

Beckmann und Dankwortt⁸⁶⁾ sei hingewiesen, ebenso auf das Verfahren von McCay und Chace⁸⁷⁾ zur Bestimmung des Citralgehaltes in Citronenölen und -extrakten. Schimmel & Co.⁸⁸⁾, die die Methode nachprüften, fanden sie nur bei alkoholischen Citrallösungen oder bei Gemischen von Citral mit Limonen brauchbar, und zwar auch da nur dann, wenn der Citralgehalt der Mischung nicht über 0,5% betrug. Bei einem höheren Citralgehalt waren keine Farbenunterschiede mehr wahrnehmbar; auch waren bei Mischungen von geringerem Gehalt als 0,5% Citral kleinere Differenzen als 0,1% nur bei ganz schwachen Lösungen (bis zu 0,2%) zu erkennen. Bei Citronenölen versagte die Methode, da der durch die wachsaartigen Anteile des Öles hervorgerufene Schleim den vollen Ton der Färbung nicht genügend scharf hervortreten läßt.

Zur Ermittlung des Gehaltes von Essenzen, Likören an ätherischen Ölen arbeitete Brüylants⁸⁹⁾ zwei Verfahren aus, ein gewichtsanalytisches und ein sich auf Bromadditionsfähigkeit der Öle sich gründendes titrimetrisches Verfahren; letzteres ist aber nur anwendbar, wenn die Liköre nur ein Öl oder wenigstens Öle derselben Gruppe (Anisette, Kümmel usw.) enthalten. In beiden Fällen werden 200 ccm Likör nach Verdünnung auf 300 ccm destilliert und in dem 200 ccm betragenden Destillat der Alkoholgehalt ermittelt. Nach dem gewichtsanalytischen Verfahren werden 100 ccm Destillat unter Kühlung in einem verschließbaren graduierten Rohr mit 15 ccm Petroläther vom Kp. 25—35° geschüttelt. Von dem Petroläther werden 10 ccm in einem tarierten Erlenmeyerkölbchen unter einem Vakuumexsiccator vorsichtig verdampft und der Rückstand gewogen, aus dem durch Multiplikation mit 15 die Menge Öl (Gramm im Liter Likör) berechnet wird. Bei der Titrationsmethode ist eine Vergleichslösung des im Likör enthaltenen Öles (höchstens 1 g im Liter) in einem Alkohol von gleicher Stärke wie das Destillat erforderlich. Man schüttelt 100 ccm Destillat und gleichzeitig 100 ccm der Vergleichslösung in derselben Weise, wie oben angegeben, mit je 15 ccm Petroläther vom spez. Gew. 0,68, der mit Brom vorbehandelt und gewaschen ist. Je 10 ccm dieser Petrolätherauszüge werden in verschlossenen Fläschchen unter Zusatz von 10 ccm Wasser mit einer $1/20$ -n. Bromlösung (4 g Br + 40 g KBr im Liter) titriert. Man zieht die bei einem blinden Versuch ermittelte Bromabsorption der reinen Lösungsmittel von beiden Resultaten ab und berechnet aus den so korrigierten Werten der wirklichen Bromabsorption und dem bekannten Gehalt der Vergleichslösung den unbekannten Gehalt des Likörs. Benett⁹⁰⁾ macht auf die Verwendung von Citronensäureäthylester zur scheinbaren Erhöhung des Estergehaltes von ätherischen Ölen, insbesondere von Lavendelöl, aufmerksam, wozu es sich infolge seiner Geruchlosigkeit und seiner besonders hohen Esterzahl (610) gut eignet. Seine

Eigenschaften sind: D. 1,146, α_D 0, Kp. 285—290°, n_D 20° 1,4400. Der Nachweis des Esters in den Ölen geschieht in den Destillationsrückständen durch Verseifung mit wässrigem Kali, der Äthylalkohol des Esters läßt sich durch Fraktionieren nachweisen, die Citronensäure durch Überführung in das Ba-Salz, das gewogen wird. In ähnlicher Weise lassen sich, wie bekannt, die Ester der Oxalsäure, Weinsäure, Zimt- und Benzoesäure nachweisen.

Über die Darstellung krystallisierter Natriumsilicate.

Von EDUARD JORDIS.

(Eingeg. d. 24.6. 1907.)

In einem Vortrage: „Zur Chemie der Silicate“¹⁾ habe ich am 8. Juni auf der vorjährigen Hauptversammlung unseres Vereins Mitteilungen über die Darstellung von Silicaten gemacht. Ich habe dabei zuerst, geführt von der Theorie der Lösungen, erörtert, unter welchen Umständen Silicate wegen der schwachen Natur der Kieselsäure neben Wasser bestehen können, und wie man die Hydrolyse durch gleichionige Zusätze zurückdrängen und so den Existenzbereich der Silicate erweitern kann. Auf diese Art gelingt die Darstellung eines Calciummetasilicates in wässriger Lösung. Dann habe ich eingehendere Bemerkungen über die Alkalisilicate gemacht und betont, daß man kein Orthosilicat erhält, sondern selbst aus einer 10-n. Lauge immer nur das Metasilicat. Die Krystallisation der Alkalisilicate erfolge schwer, „wenn man nicht sehr reine Lösungen hat und die Verhältnisse gut trifft; kleine Mengen Fremdstoffe verhindern die spontane Krystallisation zuweilen vollständig. Auch sind die konz. Laugen sehr zähe, was die Krystallisationsgeschwindigkeit natürlich vermindert. Da hier die starke Hydrolyse mitwirkt, so kann man durch einen Überschuß von Lauge die Schwierigkeit erheblich vermindern.“

Diese Angaben enthalten das Rezept zur Darstellung krystallisierter Alkalisilicate. Man muß nicht zu konz. Lösungen nehmen, einen Überschuß von Lauge anwenden und bei unreinen Lösungen impfen, da bei diesen die spontane Krystallisation nicht immer eintritt. Statt des Überschusses an Lauge kann man natürlich auch irgend ein anderes Natriumsalz zusetzen, wenn keine schädlichen Wirkungen für die spätere Verwendbarkeit des Silicates zu befürchten sind, da es hier nur auf die Gegenwart reichlicher Mengen Natriumion ankommt. Ich selbst sowohl als meine Schüler haben nach dieser einfachen Vorschrift das krystallisierte Natriumsilicat kiloweise dargestellt.

Ich war daher einigermaßen erstaunt, als ich durch die Freundlichkeit der Firma Henkel & Co. in Düsseldorf, der ich auch für die Überlassung von Präparaten zu Dank verpflichtet bin, zwei Patentschriften erhielt, die sich wie Auszüge aus meinen Laboratoriumsprotokollen lesen.

⁸⁶⁾ Diese Z. 19, 920 (1906).

⁸⁷⁾ J. Am. chem. Soc. 28, 1472 (1906); diese Z. 20, 1008 (1907).

⁸⁸⁾ Aprilbericht 1907, 124.

⁸⁹⁾ Ann. de pharm. 12, 397 (1906).

⁹⁰⁾ Chem. u. Drugg. 69, 691 (1906).

¹⁾ Diese Z. 19, 1697—1701 (1906).

Es waren: das belgische Patent Nr. 192 592: Fabrication perfectionnée de monosilicate de sodium cristallisé von W. N. Bacon²⁾ in England und das französische Patent Nr. 373 884: Procédé industriel de fabrication du metasilicate du soude et de ses hydrates amorphes et cristallisés von Auguste-Henri Verrier in Frankreich³⁾. Die Angaben beider Autoren sind im allgemeinen richtig, die Schrift von Verrier ist die ausführlichere. Falsch aber ist die Meinung beider Herren, daß die Natriumsilicate „n'ont été fabriqués jusqu'ici que comme produits scientifiques et de laboratoire“ (Verrier) oder gar „produit en tant que curiosité chimique“ (Bacon), denn sie sind im Handel zu haben, und nur der Mangel an Verwendung hindert die Fabrikation im Großen. Diese ist in früheren Zeiten aber schon unfreiwillig betrieben worden, indem bei der Sodadarstellung zentnerweise weiße, luftbeständige Rhomboeder abfielen, welche $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ waren. Die krystallisierten Natriumsilicate sind überhaupt schon lange bekannt und in den Handbüchern der Chemie, wie Grähm-Otto, Dammerr. u. a. genau beschrieben. Eine gute Monographie ist die Inauguraldissertation von B. v. Ammon, Göttingen 1862, der ich auch die Angabe über die Darstellung als Nebenprodukt der Soda-fabrikation entnahm.

Ist somit von einer Neuheit des Produktes bei den krystallisierten Natriumsilicaten keine Rede, so entbehrt auch das von beiden Autoren angewandte Verfahren der Neuheit, denn es folgt genau meiner Vorschrift, wo es nicht früher bekannte Tatsachen benutzt.

Bacon beobachtet ganz richtig, daß ebenso wie Lösungen von Wasserglas, auch solche des Metallsilicates leicht einen kolloidalen Zustand annehmen. Dies geschieht sowohl durch einen Überschuß an Kieselsäure, selbst wenn er scheinbar gering ist, als auch durch verschiedene Fremdstoffe organischer oder unorganischer Natur, z. B. durch Eisengehalt, sobald das Verhältnis von $\text{Na} : \text{SiO}_2$ nicht über 2 : 1 steigt. Mit wachsendem Überschuß an Natrium in den Lösungen verschwindet dieser sogenannte Einfluß der Fremdkörper, und das Silicat krystallisiert zunehmend leichter aus. Die Fremdkörper brauchen aber die Krystallisationsfähigkeit nicht vollkommen aufzuheben, sie hindern nur die Bildung der ersten Krystallkeime. Denn wenn man impft oder auch nur stark röhrt oder mit dem Glasstab die Wände der Gefäße kratzt, so erfolgt die Krystallisation, sei es auch ev. träge. Diese Mittel wendet schon v. Ammon an. Wenn also Bacon empfiehlt, mit Kieselsäure irgend welcher Art und Natron eine Lösung in dem durch die Formel des krystallisierten Silicates gegebenen Komponentenverhältnis herzustellen und beim Abkühlen zur Einleitung der Krystallisation zu röhren, so bewegt er sich ausschließlich auf wohlbekannten Wegen.

Verrier folgt darin genau seinem Beispiele, ist aber in seinen Angaben genauer. Er hat richtig erkannt, daß die Krystallisierbarkeit der Natriumsilicate erst beginnt bei einem Verhältnis von $2\text{Na} : 1\text{SiO}_2$, während die saueren Wassergläser Lösungen

geben, die nicht zur Krystallisation gebracht werden können. Sie scheiden bei Winterkälte, wie ich beobachtet habe, nach der Impfung das Metasilicat langsam krystallinisch ab, wenn sie nicht zu sauer sind. Auch seine Angaben über das Verhältnis von $\text{Na} : \text{SiO}_2$ in den Wassergläsern ist richtig. Daß aber der Krystallwassergehalt der krystallisierten Produkte von 0 bis ∞ variieren könne, ist wohl ein Druckfehler. In der Literatur ist 9 als höchste Zahl angegeben, ich selbst erhielt ein Produkt mit $10\text{H}_2\text{O}$, glaube aber damit die Höchstzahl noch nicht erreicht zu haben. Gewöhnlich erhält man das Salz mit $8\text{H}_2\text{O}$. Die Temperatur ist für den Krystallwassergehalt maßgebend; diese hohen Hydrate verwittern schnell. Auch daß die Krystallformen dieser verschiedenen Hydrate verschieden sind, hat Verrier gesehen, doch geben es die Handbücher bereits an. Die Krystalle verändern sich übrigens auch unter der Mutterlauge z. T. unter dem Einfluß der Kohlensäure, ohne daß sich Doppelsalze bilden. Isomorphie besteht in beschränktem Umfange.

Verrier schreibt nun richtig, daß bei einem Überschuß an Natronlauge die Krystallisation auch weniger konz. Laugen ohne Rühren erfolgt, wie ich es angegeben hatte. Das ist aber selbstverständlich, denn der Zusatz von Natronlauge zu einer gesättigten Natriumsilicatlösung muß natürlich genau so aussalzend wirken, wie der von starker Salzsäure oder Natronlauge zu einer Kochsalzlösung. Ich hatte ja schon festgestellt, daß eine Orthoform nicht besteht. Es ist also diese aussalzende Wirkung und nicht etwa, wie Verrier meint, die verminderte Viscosität, welche die leichtere Krystallisierbarkeit bedingt. Daß man nun durch weiteres Eindampfen auch Massen mit weniger als $5\text{H}_2\text{O}$, ev. nur amorph erhalten kann, ist nichts Neues. Die gewöhnliche Form des Salzes schmilzt bei ca. 50° in ihrem Krystallwasser, ohne ein wasserärmeres Hydrat abzuscheiden! Bekannt ist auch, daß bei der Entwässerung die letzten Spuren⁴⁾ Wasser erst beim Glühen entweichen.

Wenn also beide Autoren vorschlagen, man solle das bekannte Wasserglas nehmen und es mit Natron in solchen Mengen versetzen, daß man das Verhältnis des Metasilicates und — Verrier — einen Überschuß an Na darüber hinaus hat, so verfahren sie genau so, wie ich es seit langem mache, und wie es nach Lage der Sache und den Literaturangaben nicht anders möglich ist. Warum diese Selbstverständlichkeiten aber patentiert werden mußten, entzieht sich meiner Beurteilung.

Noch eine Angabe der Autoren bedarf der Korrektur. Die frischen Krystalle lösen sich zwar klar in Wasser, wenn aber das Präparat längere Zeit, selbst in verschlossener Flasche steht, so erleidet es eine Veränderung, wohl durch die Kohlensäure der Luft, und dann löst sich das Salz nicht mehr klar, sondern scheidet einen weißen Körper aus, der noch näher untersucht werden muß.

Eine wesentliche Annehmlichkeit ist es bei der Darstellung dieser Natriumsilicate, daß sie sich gewissermaßen automatisch reinigen. Läßt man nämlich die Lösungen einige Zeit bei Temperaturen über 50° digerieren, so scheiden sich Flocken ab, auch bei dem genannten mit der Zeit veränderten Produkt,

²⁾ Vom 6. Juni 1906, erteilt 15./6. 1906.

³⁾ Vom 24. Januar 1908, erteilt 29./3. 1907, veröffentlicht 29./5. 1907.

⁴⁾ v. Ammon, l. c. 0,3% H_2O .

welche die Verunreinigungen enthalten und sich zu Boden setzen, so daß man die Lauge klar abheben oder filtrieren kann. Bei der Darstellung bleiben die Verunreinigungen wesentlich in den Mutterlaugen. Es ist daher vorteilhaft, nicht zu weit zu konzentrieren, damit der Krystallbrei nicht fest wird, sondern genügend Lauge entfernt werden kann. Aus Normalnatronlauge einmal umkrystallisiert, sind die Krystalle meist schon genügend rein.

Die Gegenwart von Carbonat in den Mutterlaugen stört nicht, wie ja schon aus der Angabe A m m o n s über die Gewinnung neben Soda hervorgeht. Aus gemischten Carbonat- und Silicatlauge krystallisiert beim Abdampfen in der Wärme Carbonat aus, in der Kälte dann das Silicat. Läßt man in der Kälte abdunsten, so kann man bald das eine, bald das andere Salz erhalten, wie es ja auch theoretisch vorhergeschen werden kann.

Kieselsäure beliebiger Art, selbst Quarzpulver löst sich bei mäßiger Wärme, z. B. auf der Dampfheizung, nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Sodalösung auf, wenn man nur genügend wartet. Dann dunstet die Kohlensäure ab, und an ihre Stelle tritt die Kieselsäure. Wenn man weite Gefäße nimmt oder durch einen kohlensäurefreien Luft- oder Dampfstrom für schnelle Abführung der Kohlensäure sorgt, so verläuft der Prozeß relativ schnell. Gibt man feste Kieselsäure in ein Kölbchen mit Sodalösung, das mit einem zweiten verbunden ist, in dem sich Barytwasser befindet, natürlich unter Abschluß gegen die Kohlensäure der Luft, und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so löst sich die Kieselsäure in der Sodalösung auf, während in der Vorlage Bariumcarbonat entsteht⁵⁾.

Die Laugen, die man bei der Darstellung des Natriumsilicates zurückbehält, können daher immer wieder in den Betrieb zurückkehren, und man erleidet keinen Alkaliverlust.

Das Prinzip des hier beschriebenen Verfahrens hat nach einer Richtung bedeutendes technisches Interesse! Es beruht ja darauf, daß im Wasserglas der Überschuß an Kieselsäure als S o l b i l d n e r wirkt und so gestattet, kieselsäureriche Lösungen herzustellen, aus denen bei genügender Zufuhr des anderen Bestandteiles, des Natrons, das krystallisierte Silicat direkt entsteht, ohne daß man vorher umständlich einzudampfen braucht. Dieses Prinzip wird sich vielleicht noch in anderen Fällen anwenden lassen, wenn auch nicht immer in so bequemer Weise ein Bestandteil des Produktes selber als S o l b i l d n e r wirkt. Wenn es aber gelingt, einen indifferenten Stoff zu diesem Zwecke aufzufinden, so müßte es möglich sein, von irgend einem Produkt eine Lösung in irgend einem Komponentenverhältnis herzustellen und dann durch geeignete Zufuhr weiterer Mengen des anderen Komponenten, genau so wie beim Natriumsilicat, das gewünschte Erzeugnis auszufällen. Insofern hat das Verfahren allgemeinen Wert.

Das Gebiet der Natriumsilicate wird unter meiner Leitung von Herrn K o l l e r bearbeitet, dessen Dissertation die Resultate im Einzelnen seinerzeit bringen wird. Mit Rücksicht auf diese Untersuchung hatte ich bisher genauere Mitteilungen vermieden und mich auch im vorigen Jahr begnügt,

nur die allgemeine Grundlage der Darstellung von krystallisierten Natriumsilicaten anzugeben.

Erlangen, 22. Juni 1907.

Zur Richtigstellung.

Von E. Prost und V. Haßreidter.

(Eingeg. d. 6./7. 1907.)

Bei der Besprechung der verschiedenen in der Praxis üblichen Modifikationen der S c h a f f n e r - schen Zinkbestimmungsmethode, über welchen Gegenstand wir seinerzeit in dieser Zeitschrift (1892, 166) berichtet hatten, hält uns Herr H. N i s s e n s o n auf S. 40 seiner kürzlich erschienenen Monographie „Die Untersuchungsmethoden des Zinks usw.“ (Stuttgart 1907) die Versuche von H a m p e und F r a a t z gegenüber, indem er schreibt:

„Die Art der Ausführung (nämlich der von A a r l a n d 1879 empfohlenen Modifikation) unterscheidet sich von der, welche P r o s t und H a s s r e i d t e r unter A angaben, und die sie als für die Praxis als hinreichend genau bezeichnen, dadurch, daß 1. die doppelte Eisenfällung hier vorgeschrieben ist, denn diese ist unter allen Umständen unerlässlich. Ich verweise nur auf die Angaben von H a m p e und F r a a t z.“

Die in der einschlägigen Literatur nicht genügend eingeführten Leser könnten aus der von Herrn N i s s e n s o n gewählten Darstellungsweise versucht sein zu glauben, daß uns bei Abfassung unseres Aufsatzes von 1892 die Versuche von H a m p e und F r a a t z unbekannt geblieben, oder daß wir über die Tatsache hinweggegangen seien, daß bei einmaligem Fällen des Eisens durch Ammoniak und Auswaschen des Niederschlags mittels Wasser (wie dies H a m p e und F r a a t z bewerkstelligten) Zink im Niederschlag zurückgehalten werde.

Beides ist unzutreffend. Wir schrieben (1892, S. 167 oben) über die H a m p e und F r a a t z - schen Versuche folgendes:

„Diese Art und Weise der Bestimmung des Zinkverlustes hat aber gar keine praktische Tragweite, da es keinem Chemiker je eingefallen wird, eine Zinkbestimmung in dem durch e i n m a l i g e F ä l l u n g u n d A u s w a s c h e n des Eisenhydroxyds erzielten Filtrate zu machen.“

Herr N i s s e n s o n weiß recht wohl, daß bei der sogen. „belgischen“ Methode von einem Auswaschen des Niederschlags nie Gebrauch gemacht wird.

Wenn nun Herr N i s s e n s o n die „belgische“ Zinkbestimmungsmethode mit den Versuchen von H a m p e und F r a a t z in irgend eine Parallele stellen will, so ist dies ein verkehrtes Beginnen.

Zweitens ist es uns nie eingefallen zu bestreiten, daß bei einmaliger Eisenfällung gewisse Anteile Zink zurückgehalten werden; die unseres Aufsatz beigefügten Tabellen (die sich übrigens auch in N i s s e n s o n s: „Die Untersuchungsmethoden des Zinks“ — wenn auch unvollständig — wiederfinden) beweisen dies zur Genüge. Im übrigen haben wir in unserem Aufsatz von 1892 und auch in anderen

5) Diese Z. 20, 352 (1907).