Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure III.¹

Von

EDUARD JORDIS.

Die Frage nach der Darstellbarkeit reiner definierter Kieselsäure ist, wie ich schon früher betonte, für die Forschung über Silikate von größter Wichtigkeit, weil man über die Konstitution des Anions in den Silikaten gar keine gesicherten Vorstellungen besitzt. Wird daher aus verschiedenen Silikaten durch Säuren die Kieselsäure entbunden, so gibt es keinerlei Garantie, daß sie auch in den einzelnen Fällen identisch ist. Denn da die Kieselsäure sich zweifellos zu polymerisieren und ferner Pyrosäuren zu bilden vermag, so ist nach aller Analogie zu erwarten, daß sie aus Salzen, in denen solche Zustände vorliegen, auch in entsprechender Form erhalten wird und somit zwei Präparate nicht ohne weiteres wesensgleich sind. Sobald also verwickeltere Verhältnisse gefunden werden, ist nicht nur darauf zu sehen, die Versuchsbedingungen definiert und reproduzierbar zu gestalten, sondern auch eine definierte und reproduzierbare Kieselsäure anzuwenden. Hierzu habe ich schon früher angegeben, nur solche Säure zu benutzen, die aus einer definierten Lösung von Kieselsäure z. B. in Natronlauge im Verhältnis $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 . . . Na : 1 SiO₂ bei genau bestimmter Verdünnung mit einer bestimmten Säure gewonnen worden ist.

Dabei war die Frage zu entscheiden, ob es möglich ist, die verschiedenen Formen der Kieselsäure vollkommen rein zu erhalten. Darauf kann ich nunmehr Antwort geben.

1. Kieselsäuresol.

Reine Kieselsäure im Solzustande darzustellen ist vollkommen ausgeschlossen. Schon meine früheren Arbeiten² in

¹ *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 455—460; **35** (1903), 16—22.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 677—684.

Gemeinschaft mit E. H. KANTER¹ hatten gezeigt, daß der Solzustand an die Gegenwart ganz bestimmter Mindestmengen von Säure oder Alkali gebunden ist, deren Unterschreitung zum Gel führt. Diese Beobachtung ist fernerhin immer wieder bestätigt worden. Ich habe dann nachweisen können,² daß die Gegenwart dieser „Solbildner“ ganz allgemein für den Solzustand charakteristisch ist und ihre Entfernung durch chemische oder physikalische Mittel regelmäßsig ein Gel erzeugt. Es ist also nicht mehr statthaft, von einem Sol schlechthin zu sprechen, vielmehr muß nicht nur die Darstellung quantitativ angegeben, sondern auch vom Sol eine kontrollierte quantitative Analyse mitgeteilt werden. Nur dann sind solche Sole reproduzierbar und nur dann ist man vor den größten Irrtümern geschützt. So hat letzthin Herr WILH. BILTZ³ zahlreiche Hydrosole untersucht, ohne eine einzige quantitative Analyse über die Zusammensetzung dieser Sole ausgeführt zu haben, trotzdem ich schon vor drei Jahren auf die Rolle der Solbildner hingewiesen hatte. Seine nach der physikalischen Seite mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen werden durch diese Unterlassung leider eines großen Teiles ihrer allgemeinen Bedeutung beraubt. Denn seine zahlenmäßigen Festsetzungen haben nur für die zufällige Zusammensetzung seiner Sole Gültigkeit! Jeder andere Forscher, der die Reagentien ein wenig anders mischt oder andere Zeiten hindurch dialysiert, wird, besonders bei den Fällungsversuchen, abweichende Ergebnisse erhalten. Namentlich bei der Bereitung des Kieselsäuresols scheint mir aber ein prinzipieller Irrtum unterlaufen zu sein. Herr BILTZ geht einmal von SiCl_4 aus, das er mit Wasser verseift, einmal von Wasserglas also einem undefinierten Natriumsilikat, das er mit Säure im Überschuß („nach GRAHAM“) versetzt. Beide dialysierten Präparate zeigen bei der Überführung gleiches Verhalten, woraus Herr BILTZ schließt: „Kieselsäurehydrosol ist also unabhängig von der Bereitung negativ geladen.“ Das ist richtig, konnte aber auch gar nicht anders sein! Herrn BILTZ hat scheinbar der Gedanke gelehrt, daß bei der Verseifung von SiCl_4 ein anderer Körper entstehen könnte, als bei der Umsetzung des Silikats $(\text{Na}_2\text{O})_n\text{SiO}_2$. Er hat aber dabei wohl übersehen, daß in beiden Fällen schließlich Kieselsäure in Gegenwart überschüssiger Salzsäure vorliegt und in beiden

¹ *Z. anorg. Chem.* **35** (1908), 16—22.

² *Sitzgsber. d. phys.-medic. Soc. in Erlangen* **36** (1904), 47—107.

³ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37** I., (1904), 1095—1116, bes. 1100.

Fällen also Chlorion den Solbildner darstellt, das dem Kolloid negative Ladung erteilt. Anders wäre es, wenn z. B. zu dem Natriumsilikat, — denn auch hier sollte ein reines definiertes Salz gewählt werden — weniger Salzsäure gegeben würde und somit Kieselsäure in Gegenwart von Alkali vorläge. Dann würde dieses dem Kolloid positive Ladung erteilen und es zur Kathode führen, wie es SPRING¹ bereits beobachtet hat. Eine vollständige quantitative Analyse der beiden Sole hätte die Verhältnisse unmittelbar klar gestellt.

Die Beobachtung selbst ist übrigens sehr wichtig, da sie zeigt, daß hier wohl ein komplexes chlorhaltiges Anion angenommen werden muß. Damit ist ein Unterschied des Kieselsols zum Eiweiß festgestellt! Denn dieses wandert bei Gegenwart von Alkali zur Anode, von Säure zur Kathode. Danach berichtet sich meine frühere Annahme² über das Kieselsol, die ich aus Analogieschluß mir gebildet hatte.

Wenn somit die Darstellung eines reinen Kieselsäuresols unmöglich ist, so kann diese Form doch Untersuchungen zugrunde gelegt werden, wenn sie genau definiert und jedesmal quantitativ untersucht wird. Zur Darstellung des Sols kann man dabei entweder die Dialyse nur bis zum geeigneten Punkte durchführen oder passend (vgl. unten) gereinigtes Gel längere Zeit mit genügend verdünnter — z. B. $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{10000}$ n. — Lauge oder Säure behandeln. Dann werden auch solche Versuche reproduzierbar sein.

2. Feste Kieselsäure.

Die feste, mehr oder weniger entwässerte Kieselsäure ist die **einzige**, welche in der Tat ganz rein und frei von Fremdkörpern erhalten werden kann.

Zu ihrer Darstellung geht man zweckmäßig von eisenfreiem Wasserglas aus, weil sich Eisen aus einem Gel praktisch nicht mehr entfernen läßt. Aus der etwa 8%igen Lösung des Wasserglases fällt man die Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure als Gel aus, reinigt es wie früher³ beschrieben und trocknet zu „gereinigter Kieselsäure“. Aus dieser bereitet man nun das definierte Silikat durch Lösen in der berechneten Menge heißer Alkalilauge. Diese

¹ *Bull. de l'Acad. royal de Belgique* 1899, 183.

² *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 514.

³ 34, 458.

Lösung verdünnt man so, daß sie 5—6 % SiO_2 enthält und gießt in einem Zuge Salzsäure in solcher Menge und Verdünnung hinein, daß nach dem Mischen 3—4 % SiO_2 vorliegen und etwa 10 % mehr als die auf Na äquivalent berechnete Menge Salzsäure. Nach einiger Zeit, besonders beim Stehen an einem warmen Orte, erscheint ein feines Gel, das gut durchgerührt wird. Nach einigen Stunden ist eine Flüssigkeitsschicht entstanden, die man abdekantiert. Das ziemlich flüssige Gel wird in Kolatorien verteilt, gebildet aus Bechergläsern ohne Boden, die mit doppelter Lage Koliertuch zugebunden werden und auf je drei Porzellanisolatoren für elektrische Leitungen über einer Glasplatte stehen, durch welche die Mutterlauge dem Abguß zugeführt wird. Beim Eingießen gehen nur wenige Gelflocken durch die Tücher; über Nacht tropft die Lauge völlig ab und ein Gel mit 5—6 % SiO_2 hinterbleibt. Dies wird am Morgen aus den Kolatorien in große Zylinder gespült, mit Wasser übergossen und tagsüber häufig durchgerührt. Abends kommt es wieder in die Kolatorien. Dieses Auswaschen wird solange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit chlorfrei abtropft. Dann wird dieses nur scheinbar reine Gel in großen Platinschalen auf einem Sand- oder Luftbad unter fleißigem Umstechen entwässert, wobei sich durchscheinende Brocken¹ bilden, die sich bei genügender Trocknung im Mörser leicht zu einem feinen Pulver verreiben lassen, das noch einmal nachgetrocknet wird. Doch darf dies nur im Luftbade geschehen, nicht bei Glühhitze.² Auch dieses Pulver ist noch nicht rein, muß vielmehr in Platinschalen mit Wasser gekocht werden, wobei es Chlor und Alkali abgibt und zum Teil schleimig wird. Man trocknet daher zwischendurch immer wieder im Luftbade und verreibt im Mörser. Das Auskochen wird so oft wiederholt, bis die Filtrate auch beim Einengen frei von Chlor und Natron sind. Sorgt man bei der Bereitung des Gels für die angegebene Verdünnung und den 10 % igen Säureüberschuß, so wird Na früher entfernt als Chlor, andernfalls müßte man mit verdünnter Säure, z. B. mit Essigsäure digerieren. Auf alle Fälle erhält man nach genügendem Auskochen ein Präparat, das frei von Verunreinigungen ist, so daß die Filtrate auch nach dem Einengen bis auf wenige ccm weder Cl-Reaktion noch Na-Flammenfärbung erkennen lassen, sondern nur etwas SiO_2 enthalten.

¹ Vgl. VAN BEMMELN, *Z. anorg. Chem.* 18 (1891), 114—117; 33 (1900), 326.

² VAN BEMMELN, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 122—124.

Nur auf diese Weise und nur in dieser Form erhält man reine Kieselsäure. Da sie beim Kochen oder Digerieren mit Wasser schleimig wird, weil sie, wie VAN BEMMELN nachwies, wieder hydratisiert¹ werden kann, ist es möglich aus ihr auch ein reines Gel zu erhalten, doch habe ich über die praktische Ausführung noch keine genügenden Erfahrungen gesammelt.

3. Kieselsäuregel.

Entgegen meinen früheren² Angaben ist es mir bisher nicht möglich gewesen, ein wirklich reines Kieselsäuregel zu erhalten. Man muß daher für genaue Messungen auch bei Gelen Darstellung und Zusammensetzung quantitativ ermitteln. Meine früheren Beobachtungen waren an sich richtig! Denn in einem, wie eben beschrieben dargestellten und genügend ausgewaschenen Gel lassen sich in der Tat bei gewöhnlicher Temperatur weder Chlor noch Natrium nachweisen, ersteres im Waschwasser, letzteres durch Flammenreaktion an Gel und Filtrat. Dies steht ja auch mit den Anschauungen über Adsorptionsverbindungen im Einklang. Denn danach adsorbiert ein Gel aus einer Lösung Bestandteile entsprechend ihrer Konzentration und gibt an eine geringer konzentrierte Lösung wieder von dem adsorbierten einen Teil ab, bis sich eine bestimmte Verteilung eingestellt hat. Folglich muß an reines Wasser schließlich alles abgegeben werden.

Meine neugebildeten Anschauungen³ über Kolloide ließen aber Zweifel in mir entstehen, ob dem auch wirklich so sei. Ich gab daher solch ein bei Reaktionen in der Kälte rein erscheinendes Gel in einen Kolben, übergoss es mit viel Wasser und kochte es einige Tage, indem ich den Kolben in eine bei ca. 106° C. kochende Chlorcalciumlösung einhängte. Als ich danach das abfiltrierte Wasser prüfte, erhielt ich eine starke Chlor- und Natriumreaktion. Das Gel hatte also in der Tat noch von beiden enthalten, aber in einer Form, die in der Kälte nicht reagierte, wohl aber bei Siedehitze zersetzt wurde. Die Erscheinung prüfte ich an fünf Gelen, von denen drei aus Wasserglas, eins aus konzentrierter Lösung, und je eins aus NaHSiO_3 und Na_2SiO_3 dargestellt wurden. Bei einem wurde die Reaktion noch eben al-

¹ l. c. 98—125; 13 (1897), 260—262.

² 34, 459.

³ Vergl. Anm. 2, S. 201 u. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 509—518.

kalisch belassen, beim zweiten gerade neutral eingestellt, bei den andern zunehmend saurer. Qualitativ war die Erscheinung stets die gleiche: Reaktionslosigkeit in der Kälte, erneute Reaktion beim Sieden, und in allen Fällen Auftreten von Chlor und Natrium. Ich setzte nun die Kochungen mit erneuten Mengen Wasser fort in der Hoffnung, so endlich reines Gel zu erhalten. Indessen mit den Verunreinigungen löste sich auch die Kieselsäure auf, z. T. in merkwürdigen Schwankungen, und erst, wenn über 90—95% verschwunden waren, hörten die Reaktionen auf. Dies kann aber eben-
sogut an den geringen übriggebliebenen Mengen liegen! Jedenfalls ist es keine Darstellungsmethode, wenn man aus 1 kg Material am Schluß ein paar g überbehält. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß etwa 1 kg des in geschilderter Weise erhaltenen Gels mit 4 l Wasser in einen großen Rundkolben aus Jenenserglas gegeben und im Chlorcalciumbade verschieden lange (1 Tag bis 3 Wochen) gekocht wurden. Dann wurde durch ein ausgewaschenes Filter filtriert in der Art, daß durch kräftiges Umschütteln der Flüssigkeit sogleich Gel auf das Filter gebracht wurde und das Papier bedeckte. Die Filtration erfolgt so durch eine Gelschicht hindurch und event. Trübungen sind nicht dadurch verursacht, daß Teilchen durch die Poren des Filters hindurchgehen. Denn gießt man das Filtrat nochmals auf, so läuft es in gleicher Form durch, wie vorher. Die Dauer der Filtration, bei welcher der Trichter mit einer Glasschale bedeckt war, ist verschieden, auch beim selben Präparat; gewöhnlich genügt ein Tag, um alles aufzuarbeiten, zuweilen dauert die Filtration aber auch 3—4 Tage; in solchen Fällen opalisiert die Flüssigkeit gewöhnlich stärker als sonst. Nachdem alles aufgegossen ist, bleibt der Trichter über Nacht zum Abtropfen stehen. Am anderen Morgen wird mit einem Spatel die oberste Schicht des zerklüfteten Gels $\frac{1}{2}$ cm tief entfernt, weil sie schon z. T. ausgetrocknet sein könnte, und von dem so bloßgelegten Teil eine Probe zur Analyse entnommen. Das Gel enthält immer im Durchschnitt $6\% \text{ SiO}_2 \pm 1\%$, was bemerkenswert ist, da ja die Versuchsanordnung an sich keine Konstanz verbürgt.

Das Gel wird nun wieder in den Kolben gegeben und von neuem gekocht. Dabei wird das Filter nur leicht abgespült, um Filterfasern nach Möglichkeit fern zu halten.

Vom Filtrat werden 500—1000 ccm je nach der Konzentration in einer Platinschale eingedampft und geglüht = Rückstand. Dieser wird nach der Wägung mit Wasser aufgenommen und auf Cl, Na

usw. geprüft. Ein anderer Teil des Filtrats, bis zu 2 l, wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt, um qualitativ oder quantitativ auf Chlor zu prüfen. Die Anfangslaugen werden quantitativ untersucht.

Nachstehend gebe ich die Ergebnisse, die ich an zwei Gelen, *A* und *B*, in Jenenser Kolben erhielt. Die anderen, in gewöhnlichen Kolben gekocht, stellten nur Handversuche vor. *A* war aus konzentrierter Wasserglaslösung mit Salzsäure gefällt und von Herrn K. SEIDEL, dem ich auch hier für seine Bemühung danke, durch mehrere Wochen mit Salzsäure, später Wasser bis zur Reaktionslosigkeit (Fe, Cl, Na) ausgewaschen worden. Die letzten Waschwässer hatten nur noch eine ganz schwache Chlorreaktion gezeigt. *B* hatte ich aus einer 5% NaHSiO₃-Lösung, bereitet aus „gereinigter Kieselsäure“, mit viel überschüssiger Salzsäure abgeschieden, koliert, und dann noch zweimal in 5 l Wasser suspendiert und koliert. Damit war die Mutterlauge und mit dieser NaCl und HCl im wesentlichen entfernt; die noch vorhandenen Mengen mußten adsorbiert sein. Das Gel reagierte stark sauer. In diesem Zustand begannen die Laugungen, bei denen also ein sehr reines Gel mit einem noch unreinen — im Zustand maximaler Adsorption — verglichen wurde.

(S. Tabelle, S. 207.)

Wie die Tabellen erkennen lassen, nimmt in beiden Fällen die Menge des Rückstandes keineswegs gleichmäßig ab, sondern steigt zwischendurch plötzlich an, um dann wieder langsam abzunehmen. In solchen Fällen wird gleichzeitig die Opaleszenz, zuweilen außerordentlich, stärker. Bei *A* z. B. war die Flüssigkeit No. 2 im auffallenden Licht direkt milchweiß, wie verdünnte Milch. Auch die Filtration wird in solchen Fällen mangelhaft und dauert viel länger.

Bei diesen Laugungen nehmen Cl und Na nicht gleich schnell ab, eines von beiden verschwindet früher und meist sogar relativ früh, während das andere dann hartnäckig bestehen bleibt und erst verschwunden ist, wenn sich auch schon fast alles Gel gelöst hat. Bei *A* ist Cl bald erschöpft gewesen, aber die Na-Flammenreaktion nimmt kaum ab. Beim anderen Gel ist es diese, die zuerst verschwindet, während die Chlorreaktion noch erhalten wird. Wovon die Erscheinung abhängt, kann noch nicht gesagt werden. Merkwürdig ist aber der Natriumgehalt bei *A*, weil dieses anfangs, um organische Substanz und Eisen zu entfernen, mit Schwefelsäure und

Tabelle.

Nr.	Filtrat von Digestion		Abdampfrückstand von 1 l		Gel.	Bemerkungen
	Aussehen	Reaktion	g •	Reaktion	% SiO ₂	
Präparat A.						
1	opalisiert	deutlich AgCl	0.8120	Na-Flamme stark	AgCl viel	4 Tage digeriert
2	stark milchig	schwach (1 l) AgCl	2.3310	"	mäßig	6 Tage digeriert
3	weniger milchig	unwägbare (2 l) AgCl	1.3536	"	unwägbare	5 Tage digeriert
4	"	kein (1 l) AgCl	1.0890	"	"	16. T. d., v. nun an weiße Bröckchen von erdiger Beschaffenheit im Gel
5	opalisiert	Na-Flamme, kein AgCl	0.6464	"	"	5 Tage digeriert
5a	nach 6 Monaten	kein AgCl	0.3800	"	"	feiner Bodensatz in der Flasche
6	opalisiert	"	0.2160	"	"	2 Tage digeriert
7	"	"	0.7490	"	kein	6.7
8	"	Na-Flamme schwach.	0.5075	deutlich	"	1 Tag digeriert
9	"	" daneben K-Flamme	0.3468	"	"	1 " filtriert gut
10	"	" " sehr schwach.	0.4328	"	"	1 " " "
Präparat B.						
1	klar	stark sauer 3.375 g Cl	0.6232 dav. 0.2924 SiO ₂	stark	reichlich	5 Tage digeriert
2	"	do. 0.5008 g Cl. Filter- rand gelb von FeCl ₃	0.3700	"	"	16 Tage digeriert, Filtration dauert 60 Stunden
3	opalisiert sehr schwach	0.0796 g Cl schwach sauer	0.3046	"	viel	10 T. d., filtriert s. schlecht, 4 Tage nötig, weiße Bröckchen im Gel
4	ganz klar lebhaft Inter- ferenzfarben	eben noch sauer, qualitativ Cl	0.5620	"	mäßig	8 T. d., steht dann 6 Monate, dann noch 1 T. d., Filtration 36 ^b
5	klar, n. 36 ^a in Flasche m. Gummistopf. opalisierend	neutral, qualitativ Cl	0.2976	deutlich	"	2 Tage digeriert, Filtration 18 ^b
6	klar.	Na-Flamme schwächer	0.2260	"	"	1 Tag
7	" n. 24 ^b opalis.	" sehr schwach, Cl	0.2600	schwach	deutlich	"
8	" u. so bleibend	" fehlt, Cl deutlich	0.2596	"	"	"
9	"	"	0.3668	sehr "	"	"
10	"	"	0.2732	kaum sichtbar	"	"

Präparat A ist schließlicb körnig und weißlicb; B dagegen klar nur mit einzelnen weisen erdigen Klümpchen darin.

Kaliumpermanganat heifs digeriert, dann lange mit Salzsäure und dann erst mit Wasser behandelt worden war. Ich sehe nicht, wie es möglich wäre diese Erscheinungen mit den üblichen Anschauungen über Ab- und Adsorption in Einklang zu bringen, namentlich auch das plötzliche Anschwellen der Löslichkeiten bei fortschreitender Reinigung. Die von mir aufgestellten, schon erwähnten Gesichtspunkte über Kolloide, welche mich ja auch zu dieser Untersuchung führten, gestatten ohne weiteres die Erscheinung zu „erklären“, d. h. darzustellen. Es ist auch hier der ganz bestimmte geringe Gehalt an Solbildner, der den Solzustand, d. h. das Anschwellen der „Löslichkeit“ im Sinne der Hydrosole bewirkt, während bei gröfserer oder geringerer Menge Ausflockung, d. h. geringere „Löslichkeit“ eintritt.

Die Löslichkeit von *B* ist stets geringer als die von *A*. Ob das mit dem Alkaligehalt bei *A* zusammenhängt, kann ich noch nicht sagen, doch ist es sehr wahrscheinlich.

Den tieferen Ursachen der Erscheinung wird nun in erster Linie nachzuforschen sein durch streng quantitative Durchführung solcher Laugungen. Herr LUDWIG ist unter meiner Leitung damit beschäftigt. Doch gehören diese Untersuchungen leider nicht zu denen, welche in kurzer Zeit zu abschliessenden Resultaten führen. Die geschilderten Tatsachen selbst aber, die experimentell zweifelsfrei festgelegt sind, schienen mir für die Forschung über Kolloide so wichtig, dafs ich sie schon jetzt den Fachgenossen unterbreite. Ich glaube damit zugleich die Berechtigung dargetan zu haben, für meinen schon früher ausgesprochenen Grundsatz, dass nur die Anstellung einer grofsen Reihe von quantitativen Analysen es möglich machen wird, langsam die hier auftretenden, sehr verwickelten Verhältnisse zu klären.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen 30. Januar 1905.