

ROMAN FRYDRYCH

Zur Molybdatreaktion definierter Kieselsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin

(Eingegangen am 31. Juli 1963)

Lösungen definierter Kieselsäuren (H_4SiO_4 , $H_6Si_2O_7$, $H_6Si_3O_9$) in organischen Lösungsmitteln werden mit wäßriger, angesauerter Molybdatlösung zu Silicomolybdänsäure umgesetzt. Nur monomeres $Si(OH)_4$ bildet den Silicomolybdatkomplex, höhere Kieselsäuren reagieren erst nach Hydrolyse zu $Si(OH)_4$. Auf Grund der dafür erforderlichen Reaktionszeiten läßt sich Mono- neben Dikieselsäure mit einer nach Acidifizierung, Konzentration und Temperatur standardisierten Methode bestimmen.

Einige Mono- und niedrigkondensierte Silikate lösen sich in wasserfreiem, chlorwasserstoffhaltigem Methanol, Äthanol oder Dimethylformamid unter Bildung der entsprechenden Metallchloride und der den Silikaten zugrundeliegenden Kieselsäuren¹⁻³⁾. Aus Monosilikaten (z. B. Ca_2SiO_4) entsteht danach Monokieselsäure H_4SiO_4 , aus definierten Disilikaten (z. B. $Na_2Ca_2Si_2O_7$) Dikieselsäure $H_6Si_2O_7$ und aus Pseudowollastonit ($Ca_3Si_3O_9$) Trimetakieselsäure $H_6Si_3O_9$. Hydrolyse der Di- oder Trimetakieselsäure ist in absoluten Lösungsmitteln nicht möglich. Eine Spaltung der Dikieselsäure oder eine Ringsprengung der Trimetakieselsäure wäre in Alkoholen nur unter Bildung partiell veresterter Kieselsäuren denkbar, in Dimethylformamid fehlt selbst diese Möglichkeit. Dagegen kondensieren die freien Kieselsäuren in diesen Lösungsmitteln je nach Temperatur, Konzentration und Gehalt an überschüssigem Chlorwasserstoff verschieden schnell^{2, 3)}.

Verfahren zur direkten quantitativen Bestimmung definierter Kieselsäuren in Gemischen von Kieselsäurepolykondensaten sind bisher nicht bekannt. In wäßriger Lösung wurde das Verhalten freier Kieselsäuren und der Verlauf ihrer Polykondensation schon vielfach untersucht⁴⁻¹³⁾. Die Bestimmung des Kondensationsgrades der dabei entstehenden Polykieselsäuren erfolgte durch Ermittlung des Mol.-Gewichtes mit Hilfe der Kryoskopie, Diffusion, Ultrazentrifuge oder Lichtstreuung. Diese Methoden liefern Werte, die im Falle der Kieselsäure meist nur das durchschnittliche

1) H. FUNK, Z. Naturforsch. 17b, 199 [1962].

2) H. FUNK, Kolloid-Z. 184, 154 [1962].

3) H. FUNK und R. FRYDRYCH, Naturwissenschaften 49, 419 [1962].

4) R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und K. LOBINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 2462 [1925]; 61, 2280 [1928]; 62, 2027 [1929].

5) H. KRAUT, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1709 [1931].

6) H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER, Z. anorg. allg. Chem. 196, 44 [1931].

7) G. JANDER und W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. allg. Chem. 201, 361 [1931].

8) E. WEITZ, H. FRANCKE und M. SCHUCHARD, Chemiker-Ztg. 74, 256 [1950].

9) G. B. ALEXANDER, J. Amer. chem. Soc. 75, 2887 [1953]; 75, 5655 [1953]; 76, 2094 [1954].

10) W. STÖBER, Kolloid-Z. 151, 42 [1957]; 147, 131 [1956].

11) R. SCHWARZ und W. D. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 296, 273 [1958].

12) P. DEBYE und R. V. NAUMANN, J. physic. Chem. 65, 10 [1961].

13) A. AUDSLEY und J. AVESTON, J. chem. Soc. [London] 1962, 2320.

Mol.-Gewicht verschieden hoch kondensierter Kieselsäuren angeben. Darüber hinaus erfordern sie z. T. relativ lange Meßzeiten, innerhalb derer, je nach Versuchsbedingungen, Hydrolyse oder Polykondensation der vorhandenen Kieselsäuren möglich ist. Auch das unterschiedliche Verhalten der Kieselsäuren gegenüber Molybdatlösungen wurde bereits untersucht^{8,9)}. Hierbei liegen die Schwierigkeiten in der Herstellung definierter Kieselsäurelösungen, die nur die zu untersuchende Kieselsäure (z. B. Mono- oder Dikieselsäure), aber nicht deren Kondensations- oder Spaltprodukte enthalten dürfen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktion von salzsaurer Molybdatlösung mit Mono-, Di- und Trimetakieselsäure zu Silicomolybdänsäure untersucht. Das Chinolinsalz der Silicomolybdänsäure ist unlöslich und ermöglicht nach H. BENNETT¹⁴⁾ die gravimetrische und maßanalytische Bestimmung von SiO₂ in Silikaten und Si-haltigen Produkten nach deren Aufschluß und Überführung des Si-Anteiles in Monokieselsäure. Nach geeigneter Abwandlung dieses Verfahrens wird die Molybdatreaktion definierter Kieselsäuren untersucht.

1. REAKTION VON MONOKIESELSÄURE MIT MOLYBDÄNSÄURELÖSUNGEN

Die Bildung des Silicomolybdatkomplexes aus Si(OH)₄ und angesäuerter Molybdatlösung erfordert, je nach Versuchsbedingungen, eine gewisse Zeit, im folgenden Komplexbildungszeit *Kt* genannt. *Kt* ist nur dann festgelegt, wenn der verwendeten Molybdatlösung eine ganz bestimmte Menge Salzsäure hinzugefügt wird. In der Molybdatlösung stellt sich je nach dem Gehalt an Salzsäure und der Konzentration an Molybdat ein bestimmtes Kondensationsgleichgewicht zwischen verschiedenen Molybdänsäuren ein. Nicht jede der gebildeten Polymolybdänsäuren ist befähigt, mit Si(OH)₄ zu reagieren¹⁵⁾. Die Bildung des Silicomolybdatkomplexes wird bei der Menge an zugesetzter Salzsäure am raschesten erfolgen, bei der die Konzentration der zur Komplexbildung erforderlichen Molybdänsäure am größten ist.

Bei dem unter A beschriebenen Verfahren findet man nach *Kt* = 20 Sekunden, je nach dem Acidifizierungsgrad (Verhältnis von H⁺-Äquivalenten zu MoO₄²⁻-Äquivalenten) der Na₂MoO₄-Lösung (im Versuchsteil unter I beschrieben), unterschiedliche Mengen an Silicomolybdänsäure, die jeweils als Chinolinsalz ausgefällt und maßanalytisch bestimmt wurde. Benutzt man anstelle der angesäuerten Na₂MoO₄-Lösung I eine Lösung des käuflichen Ammoniummolybdats, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Lösung V), so verhält sich die wäßrige Ammoniummolybdatlösung wie eine salzsaurer Na₂MoO₄-Lösung vom Acidifizierungsgrad 8/7 = 1.14; zur Bildung des im Ammoniummolybdat bereits vorliegenden Paramolybdations Mo₇O₂₄⁶⁺ werden in Na₂MoO₄-Lösungen zusätzlich 8 H⁺ pro 7 MoO₄²⁻ verbraucht:

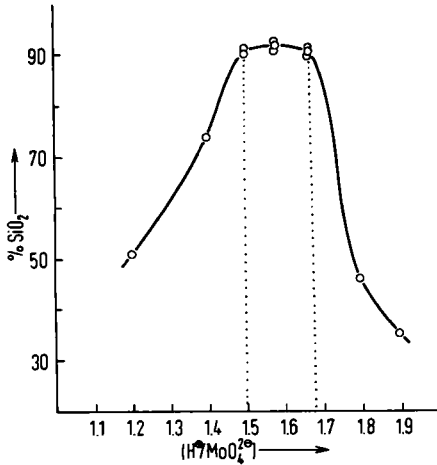


Die nach Verfahren A in 20 Sekunden gebundene Menge an Monokieselsäure (umgerechnet in % SiO₂) ist in Abbild. 1 in Abhängigkeit vom Acidifizierungsgrad der Molybdatlösung dargestellt.

Wie aus Abbild. 1 ersichtlich ist, bildet sich Silicomolybdänsäure im Acidifizierungsbereich 1.50—1.68 am raschesten (nach 20 Sekunden sind 92% der Monokieselsäure gebunden).

¹⁴⁾ Trans. Brit. ceram. Soc. 57, 1 [1958].

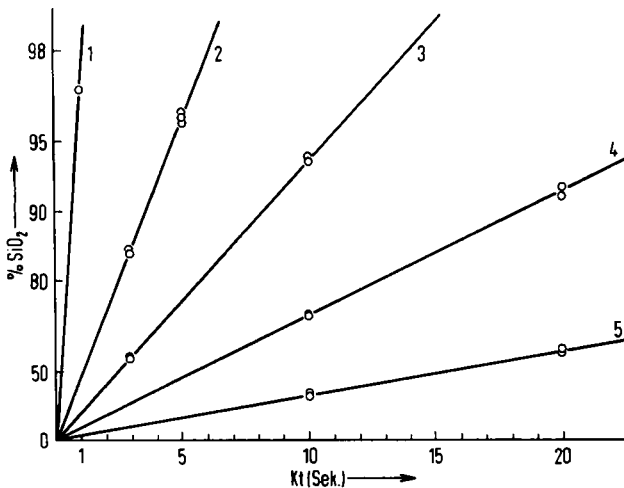
¹⁵⁾ J. D. H. STRICKLAND, J. Amer. chem. Soc. 74, 862 [1952].



Abbild. 1

Abhängigkeit der als Silicomolybdänsäure gebundenen Menge an Monokieselsäure (umgerechnet in % SiO_2) vom Acidifizierungsgrad (H^+/MoO_4^{2-}) der Na_2MoO_4 -Lösung I ($Kt = 20$ Sekunden)

Neben dem Acidifizierungsgrad übt auch die Temperatur der Molybdänsäurelösung einen deutlichen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit des Silicomolybdatkomplexes aus. Erhitzt man die — auch weiterhin zur Bildung der Silicomolybdänsäure verwendete — Ammoniummolybdatlösung vom Acidifizierungsgrad 1.5 (Lösung VI) vor dem Zugießen zu einer frisch hergestellten Monokieselsäurelösung bestimmter

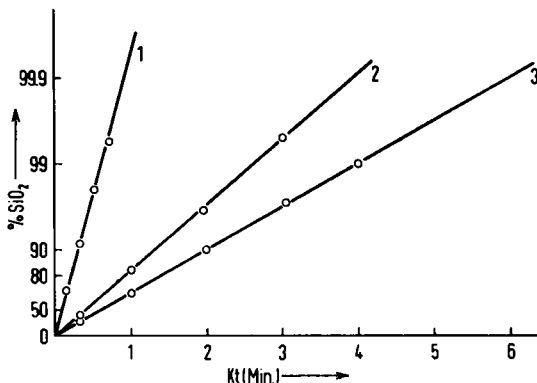


Abbild. 2. Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Silicomolybdänsäure von der Temperatur t der Ammoniummolybdatlösung:
 $t = 80^\circ$ (1), $t = 60^\circ$ (2), $t = 40^\circ$ (3), $t = 20^\circ$ (4), $t = 5^\circ$ (5)

Konzentration (Lösung IV) auf 80° , so sind bereits nach einer Sekunde 97% der Monokieselsäure zu Silicomolybdänsäure umgesetzt. Den Temperatureinfluß auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit veranschaulicht Abbild. 2 (experimentelle Durchführung siehe Verfahren B).

2. REAKTION KONDENSIRTER KIESELSÄUREN MIT MOLYBDÄNSÄURELÖSUNGEN

Auch kondensierte Kieselsäuren lassen sich in Silicomolybdänsäure überführen, nachdem sie zu Monokieselsäure hydrolysiert wurden. Während Monokieselsäure nach einer Minute zu 100% als Silicomolybdänsäure vorliegt (Verfahren B), wird Dikieselsäure wegen der primär erfolgenden Hydrolyse zu Monokieselsäure erst in vier Minuten und Trimetakieselsäure erst in sechs Minuten vollständig in Silicomolybdänsäure übergeführt (Abbild. 3).



Abbild. 3. Molybdatreaktion definierter Kieselsäuren ($t = 20^\circ$):
Monokieselsäure (1), Dikieselsäure (2), Trimetakieselsäure (3)

Wie aus Abbild. 3 ersichtlich ist, reagiert Monokieselsäure in 20 Sekunden zu 92%, Dikieselsäure zu 47% mit der Molybdatlösung VI zu Silicomolybdänsäure. Bei exakt eingehaltenen Versuchsbedingungen sind die Reaktionskurven der Abbild. 3 mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ absolut reproduzierbar. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Mono- und Dikieselsäure mit Molybdänsäurelösung läßt sich in Lösungen, die nur Mono- und Dikieselsäure enthalten, der Monokieselsäuregehalt bestimmen und aus diesem der Anteil der Lösung an Dikieselsäure errechnen. Bezeichnet

G = Gesamtkieselsäuregehalt der Lösung als SiO_2 in mg

M = Monokieselsäuregehalt der Lösung als SiO_2 in mg

D = Dikieselsäuregehalt der Lösung als SiO_2 in mg

S = Mono- und Dikieselsäure der Lösung als SiO_2 in mg,

die nach Verfahren C nach 20 Sekunden als Silicomolybdänsäure vorliegen, dann gilt

$$M + D = G \text{ und } 0,92 M + 0,47 D = S.$$

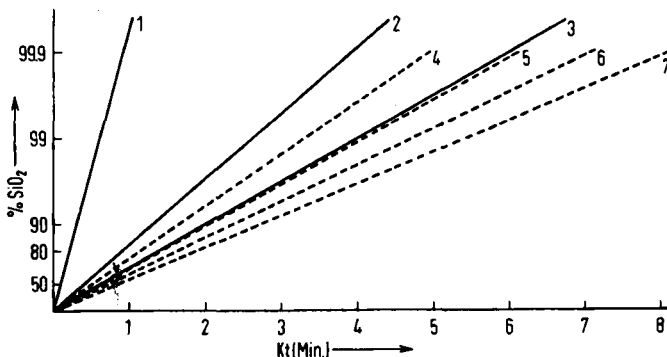
Daraus errechnet sich M zu:

$$M = \frac{S - 0,47 G}{0,45}$$

Analog ist in Gemischen von z. B. Ca_2SiO_4 und $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ oder anderer Mono- und Disilikate, wenn sie in Methanol/Chlorwasserstoff gut löslich sind, der Gehalt an Mono- bzw. Disilikat nach Verfahren C bestimmbar.

3. VERMUTLICHE REAKTION HÖHER KONDENSIRTER KIESELSÄUREN MIT MOLYBDÄNSÄURELÖSUNGEN

Die Molybdatreaktion der kettenförmig gebauten Tri-, Tetra-, Penta- und Hexakieselsäure konnte experimentell nicht untersucht werden, da die entsprechenden Silikate, aus denen man definierte Lösungen dieser Säuren herstellen könnte, bisher nicht bekannt sind. Die in Abbild. 3 dargestellten, experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Mono-, Di- und Trimetakieselsäure zu Silicomolybdänsäure ermöglichen es aber, das Verhalten der nicht zugänglichen Kieselsäuren gegenüber der Molybdatlösung VI abzuschätzen. Im Molekül der Trimetakieselsäure müssen vor der Reaktion mit Molybdänsäure drei Si—O—Si-Bindungen hydrolysiert werden, eine möglicherweise im Kondensationsgleichgewicht von $\text{Si}(\text{OH})_4$ auftretende kettenförmige Triekieselsäure, $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$, erfordert dagegen nur die Spaltung von zwei Si—O—Si-Bindungen. Man darf daher vermuten, daß Triekieselsäure langsamer als Dikieselsäure, aber rascher als Trimetakieselsäure zu Silicomolybdänsäure reagiert, so daß die Reaktionskurve der Triekieselsäure wahrscheinlich zwischen den Kurven von Di- und Trimetakieselsäure liegt. Tetrakieselsäure mit Kettenstruktur muß vor ihrer Reaktion mit Molybdat, wie auch die Trimetakieselsäure, an drei Si—O—Si-Bindungen gespalten werden, so daß sich die Reaktionskurven beider kaum unterscheiden werden. Wie aus Abbild. 3 weiterhin zu ersehen ist, reagiert Monokieselsäure im Laufe einer Minute vollständig mit der Molybdänsäurelösung zu Silicomolybdänsäure, Dikieselsäure, auf Grund der zuvor stattfindenden Hydrolyse einer Si—O—Si-Bindung, erst im Laufe von vier Minuten. Die Tatsache, daß Trimetakieselsäure, bei der drei Si—O—Si-Bindungen gespalten werden müssen, demgegenüber bereits nach sechs Min. vollständig in Silicomolybdänsäure übergeführt ist, läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Hydrolyse kondensierter Kieselsäuren an mehreren Si—O—Si-



Abbild. 4. Molybdatreaktion der Kieselsäuren ($t = 20^\circ$).

Experimentell ermittelt: Monokieselsäure (1), Dikieselsäure (2), Trimetakieselsäure (3)
Vermutlicher Verlauf von: Triekieselsäure (4), Tetrakieselsäure (5), Pentakieselsäure (6),
Hexakieselsäure (7)

Bindungen gleichzeitig erfolgt. Deshalb ist zu erwarten, daß die Reaktionskurven der Penta- und Hexakieselsäure nicht wesentlich von der Reaktionskurve der Trimetakieselsäure abweichen. In Abbild. 4 wurden neben den experimentell ermittelten Reaktionskurven der Mono-, Di- und Trimetakieselsäure auch die daraus abgeschätzten

Kurven der experimentell nicht zugänglichen Tri-, Tetra-, Penta- und Hexakieselsäure eingezeichnet. Diese Kieselsäuren könnten in den zu untersuchenden nichtwässrigen Lösungen von $\text{Si}(\text{OH})_4$ als Kondensationsprodukte enthalten sein, worüber in der nächsten Mitteilung berichtet wird.

Bis zu einem vermuteten Kondensationsgrad von etwa 6 bezeichnen einige Autoren¹⁰⁾ die Kieselsäure als „molybdataktiv“. Molybdataktiv im wirklichen Sinne des Wortes ist aber ausschließlich die Monokieselsäure, weil nur diese den Silicomolybdatkomplex bilden kann. Alle kondensierten Kieselsäuren müssen vor ihrer Reaktion mit der Molybdänsäurelösung zu Monokieselsäure abgebaut werden. Dies trifft für *alle* Polykieselsäuren zu, wie die folgenden Versuche über die hydrolytische Aufspaltung und anschließende Silicomolybdatbildung hochmolekularer Kieselsäuren zeigen:

Eine Aufschlammung von frisch mit Ammoniak aus einer Kieselsäurelösung gefälltem Kieselsäuregel reagiert mit der Molybdatlösung VI bei Raumtemperatur äußerst langsam. Erhitzt man die Aufschlammung mit VI aber 10 Stdn. auf 90°, dann wird das Gel vollständig in den Silicomolybdatkomplex übergeführt. Auch fein gemahlenes Quarzpulver, das aus dreidimensional vernetztem SiO_2 mit der höchstmöglichen Zahl von Si—O—Si-Bindungen besteht, reagiert merklich bei dreistündigem Erhitzen mit der Molybdatlösung VI: eine Aufschlammung von 1.00 g Quarzpulver in 10 ccm Wasser lieferte nach Erhitzen mit VI auf 90° 0.27 mg SiO_2 als Silicomolybdatkomplex. Die „Molybdataktivität“ ist demnach nur insofern vom Kondensationsgrad abhängig, als kondensierte Kieselsäuren offenbar umso langsamer mit Molybdat reagieren, je höher kondensiert sie sind. Die feststellbare Abhängigkeit der erforderlichen Komplexbildungszeit vom Kondensationsgrad, innerhalb der eine Polykieselsäure vollständig in den Silicomolybdatkomplex übergeführt wird, ist sicher durch die längere Zeitspanne zu deuten, die eine hochmolekulare Kieselsäure zur vollständigen Spaltung in Monokieselsäure benötigt. Das bedeutet, daß eine kettenförmige Polykieselsäure sicher schneller hydrolysisierbar ist, als eine höher vernetzte Polykieselsäure mit Raumnetzstruktur.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernde Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. H. FUNK, für die zur Verfügung gestellten Mittel aus dem ERP-Sonderfonds dem SENATOR FÜR WIRTSCHAFT UND KREDIT, Berlin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Silikate

Calciummonosilikat, Ca_2SiO_4 : 2.02 Mol CaCO_3 und 1.00 Mol SiO_2 werden gemischt, mit H_2O zu einem Brei verrührt und nach dem Trocknen bei 105° 2 Stdn. bei 1300° geglüht. Wiederholtes Pulvern, Sieben und erneutes Glühen beschleunigen die Reaktion. Das Ca_2SiO_4 wird abschließend unter CO_2 - und Feuchtigkeitsausschluß gesiebt (Korngröße $< 40 \mu$) und gut verschlossen aufbewahrt.

Dinatrium-dicalciumdisilikat, $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$: 1 Mol Na_2CO_3 , 2 Mol CaCO_3 und 2 Mol SiO_2 werden wie oben behandelt, jedoch darf die Glühtemperatur 1250° nicht überschreiten, da sonst merklich Na_2O verdampft, wodurch teilweise Polysilikate entstehen.

Calciumtrimetasilikat, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (Pseudowollastonit, ist strukturanalog mit $\text{Sr}_3\text{Ge}_3\text{O}_9$, dessen Struktur von W. HILMER¹⁶⁾ röntgenographisch als Strontiumtrigermanat mit ringförmigen Anionen festgestellt wurde): 1 Mol CaCO_3 und 1 Mol SiO_2 werden wie bei der Darstellung von Ca_2SiO_4 beschrieben, behandelt.

¹⁶⁾ Naturwissenschaften 45, 238 [1958].

Erforderliche Lösungen

I: In die Lösung von 9.04 g NaOH in 200 ccm H₂O werden allmählich 16.30 g MoO₃ eingetragen. Wenn alles gelöst ist, wird filtriert und auf 300 ccm aufgefüllt. 30 ccm der Lösung werden mit 10 ccm Salzsäure versetzt. Je nach Konzentration der zugesetzten Säure erreicht die Molybdatlösung einen bestimmten Acidifizierungsgrad (30 ccm der Molybdatlösung enthalten 11.0 mMol MoO₄^{2⊖}. Enthalten die zugesetzten 10 ccm Salzsäure z. B. 16.5 mMol HCl, so hat die Molybdatlösung *I* den Acidifizierungsgrad 1.5, gemäß Mol H[⊕]/Mol MoO₄^{2⊖} = 0.0165/0.0110 = 1.5).

II = 25 ccm 32-proz. Salzsäure (*d* 1.156).

III = 25 ccm folgender Chinolinlösung: 20 ccm Chinolin, 900 ccm H₂O und *II* werden gemischt und auf 1000 ccm aufgefüllt.

IV = Monokieselsäurelösung: 28.7 mg Ca₂SiO₄ werden in einem kleinen Tiegel mit 0.8 ccm absol. Methanol verrührt und mit dem Tiegel in ein 250-ccm-Becherglas übergeführt, das 9 ccm einer frisch bereiteten Lösung von 0.68 g trockenem Chlorwasserstoff in 100 ccm absol. Methanol enthält. Unter Umschwenken löst sich das Silikat in 15–30 Sek. vollständig. Die Lösung enthält 10 mg SiO₂ in Form von Monokieselsäure und ist 0.1 *n* an HCl; beim Stehenlassen kondensiert die Monokieselsäure.

V: 2 g (entsprech. 11 mMol MoO₄^{2⊖}) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O werden in 30 ccm H₂O gelöst und mit Salzsäure auf 40 ccm aufgefüllt. Die Konzentration der Säure richtet sich nach dem gewünschten Acidifizierungsgrad, den die Lösung erreichen soll. Zu beachten ist, daß bereits die wäbr. Ammoniummolybdatlösung einer MoO₄^{2⊖}-Lösung mit dem Acidifizierungsgrad 1.14 entspricht (vgl. S. 152).

VI: 30.0 ccm einer Lösung von 60 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O in 800 ccm H₂O und auf 900 ccm aufgefüllt, werden mit 8.4 ccm 0.5 *n* HCl versetzt und mit H₂O auf 40 ccm aufgefüllt. Diese 40 ccm Ammoniummolybdatlösung entsprechen einer MoO₄^{2⊖}-Lösung vom Acidifizierungsgrad 1.5.

VII = Mischindikator: 0.1 g Kresolrot und 5.3 ccm 0.1 *n* NaOH werden mit H₂O auf 100 ccm aufgefüllt. 0.1 g Thymolblau werden in 20 ccm Äthanol gelöst, mit 2.1 ccm 0.1 *n* NaOH versetzt, mit H₂O auf 100 ccm aufgefüllt und mit der Kresolrotlösung vereinigt.

Verfahren A

Untersuchung der Abhängigkeit der Silicomolybdatbildung vom Acidifizierungsgrad der Molybdatlösung: Die Monokieselsäurelösung *IV* wird unter gleichzeitiger Betätigung einer Stoppuhr mit der Molybdatlösung *I* bekannten Acidifizierungsgrades versetzt, wobei der gelbe Silicomolybdatkomplex entsteht. Nach 20 Sek. wird die Lösung mit *II* versetzt, wodurch die Bildung weiteren Silicomolybdats unterbunden wird, da sich das Kondensationsgleichgewicht der Molybdatlösung sofort verschiebt. Dabei entstehen Ionen, die mit Kieselsäure nicht zu Silicomolybdat reagieren (vgl. 13³). (Versetzt man *I* erst mit *II* und mischt dann mit *IV*, so ist selbst nach einigen Min. kein Silicomolybdat nachweisbar.) 15 Sek. nach Zugabe von *II* wird unter Umschwenken mit *III* versetzt, wobei sich das Silicomolybdat als unlöslicher Chinolin-komplex abscheidet. Lösung und Niederschlag werden auf 15° abgekühlt; man trennt über eine G4-Glasfilternutsche und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser. Dabei kann sich die obere Schicht der klar abgesaugten Lösung schwach trüben, da das Waschwasser eine lokale Verdünnung der Lösung bewirkt und (in stärker saurem Medium lösliche) Chinolinmolybdate ausfallen. Der Filtertiegel wird außen mit Wasser gewaschen, in einem 600-ccm-Becherglas mit Wasser gerade bedeckt, der Niederschlag mit einem Glasstab aufgewirbelt und durch Zugabe von 10 ccm *n* NaOH gelöst. Überschüss. Natronlauge wird mit 0.5 *n* HCl zurücktitriert. Als Indikator dienen 5 Tropfen *VII* (Umschlag von Blau nach Gelb). Aus dem Verbrauch an

Natronlauge zum Lösen des Niederschlages errechnet sich die Menge SiO_2 , die als Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ mit Molybdat in 20 Sek. zu Silicomolybdat reagiert hat. $1 \text{ ccm } n \text{ NaOH} \cong 2.513 \text{ mg SiO}_2^{12}$.

Verfahren B

Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Molybdatreaktion (Abbild. 2): Die Monokieselsäurelösung IV, deren Temperatur 20° beträgt, wird mit Ammoniummolybdatlösung VI versetzt und die gebildete Silicomolybdänsäure nach Verfahren A bestimmt. Variiert werden die Komplexbildungszeit (Zeitspanne vom Vereinigen der Lösungen IV und VI bis zur Zugabe von II) und die Temperatur der Lösung VI.

Molybdatreaktion definierter Kieselsäuren

Alle verwendeten Lösungen haben eine Temperatur von 20° .

1) *Monokieselsäure* (Abbild. 3, Kurve 1): Lösung IV wird mit VI versetzt und die Menge der als Silicomolybdat gebundenen Monokieselsäure, in Abhängigkeit von der Komplexbildungszeit, maßanalytisch nach Verfahren A bestimmt.

2) *Dikieselsäure* (Abbild. 3, Kurve 2): 24.5 mg $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, entspr. 10 mg SiO_2 , werden in *Methanol/Chlorwasserstoff* gelöst (vgl. Darstellung der Lösung IV) und die Abhängigkeit der Silicomolybdatbildung von der Komplexbildungszeit (wie unter 1) bestimmt. Auflösen des Disilikates in wasserfreiem Methanol verhindert vorzeitige Hydrolyse der Dikieselsäure zu Monokieselsäure.

3) *Trimetakieselsäure* (Abbild. 3, Kurve 3): 19.4 mg $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, entspr. 10 mg SiO_2 , lösen sich in 3–5 Min. in 10 ccm *Methanol/Chlorwasserstoff* vollständig. Da innerhalb dieser relativ langen Zeitspanne bereits gelöste Trimetakieselsäure teilweise kondensieren könnte, wird die Trimetakieselsäurelösung vorteilhafter wie folgt hergestellt. Etwa 0.3 g $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ werden in einer Lösung von 70 mg *Chlorwasserstoff* in 25 ccm absol. *Methanol* kräftig geschüttelt und nach 15 Sek. über einer G4-Glasfilternutsche von der gebildeten Kieselsäurelösung abgesaugt. Man versetzt 10 ccm der *Trimetakieselsäurelösung* mit VI und bestimmt die Abhängigkeit der Silicomolybdatbildung von der Komplexbildungszeit (wie unter 1)). Gleichzeitig wird in weiteren 10 ccm der *Trimetakieselsäurelösung* der *Gesamtkieselsäuregehalt* ermittelt, indem man sie mit der auf 80° erhitzten Lösung VI versetzt und 10 Min. stehen läßt. Anschließend wird II zugegeben, nach 15 Sek. mit III gefällt und der Niederschlag wie unter A beschrieben maßanalytisch bestimmt. Aus beiden Ergebnissen läßt sich der prozentuale Anteil an Trimetakieselsäure errechnen, der in der gewählten Komplexbildungszeit mit Molybdat reagiert hat.

Verfahren C

Trennung von Mono- und Dikieselsäure: Liegt ein Gemisch fester, in *Methanol/Chlorwasserstoff* gut löslicher Mono- und Disilikate vor, so wird analog der Herstellung von Lösung IV in *Methanol/Chlorwasserstoff* gelöst. Der Gesamtkieselsäuregehalt G soll ca. 10 mg $\text{SiO}_2/10 \text{ ccm}$ Lösung betragen. 10 ccm der Lösung werden zur Bestimmung von G verwendet (analog Verfahren B, 3), weitere 10 ccm werden mit VI versetzt. Nach 20 Sek. wird II zugegeben und die als Silicomolybdat gebundene Kieselsäuremenge S (wie unter A) bestimmt. Die Temperatur aller verwendeten Lösungen muß 20° betragen. Aus den auf Seite 154 angegebenen Gleichungen läßt sich der Gehalt der Lösung an Mono- und Dikieselsäure berechnen. Die Genauigkeit der Trennung beträgt $\pm 4\%$ absolut.

Untersuchungen über Bedingungen der Polykondensation von Kieselsäure in nichtwäßrigen Lösungsmitteln werden in einer folgenden Arbeit veröffentlicht.