charakteristische Eigenart die große Aufnahmefähigkeit für Feuchtigkeit ist, mit Wasser belädt, nimmt es ihr die Pyrophosphorsäure ab, um damit die Orthosäure aufzubauen.

Mit dieser Erkenntnis sind wir in die Lage versetzt, die Kieselsäure spontan von der molekularen in die grobdisperse Form überzuführen. Es ist nur die Wassermenge herauszufinden, die notwendig ist, um die Kieselsäure vollständig zu solvatisieren, ohne durch einen Überschuß der Pyrophosphorsäure die Gelegenheit zu geben, für ihre Zwecke Wasser auf bequemere Weise zu erhalten, als dies durch Dehydratation der solvatisierten Kieselsäuremoleküle möglich ist. Die hierzu erforderliche Menge läßt sich nicht stöchiometrisch errechnen, weil kolloidchemische Vorgänge aus dem Rahmen der üblichen Gesetzmäßigkeit fallen. An Hand zahlreicher Versuche konnte ich feststellen, daß für 0,36 g Kieselsäure (= 0,13 g Si), entsprechend dem Siliciumgehalt von 1 g Silumin, das in 40 ccm eines Gemisches¹⁾ von Salpetersäure-Schwefelsäure-Phosphorsäure [= 20 ccm H_3PO_4 (D 1,7)] gelöst wurde, 23—25 ccm Wasser erforderlich sind, um die Bedingungen für eine spontane Koagulation zu erfüllen.

Der Analysengang ist folgender: Man löst 1 g Siluminspäne in der oben erwähnten Menge des Säuregemisches¹⁾, dampft Wasser und Salpetersäure ab und führt das Silicium bei 210—250° in Kieselsäure über. Nach beendigter Reaktion läßt man auf etwa 100° erkalten. Ganz auf Zimmertemperatur herabzugehen ist nicht empfehlenswert, da sich die zähe Masse in der Kälte schlecht löst, während dies bei der oben angegebenen Temperatur sehr rasch geschieht. Dabei ist das Wasser vorsichtig zuzugeben, damit es durch die starke Erwärmung nicht zum Spritzen kommt. Durch Umschwenken des Becherglases wird der Lösungsvorgang wesentlich begünstigt. Nach Verlauf von 1—2 Min. sieht man die erst klare Lösung plötzlich gerinnen. Beim Schütteln bleibt an der Wand des Gefäßes glasiges Kieselsäuregel haften. War das Produkt der Siliciumumsetzung ganz erkaltet, so dauert es verhältnismäßig lang, bis es sich in dem zugefügten Minimum an Wasser (23—25 ccm) gelöst hat. Meist beginnt dann schon die Koagulation, bevor die Substanz gelöst ist. In diesem Fall erwärmt man den mit einem Deckglas versehenen Becher gelinde. Ein Kochen ist im Hinblick auf vorzeitige Wasserverluste zu

¹⁾ Vgl. H. Fuchshuber, diese Ztschrft. 116, 421 (1939).

vermeiden. Sind beim Umschwenken am Boden des Becherglases keine Schlieren mehr zu sehen, so kocht man kurz auf, versetzt mit konz. Salzsäure, bis sich die Lösung durch das vorhandene Eisen gelb färbt (Fe^{++} geht hierbei in Fe^{+++} über), und kocht dann weitere 10—15 Min., damit die letzten Reste Wasser entfernt werden. Wenn die gelbe Farbe verblaßt ist, ist der optimale Entwässerungspunkt (155°) erreicht. Das Volumen beträgt dann etwa 20—30 *ccm*. Nun verdünnt man mit etwa 300 *ccm* Wasser und kocht auf, um das sagoähnliche Gel in einen flockigen Niederschlag zu verwandeln, der sich nach kurzem Absitzen schnell und mühelos auf einem Schwarzbandfilter sammeln und auswaschen läßt¹⁾. Die Abscheidung ist quantitativ, das Filtrat schon beim erstenmal frei von Kieselsäure. Die dem Niederschlag anhaftenden kleinen Verunreinigungen können bei Betriebsanalysen vernachlässigt werden. Bei genauen Bestimmungen ist der Glührückstand auf die übliche Weise mit etwas verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure abzurauchen, um gegebenenfalls geringe Mengen nicht umgesetzten Siliciums zu erfassen und bei der Ausrechnung zu berücksichtigen.

Auf diese ebenso interessante wie einfache Art der Kieselsäurefällung ist es möglich, bei großer Genauigkeit die Siliciumbestimmung auf einen Bruchteil ihrer früheren Zeitdauer zu verkürzen.

Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen²⁾.

II. As_2S_3 , Bi_2S_3 , HgS .

Von

J. Krustinsons.

[Eingegangen am 10. August 1942.]

ArsenIII-sulfid.

Bekanntlich sind als Trocknungstemperatur für As_2S_3 in der Literatur 105°C angegeben. Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, wurde 1,2161 *g* chemisch reines, wasserfreies ArsenIII-sulfid an der Luft bei verschiedenen Temperaturen erhitzt und durch Wägung die Änderung des Gewichtes festgestellt. In den ersten 24 Stdn. der Erhitzung bei 120 — 130° wurde eine Gewichtszunahme von 0,0006 *g* beobachtet, was durch Oxydation des ArsenIII-sulfids und Bildung von As_2O_3 erklärt werden kann.

In weiteren 24 Stdn. Erhitzung bei höherer Temperatur, und zwar bei etwa 150° , betrug die Erhöhung des Gewichtes insgesamt 0,0026 *g*. Hier

¹⁾ Vgl. H. Fuchshuber, diese Ztschrft. 116, 421 (1939). — ²⁾ Diese Ztschrft. 117, 330 (1939).