

daß das beim Nachweis des Berylliums nach Kramer nadelförmig auskrystallisierende Ammoniumpolymolybdat mit dem Klasonischen Ammoniumtrimolybdat identisch ist, wird durch einen Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle vollauf bestätigt [Abb. 8 (S. 7), 9 und 10 (S. 8)]. Um größere Nadeln des Ammoniumtrimolybdats zu erhalten, wurde allerdings die verdünnte Ammoniumparamolybdatlösung bei Zimmertemperatur statt unter Eiskühlung mit Salzsäure versetzt.

Es ist somit nachgewiesen, daß sich beim Versetzen salpetersaurer Berylliumnitratlösungen mit festem Ammoniummolybdat kein Berylliummolybdat, wie Kramer angenommen hat, sondern nur schwerlösliche Ammoniumpolymolybdate bilden. Das zuerst nadelförmig anfallende Polymolybdat ist das von Klason dargestellte Monoammoniumtrimolybdat. Da alle in Gegenwart von Beryllium ausfallenden Ammoniumpolymolybdate auch bei dessen Abwesenheit in gleicher Weise entstehen, ist der von Kramer vorgeschlagene Mikronachweis des Berylliums mit Ammoniummolybdat unbrauchbar.

Die Kieselsäuresynthese und ihre Anwendung in der analytischen Chemie.

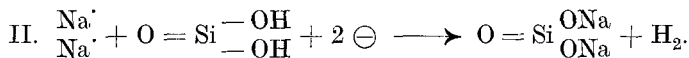
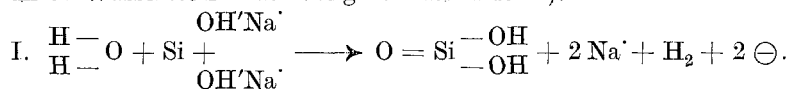
Von

H. Fuchshuber.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma Henschel und Sohn, Kassel.

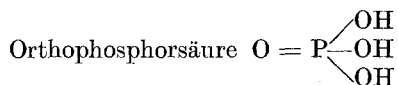
[Eingegangen am 15. September 1941.]

Beim Lösen von elementarem Silicium in Natronlauge bildet sich unter Wasserstoffentwicklung Natriumsilicat¹⁾.



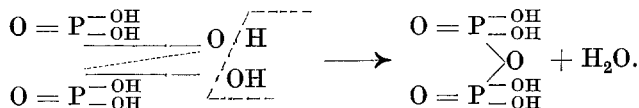
Würde es gelingen, die unter II angegebene Reaktion zu verhindern, so wäre die Möglichkeit eines direkten Kieselsäureaufbaues gegeben. Das gleiche ist natürlich auch der Fall, wenn es gar nicht zur Bildung positiver Ionen kommt, sondern an deren Stelle ein Komplex tritt, welcher auf die gebildete Kieselsäure ohne Einfluß ist.

Beim Suchen nach einer Siliciumbestimmung in Leichtmetall-Legierungen fand ich, daß bei der thermischen Dissoziation der Orthophosphorsäure diese Bedingung in idealer Weise gegeben ist.

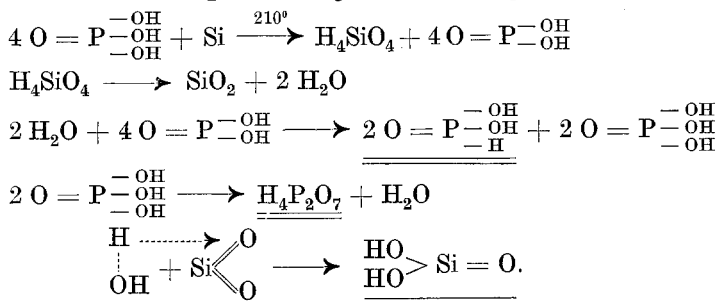


¹⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. 9. Aufl., S. 427 (1918).

ist in wäßriger Lösung in die Ionen H' und H_2PO_4' aufgespalten. In diesem Zustand verhält sie sich wie alle elektrolytisch ionisierten Säuren Silicium gegenüber indifferent. Erhitzt man aber auf 210^0 , so erfolgt eine Aufspaltung in die Bestandteile OH' und H_2PO_3 . Die Hydroxylgruppen zweier Phosphorsäuremoleküle vereinigen sich zu Wasser. Der Rest-Sauerstoff gibt mit den zwei Unterphosphorsäuremolekülen Pyrophosphorsäure:

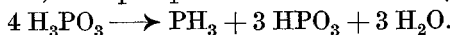


Die Kondensation der OH -Ionen erfolgt demnach nicht intermediär, wie vielfach angenommen wird, sondern erst nach vorheriger Abspaltung. Auf diese Tatsache gründet sich die Kieselsäuresynthese. Obwohl ich schon an dieser Stelle¹⁾ ausführlich über die theoretischen Vorgänge berichtet habe, erscheint es mir doch angebracht, noch einmal darauf einzugehen und das Prinzip durch folgende Gleichungen zu charakterisieren:

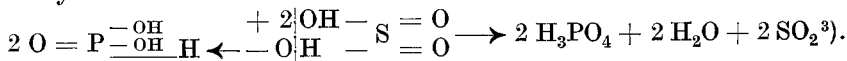


Als Endprodukte entstehen Metakieselsäure, Pyrophosphorsäure und phosphorige Säure.

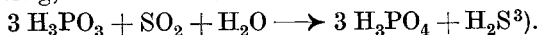
Phosphorige Säure zerfällt bei höherer Temperatur in gasförmigen Phosphorwasserstoff, Metaphosphorsäure und Wasser²⁾:



Die Bildung von Phosphorwasserstoff wird bei Anwesenheit von Schwefelsäure verhindert. In diesem Fall wird die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiert unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd:



Bilden sich, was bisweilen vorkommt, phosphorige und schweflige Säure gleichzeitig, so entsteht Schwefelwasserstoff:



¹⁾ Diese Ztschrift. 116, 421 (1939). — ²⁾ V. v. Richter und H. Klinger, Anorganische Chemie, 13. Aufl., S. 209 (1914). — ³⁾ F. P. Treadwell, a. a. O., S. 370.

Unter gewissen Bedingungen zerfällt die schweflige Säure, besonders in Gegenwart sehr feinkörnigen Siliciums, zu elementarem, kolloidalem Schwefel und Sauerstoff.

Diese sekundären Reaktionen sind als solche auf die Kieselsäuresynthese ohne Einfluß, wenn auch nicht ohne Bedeutung. Maßgebend für den Verlauf des Kontaktaufbaues sind in erster Linie Struktur und Verteilung des in der Legierung vorliegenden Siliciums. Je feiner die Aufteilung ist, um so größer ist die Oberfläche und desto schneller ist die Umsetzung. Sehr schwer lösliche Siliciumkörner lassen vermutlich auf Einkristalle schließen, ein Fall, der meist bei nicht vorbehandelten Silicium-Aluminium-Legierungen zutrifft. Einmaliges Umschmelzen zeigt schon eine durchgreifende Änderung im Bau des Siliciumgefüges und wirkt sich begünstigend auf den Kontaktvorgang aus. Dieser, eine reine Grenzflächenerscheinung, kann natürlich durch oxydierende Mittel wie Brom usw. nicht verbessert werden. Es ist nach meinem Dafürhalten eine Utopie, Prozesse, die sich bei etwa 200—250° abspielen, mit Reagenzien in Verbindung zu bringen, die schon bei 60° flüchtig sind¹⁾. Wenn schon an eine Verbesserung der primären Kieselsäureentstehung gedacht wird, dann so, daß den bisherigen Erkenntnissen Rechnung getragen wird.

Bei Silicium-Aluminium-Legierungen, welche Kupfer enthalten, zeigt sich, daß die Umsetzung schneller und glatter verläuft als bei Reinsilumin. Und zwar bildet sich aus dem metallischen Kupfer durch Anwesenheit von Schwefelsäure Kupfersulfat, das im Verlauf der Kieselsäuresynthese teilweise in Kupfersulfid umgewandelt wird, welches im Zusammenwirken mit Phosphorsäure den katalytischen Vorgang anregt. Davon macht man auch bei der Polymerisation von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen Gebrauch²⁾. Unter gewissen Bedingungen, besonders wenn man Zementkupfer, das seiner Beschaffenheit wegen für den Kontaktvorgang am geeignetsten ist, in die durch kolloidalen Schwefel schon gelbgefärbte Masse einträgt, kann man das Ausflocken des Kupfersulfids deutlich beobachten, welches im Gegensatz zu noch unzersetzttem Silicium an der Oberfläche schwimmt und beim Umschütteln an der Wandung des Becherglases haften bleibt. Durch Zugabe von Ammoniumnitrat wird das Kupfersulfid zu Sulfat oxydiert. Es ist deshalb zweckmäßig, erst nach beendigter Katalyse die Oxydation vorzunehmen, um die Wirksamkeit des Anregers nicht herabzusetzen. Zu große Gaben von Zementkupfer bedingen einen Überschuß an Kupfersulfid, der sich nur schwer oxydieren läßt.

¹⁾ Vgl. E. Salzer und F. Theissig, Chem. Ztg. 64, 468 (1940). —

²⁾ Albert Wassermann, E. P. 524279; durch Chem. Zentrbl. 112, II, 841 (1941).

Die primär aufgebaute Kieselsäure liegt nach dem Verdünnen mit Wasser als Sol mit hydrophilem Charakter vor, und zwar ist die Affinität der Moleküle zum Dispersionsmittel so groß, daß stundenlanges Kochen im Kolben mit Rückflußkühler den Übergang zur grobdispersen Phase ebensowenig herbeizuführen vermag wie die Zugabe von Elektrolyten in Form von Salzen oder Säuren. Nur durch weitgehende Entfernung des Wassers tritt die Kohäsionskraft der Kieselsäuremoleküle in den Vordergrund, so daß es zu einer Gelbildung kommt.

Eine quantitative Gelbildung gelingt nur, wenn das Wasser restlos verdrängt wird. Um dies zu erreichen, muß das verdünnte Sol im offenen Becher bis zu einer Temperatur von 155° eingedampft werden. Die Grenze einer brauchbaren Gelabscheidung fällt zwar nicht genau mit diesem Mittelwert, der aus einer Reihe genau durchgeführter Versuche

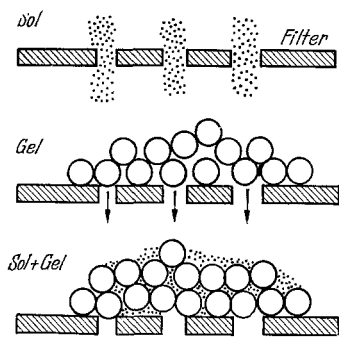


Abb. 11.

erhalten wurde, zusammen, sondern liegt zwischen 140—170°. Größere Abweichungen nach oben oder unten führen zu Fehlern und Schwierigkeiten. So lagert sich das Sol, bedingt durch seine unvollständige Koagulation während des Filterens in den Gelzwischenräumen ab und hebt damit die capillare Saugwirkung mehr oder minder auf. Die Folge davon ist, daß die anfänglich gute Filtration immer langsamer verläuft, bis sie im ungünstigsten Fall ganz zum Stillstand kommt. (Siehe die schematische Darstellung, Abb. 11).

Erhitzt man als Folge zu starken Eindampfens über 200°, so tritt die oben erwähnte thermische Dissoziation der Orthophosphorsäure ein und die ausgeflockte Kieselsäure geht wieder ganz oder teilweise in Lösung. Diese Tatsache beweist, daß die Phasenbildung der Kieselsäure eine Funktion der OH-Ionen ist. Die Lösungstendenz dieser Ionen gegenüber Silicaten kann sich natürlich auch auf die Glasgefäße auswirken und bei Verwendung ungeeigneter Glassorten geringfügige Bestandteile auflösen. Es scheint mir jedoch unzweckmäßig, deshalb Gefäße aus V II A-Stahl vorzuschreiben, wie E. Salzer und F. Theissig¹⁾ in ihrer Schnellmethode angeben. Nach unseren praktischen Erfahrungen leisten Becher aus Jenaer Geräteglas gute Dienste und genügen auch für Analysen, die genaue Werte zu liefern haben. Dies geht aus der Tabelle Seite 13 hervor.

Zwecks Zeitersparnis wurde von Salzer und Theissig¹⁾ der Vorschlag gemacht, die Kieselsäure durch Kochen mit einem wasserentziehenden Reagens, wie Perchlorsäure, auszuflocken. Der so erhaltene

¹⁾ Chem. Ztg. 64, 468 (1940).

Niederschlag zeigt aber eine äußerst feinkörnige Beschaffenheit, so daß sich seine Filtration schwierig und langsam gestaltet, während das durch Eindampfen erzielte Gel grobflockig ausfällt, sich in kurzer Zeit auf einem Schwarzbandfilter sammeln und vom Filtrat leicht befreien läßt. Ein Zeitgewinn ergibt sich durch die Perchlorsäurefällung nicht.

Probe Nr.	Gefunden Si		Abweichung %
	im Jenaer Becherglas %	in einer Platinschale %	
1	12,88	12,80	+ 0,08
2	13,11	13,17	— 0,06
3	12,81	12,92	— 0,11
4	12,86	12,90	— 0,04

Faßt man die Siliciumbestimmung mittels Kontaktwirkung kurz zusammen, so hebt sich aus meiner an dieser Stelle¹⁾ veröffentlichten Vorschrift gegenüber den Verfahren nach J. Otis Handy²⁾ und nach F. Regelsberger³⁾ der Vorteil einer größeren Einfachheit, einer übersichtlicheren Arbeitsweise und bedeutender Zeitersparnis deutlich hervor.

Jodbestimmung mit der Apparatur von Grote-Krekeler⁴⁾ bzw. Wurzschnitt-Zimmermann⁵⁾.

Von

H. Brintzinger und B. Hesse.

[Eingegangen am 27. September 1941.]

In unserem Institut ausgeführte Arbeiten über anorganische sowie organische Jodverbindungen erforderten eine zuverlässige und rasch durchführbare, möglichst auch für Reihenuntersuchungen sich eignende Jodbestimmungsmethode. Wir benutzten hierfür die Apparatur von W. Grote und H. Krekeler, mußten aber beim Studium der Literatur feststellen, daß, außer einer kurzen Bemerkung von B. Wurzschnitt und W. Zimmermann⁶⁾ über die Brauchbarkeit der von ihnen vorgeschlagenen Apparatur auch zur Jodbestimmung in organischen Substanzen, keine Angaben über die Verwendbarkeit des Grote-Krekeler-Apparats für die Bestimmung des Jods in anorganischen oder organischen Verbindungen zu finden sind. Es soll daher im folgenden hierüber kurz berichtet werden.

¹⁾ Diese Ztschrift. **116**, 421 (1939). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrift. **45**, 244 (1906). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrift. **45**, 243 (1906). — ⁴⁾ Angew. Chem. **46**, 106 (1933). — ⁵⁾ Diese Ztschrift. **114**, 321 (1938). Beide Apparaturen werden durch das Glaswerk Schott u. Gen., Jena, hergestellt. — ⁶⁾ a. a. O., S. 333.