

Es folgt dann aber weiter, dass man nicht, wie ich es früher gethan habe, bei Reactionen, welche mit der Abscheidung eines festen Stoffes verbunden sind, aus der Reactionsordnung auf die Reactionsgleichung schliessen darf. Wir haben in neuerer Zeit in unserem Institut noch mehrere Reactionen, bei denen ein fester Stoff gebildet wird, studirt, sowohl im gasförmigen Zustande wie in Lösung. Das Kohlenmonoxyd zerfällt in Dioxyd und Kohle¹⁾, das in indifferenten Lösungsmitteln erhitzte Dijodacetylen C_2J_2 spaltet sich in Tetrajodäthylen C_2J_4 und Kohle²⁾. Beide Vorgänge verlaufen nach der ersten Ordnung.

Durch van t'Hoff und seine Schüler sind schon früher verschiedene gleichartige Beobachtungen bekannt geworden, z. B. die Spaltung des Phosphor- und des Arsen-Wasserstoffes.

Es scheint demnach die Abscheidung einer festen Substanz stets monomolekular, ohne Rücksicht auf den speciellen Charakter der Reaction, zu verlaufen.

Bei der Ausführung der Untersuchung bin ich durch die HHrn. E. Buck und Dr. Bruncke in dankenswerther Weise unterstützt worden, ebenso durch die Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz in Bettenhausen bei Cassel, welche mir grössere Mengen von Calciumphosphid freundlichst überliess.

707. Emil Baur: Ueber die Destillation der Kieselflussssäure.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

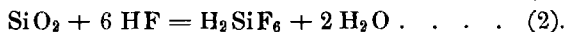
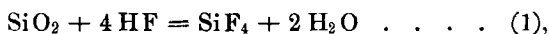
Gelegentlich von Untersuchungen über das gegenseitige Verhalten von Kieselsäure und Flussssäure ergab sich die Nöthigung, Einsicht in die Zusammensetzung des Dampfes zu nehmen, den wässrige Kieselflussssäure verschiedener Concentration entsendet. Es scheint darüber keine Untersuchung vorzuliegen, obwohl das Verhalten der wässrigen Kieselflussssäure beim Verdampfen nicht ganz ohne praktische Bedeutung ist, da dasselbe, wie sich zeigen wird, die ätzende Wirkung der Kieselflussssäure auf Glas bestimmt. Man weiss nur, dass die Kiesel-

¹⁾ R. Schenk und F. Zimmermann, diese Berichte 36, 1231 [1903]. Vergl. ferner hierzu Luiti und Wolff: Koninkliche Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1902, 417; 1903, 66. Zeitschr. für physikal. Chem. 45, 199 [1903].

²⁾ Die Untersuchung über diesen Gegenstand ist von Hrn. Cand. J. Litzendorff ausgeführt worden, sie wird demnächst als Dissertation erscheinen.

flusssäure beim Verdampfen in Platingefässen keinen Rückstand hinterlässt. Ausserdem erwähnt Stolba¹⁾, wie ich nachträglich erst entdeckte, dass beim Versuch, die Kieselflusssäure in Platingefässen zu concentriren, eine Säure hinterbleibt, welche Kieselsäure auflöst, also freie Flusssäure enthält. Es ist in der That, wie mir Vorversuche alsbald zeigten, im Dampf concentrirter Kieselflusssäure mehr Fluorsilicium enthalten, als dem Verhältniss $\text{HF} : \text{SiF}_4 = 2 : 1$ entspricht. Um daher beim Destilliren der Kieselflusssäure stets definirte Verhältnisse zu haben, ist es nöthig, die Kieselflusssäure über Kieselsäure zu destilliren.

Man erkennt unmittelbar, dass bei fortschreitender Verdünnung der wässrigen Kieselflusssäure die Zusammensetzung ihres Dampfes sich dem Verhältniss $\text{HF} : \text{SiF}_4 = 2 : 1$ nähern muss und eventuell auch darüber hinauswachsen kann. Denn der Dampfraum einer wässrigen Kieselflusssäure enthält im allgemeinen die folgenden Molekül-gattungen: H_2O , HF , SiF_4 und H_2SiF_6 . Und wenn neben der wässrigen Lösung noch Kieselsäure als Bodenkörper vorhanden ist, so stellt die Zusammensetzung des Gases (wegen des Satzes von der Vertretbarkeit coëxistirender Phasen) ein Gleichgewicht dar zwischen den an den folgenden Reactionen beteiligten Stoffen:



Nun ist klar, dass auf eine Vermehrung der Concentration des Wasserdampfes, welche einer Verdünnung der wässrigen Lösung entspricht, eine Verschiebung beider Gleichgewichte nach der Seite der links vom Gleichheitszeichen stehenden Stoffe folgen wird. Also nimmt das relative Verhältniss $\text{HF} : \text{SiF}_4$ beim Verdünnen zu. Die Versuche haben dies auch bestätigt. Um das Ergebniss vorwegzunehmen, sei gleich hinzugefügt, dass Kieselflusssäure, welche in 100 Gewichtstheilen Lösung 13.3 Gewichtstheile H_2SiF_6 enthält, bei ihrer Siedetemperatur unter 720 mm Druck einen Dampf entsendet, in welchem 2 Verbindungsgewichte Flusssäure auf 1 Verbindungsgewicht Fluorsilicium enthalten sind. Bei höherer Concentration enthält der Dampf der siedenden Säure mehr Fluorsilicium, bei geringerer Concentration dagegen mehr Flusssäure.

Bevor ich die Versuche beschreibe, sind gewisse Vorfragen zu erledigen.

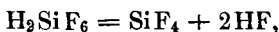
Die Reaction (2) findet nicht nur im Dampf, sondern auch in der Lösung statt, und man kann sich fragen, ob nicht in der Lösung analytisch nachweisbare Mengen freier Flusssäure übrig sind, die mit der

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 90, 196 [1863].

Kieselsäure nicht mehr reagieren, nachdem sich Kieselflussssäure von bestimmter Concentration gebildet hat. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Kieselflussssäure, die ich verwendete, war durch Einleiten von Fluorsilicium in Wasser hergestellt, wobei Berührung mit Glas vermieden war. Das Gasleitungsrohr war mit einer gewachsenen Flasche mit abgesprengtem Boden versehen, welche in ein ebenfalls gewachsenes und zur Hälfte mit Wasser gefülltes Becherglas tauchte. Die Trennung der Kieselflussssäure von der ausgeschiedenen Kieselsäure geschah durch Coliren und zur Aufbewahrung der gewonnenen 30-procentigen Säure dienten Guttaperchaflaschen. In dieser Säure prüfte ich, stets in gewachsenen oder Platin-Gefäßen arbeitend, auf freie Flussssäure durch Titration mit zehntelnormaler Natronlauge einerseits und durch Bestimmung der durch Kaliumchlorid und Alkohol angefüllten Menge Kieselfluorkaliums andererseits, die nach Stolba¹⁾ titrimetrisch bequem bewirkt wird. Wenn keine freie Flussssäure vorhanden ist, so muss man bei der Titration des Kieselfluorkaliums $\frac{2}{3}$ -mal so viel Natron brauchen als bei der unmittelbaren Titration der Säure. In der That findet man es so. Es sind also in der 30-procentigen Säure keine analytisch erweisbaren Mengen freier Flussssäure vorhanden. — Man könnte vermuthen, dass in der concentrirten Säure eine Trübung eintreten möchte durch Ausscheidung von Kieselsäure, wenn dieselbe verdünnt wird. Denn mit zunehmender Verdünnung muss die Reaction (2) sich auch in der Flüssigkeit nach links verschieben. Führt man aber den Versuch aus, so bemerkt man von einer Kieselsäure-Ausscheidung nichts. Dies liegt daran, dass beim Verdünnen die gelöste Kieselflussssäure durch ihre elektrolytische Dissociation:



zum Verschwinden gebracht wird. Wegen des Vertheilungsgleichgewichtes mit der Gasphase folgt daraus übrigens, dass auch dort beim Verringern des Partialdruckes der Kieselflussssäure ein Vorgang eintreten muss, der dieselbe zum Verschwinden bringt. Derselbe besteht im Gasraum in der nichtelektrolytischen Dissociation der Kieselflussssäure



wovon in der nächsten Mittheilung gehandelt werden wird.

Ferner war noch zu erwägen, ob eine concentrirte Kieselflussssäurelösung, welche mit Kieselsäure zum Sieden erhitzt wird, die Zusammensetzung $\text{HF} : \text{SiF}_4 = 2 : 1$ behält, oder ob vielleicht ein Vorgang wie:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 89, 129 [1863].

in merklichem Betrage stattfindet, ein Vorgang also, der die Lösung reicher an Fluorsilicium macht, als der Zusammensetzung der gewöhnlichen bekannten Kieselflussäure entspricht. Diese Vermuthung war sachgemäss, nachdem sich, wie wir sehen werden, der Dampf concentrirter (etwa 30-procentiger) Kieselflussäure bedeutend reicher an Fluorsilicium erweist als an Fluorwasserstoff. Die Prüfung dieser Vermuthung ist einfach. Man siedet 30-procentige Kieselflussäure einige Zeit mit Kieselsäure und filtrirt kochend im geheizten Trichter. Wenn sich beim Erkalten Kieselsäure ausscheidet, so waren die fraglichen Verhältnisse eingetreten. Der Versuch lehrt indessen das Gegentheil. Auch nach mehrtägigem Stehen der in der Hitze mit Kieselsäure behandelten Säure scheidet sich nichts aus. Selbstverständlich arbeitet man immer in Platingefässen. Es hat also eine hochconcentrirte Kieselflussäure auch siedend und in Gegenwart von Kieselsäure merklich die Zusammensetzung H_2SiF_6 . — Man darf aber mit einiger Sicherheit behaupten, dass bei noch wesentlich concentrirterer als 30-procentiger Säure allmählich ein merklicher Ueberschuss an Fluorsilicium über das Verhältniss $HF:SiF_4 = 2:1$ bei Gegenwart von Kieselsäure in der Lösung sich doch wird entwickeln müssen.

Nach diesen Vorbereitungen nahm ich die Destillation der Kieselflussäure so vor, dass die zu destillirende reine Säure von bekanntem Gehalt zusammen mit reiner pulveriger Kieselsäure in eine Platinretorte gefüllt wurde, deren Hals mit einer U-förmigen, mit Wasser beschickten Vorlage verbunden war. Anfänglich benutzte ich dazu ein weites Bleirohr, später für die concentrirteren Säuren, in deren Destillaten sich Kieselsäure ausscheidet, Glasröhren, und für die verdünnten Säuren eine Platinflasche. In diesem Fall musste dann der Retortenhals mit einem Platinrohr verbunden werden, das bis auf den Boden der zum Theil mit Wasser gefüllten Platinflasche hinabreichte. Die Platinretorte mit Inhalt wurde vor und nach der Destillation gewogen, woraus sich die Gesammtmenge des Destillates ergab. Im Destillat wurde die ausgeschiedene Kieselsäure gewogen und die Kieselflussäure titirt, oder, wenn im Destillat keine Kieselsäure vorhanden war, wurde ein Theil desselben unmittelbar titirt, während in einem anderen Theil die Kieselflussäure durch Ausfällen als Kieselfluorkalium bestimmt wurde. Die Differenz ergab dann die vorhandene Menge Flussäure. Die Summe der im Destillat gefundenen Säuren von der Gesammtmenge des Destillates abgezogen, ergab die im Dampf vorhandene Menge Wasser. Tropfen und eventuell Kieselsäureflocken, die im abnehmbaren Helm und Hals der Retorte sich fanden, wurden mit dem Destillat vereinigt. Nach Unterbrechung der Destillation wurde die Retorte sofort in kaltes Wasser getaucht,

um die Verdampfung möglichst rasch anzuhalten. Da dies nicht momentan möglich ist, so habe ich an der, wie oben dargelegt, gefundenen verdampften Wassermenge 0.3 g in Abzug gebracht, welche Correctur ich aus dem Dampfraum, der Geschwindigkeit, mit der das Sieden geleitet wurde und der Zeit zwischen der Unterbrechung der Destillation und dem Eintauchen in kaltes Wasser abschätzte. Der Rückstand in der Retorte wurde filtrirt und der Gehalt an Kieselflussssäure bestimmt. Die für die Dampfzusammensetzung erhaltenen Zahlen wurden auf die mittlere Zusammensetzung der destillirenden Säure bezogen. — Nach diesen Angaben wird man die folgende Tabelle 1 verstehen.

Tabelle 1.

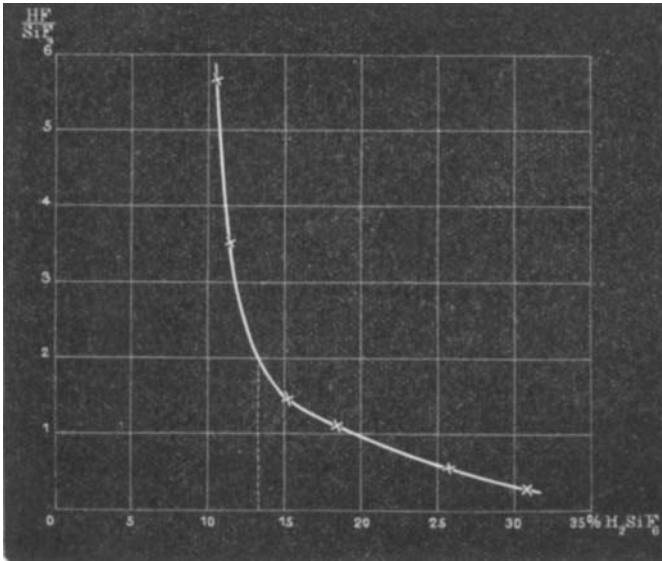
Versuch Nr.	Gehalt der Säure		mittlere Zusammen- setzung der Säure	Gesammtenge des Destillates (uncorr.)	im Destillat enthalten			Dampfzusammen- setzung g			$\frac{\text{HF}}{\text{Si F}_4}$ (Mole)
	vor der Destillation	nach der Destillation			HF	H_2SiF_6	Si O_2	H_2O (corr.)	HF	Si F_4	
	Gew.- Proc.	Gew.- Proc.									
1	30.2	31.4	30.8	16.3	—	4.25	0.6956	11.2	0.255	4.587	0.29
2	23.6	27.9	25.75	20.75	—	2.21	0.2930	18.13	0.224	2.092	0.56
3	16.26	20.55	18.4	16.3	—	0.393	0.0285	15.6	0.071	0.333	1.11
6	14.0	16.36	15.18	13.9	—	0.1485	0.0064	13.4	0.033	0.118	1.46
5	11.1	11.65	11.37	7.45	0.0081	0.0393	—	7.11	0.019	0.028	3.49
4	10.01	11.1	10.55	9.15	0.0085	0.0168	—	8.82	0.013	0.012	5.65

Den Zusammenhang der dritten und letzten Spalte der Tabelle veranschaulicht die Curve, Fig. 1. Der Gehalt der wässrigen Kieselflussssäure ist an der Abscisse aufgetragen und das molare Verhältniss von Flusssäure zu Fluorsilicium im Dampf der siedenden Säure an der Ordinate. Man erkennt, dass eine Säure mit 13.3 pCt. H_2SiF_6 einen Dampf entsendet, dessen summarische Zusammensetzung, abgesehen vom Wasser, gerade durch das Formelgewicht H_2SiF_6 dargestellt wird. Die Bedeutung dieses Punktes besteht darin, dass concentrirtere Säuren beim Verdampfen Kieselsäure auflösen, während verdünntere dabei Kieselsäure abscheiden.

Die letztere Erscheinung kann man deutlich bemerken, wenn man 5- bis 10-procentige Säure einige Zeit in Platingefässen kocht. Zwar sieht die Säure unmittelbar nach Unterbrechung des Erhitzens

zunächst noch klar aus. Am Tage darauf wird jedoch eine deutliche Trübung sichtbar, die sich später noch vermehrt und schliesslich zu Boden setzt. Sie besteht aus Kieselsäure. Es scheint darnach, dass die Kieselsäure in der Lösung zunächst in colloider Form auftritt.

Fig. 1.



Nach dem beschriebenen Verhalten erkennt man jetzt leicht, in welcher Weise die Kieselflussäure beim Verdampfen ihre ätzenden Wirkungen auf Glas bethätigt. — Die Siedepunkte der wässrigen Kieselflussäure erheben sich nicht weit über 100° . Die Säure mit 30.2 pCt. siedet bei 108.5° unter 720 mm Druck.

Aus den Zahlen der Tabelle kann man die Gleichgewichtskonstante der Reaction (1), berechnen. Für die Versuche 3—6 kommt die Zahl auch leidlich constant heraus. Für die Versuche 1 und 2 versagt die Rechnung, weil bei grösserer Concentration des Fluorwasserstoffes und Fluorsiliciums noch in beträchtlicher Menge undissociirter Kieselfluorwasserstoff vorhanden ist.