

## Herstellung und Eigenschaften von Porenkieseln.

Von Dr. HELMUT WOLTER, Duisburg.

Vorgetragen auf der Naturforscherversammlung 1926.

(Eingeg. 17. Dezember 1926.)

Seit langer Zeit ist bekannt, daß entwässertes Kieselsäuregel dank seiner Oberflächenwirkung starkes Absorptionsvermögen besitzt. Die Forschungen von Graham, van Bemmelen, Zsigmondy, Willstätter und anderen wurden durch neuere, vielfach amerikanische Arbeiten ergänzt, deren Ergebnisse technische Verwertungsmöglichkeiten eröffneten. F. Meyer<sup>1)</sup>, Heidelberg, und R. Koetschau<sup>2)</sup>, Hamburg, besonders wiesen auf die von Patrick erkannten Verwendungszwecke hin. Die Veröffentlichungen haben ein außerordentlich großes Interesse hervorgerufen.

Die Herstellung der äußerlich dem Quarz ähnlichen aktiven Kieselsäure geschieht in der Regel aus Wasser-glaslösung unter Zusatz der molekularen Menge Schwefelsäure und nachfolgender vorsichtiger Trocknung der ausgewaschenen Gallerie bis auf einen Gehalt von etwa 7% Wasser. Man gewann aber auch Gele unter Zusatz von anderen anorganischen und organischen Säuren<sup>3)</sup>. B erl<sup>4)</sup> machte auf die Verringerung der Absorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf bei solchen Gelen aufmerksam, die vorher eine Wärme- oder Säurebehandlung durchgemacht und dabei an Dichte zugenommen hatten.

T schermak<sup>5)</sup>, Wien, dessen Angaben über das Vorkommen freier Kieselsäuren damals bestritten und erst in letzter Zeit von R. Schwarz<sup>6)</sup>, Freiburg, bestätigt wurden, bereitete Kieselgel aus Silikaten verschiedener Dichte. Beim Anfärben der freien Säuren mit Methylenblau stellte es sich heraus, daß die Färbung um so heller wurde, je spezifisch schwerer das Ausgangsmaterial war. Untersuchungen, die mit wohldefiniertem Material durchgeführt werden, dürften die Entstehungsbedingungen für aktive Kieselsäure leichter erkennen lassen. T schermak beobachtete ferner, daß die vorherige Konsistenz, Pressung und Trocknungsart auf das Gefüge von größtem Einfluß sind; er nahm auf Grund der Entwässerungskurven an, daß freies, kapillar und drittens chemisch gebundenes Wasser vorhanden sein müßte.

Später wurden seine Angaben durch W. Foote<sup>7)</sup> bestätigt. In den Gelen gefriert ein Teil des Wassers bei 0°C, ein anderer bis -20°C, während eine kleine Menge überhaupt nicht erstarrt. Der letzte Rest Wasser sitzt außerordentlich fest; 4,8% Wasser blieben bei sechsständigem Erhitzen bei 300°C im G a e d e vakuumb im Gel<sup>8)</sup>. Bei der Behandlung mit Alkohol, Aceton, Benzin läßt sich ein kleiner Teil Wasser, etwa 4%, nicht durch ein Lösungsmittel ersetzen. Patrick<sup>9)</sup> wies darauf hin, daß der Wassergehalt eine sehr große Rolle spielt; man kann bei manchen Gelen geradezu von einem „Totbrennen“ reden.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem., S. 36 [1924]; Brennstoff-Chem., S. 358 [1923]; Ztschr. angew. Chem., S. 209 [1924].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg., S. 497 u. 518 [1924]; Ztschr. angew. Chem., S. 210 [1926].

<sup>3)</sup> Abstracts Chemical Society London, S. 440 [1918].

<sup>4)</sup> Kolloid-Ztschr., S. 15 [1923/24].

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem., Bd. 63, S. 255 [1909].

<sup>6)</sup> Ztschr. Elektrochem., Bd. 32, S. 415 [1926].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 1916, S. 603; 1917, S. 1103.

<sup>8)</sup> C. 1921, S. 1874.

<sup>9)</sup> Kolloid-Ztschr. 13/14.

Besonders Alkali- und Salzgehalt erweist sich als äußerst schädlich, so daß beim Glühen Sinterung der porösen Masse eintreten kann.

Eine Eigenart des Gels ist seine elektronegative Natur; daher gelingt eine gute Absorption nur von basischen Farbstoffen. Durch Gegenwart von feinverteiltem Aluminiumoxyd läßt sich allerdings die Wirkung auch auf saure Farbstoffe ausdehnen.

Berl<sup>10)</sup> zeigte die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Lösungsmittel in besonders auffallender Weise; wurde doch von Kieselgel Kristallviolett aus Tetralinlösung fast die 400fache Menge aufgenommen wie aus Wasser! Patrick<sup>11)</sup> untersuchte die Aufnahme von gelösten Stoffen, wobei die Absorption bis zu 35% des Gelgewichts stieg, bei fallender Löslichkeit des Stoffes in einem Lösungsmittel. Für jedes Gas und jeden Dampf muß man ein Optimum<sup>12)</sup> der Kapillargröße annehmen.

Alles in allem ist das Aufnahmevermögen von aktiver Kieselsäure von einer ganzen Anzahl variabler Größen abhängig.

Ich untersuchte das Absorptionsvermögen von Porenkieseln gegenüber bei Zimmertemperatur gesättigten Dämpfen (im Gasstrom und im Zustand der Ruhe) und gegenüber Farbstoffen in wässriger Lösung. Als „Porenkiesel“ bezeichne ich alle jenen porösen Stoffe, deren Oberflächenwirkung auf ein Kieselsäuregerüst von gelartigem Bau zurückgeführt werden. Pflanzliche Kieselsäure in ziemlich reiner Form und im Gemisch mit Aschen, Mineralien und schließlich Kieselgel aus Wasserglas wurden auf ihre Aktivität hin geprüft.

Von pflanzlicher Kieselsäure beansprucht das Tabaschir<sup>12a)</sup>, eine im Bambusrohr vorkommende, glasartige Kieselsäure (in Stücken von 3—15 g), das größte Interesse. Künstlich kann man nach Maschke<sup>13)</sup> dem Tabaschir und Opal ähnliche Stücke durch langsames Trocknen von Kieselgallerten über Schwefelsäure erhalten. F. Cohn<sup>14)</sup>, Breslau, wies in einer Abhandlung aus dem Jahre 1878 auf die wunderbaren Eigenschaften von Tabaschir hin. Überbietet es doch an Feinheit des Aufbaues die meisten Porenkiesel.

Auf heißem Eisen leuchtet es stark auf, was ich auch bei künstlich hergestellten Gelen beobachten konnte. Vielleicht stehen Porosität und Leuchtvermögen in enger Beziehung. Entladungsrohren aus Quarzglas können noch 20 Minuten nach Ausschalten des Stromes nachleuchten. Diese Phosphorescenzerscheinungen<sup>15)</sup> dürften wohl auf vorherige Absorption von Gasen und Dämpfen zurückzuführen sein.

Das Lichtbrechungsvermögen von Tabaschir ist etwa 1,18; sonderbarerweise üben Luft und fester Körper eine gemeinschaftliche optische Wirkung aus. Durch

<sup>10)</sup> D. R. P. Kl. 12 i, Gr. 3 u. Kieselsaures Tonerdehydrat, Dr. Ludwig Kern, München, Kaulbachstr. 87.

<sup>11)</sup> Kolloid-Ztschr. 1925 (Zsigmondyfestschrift).

<sup>12)</sup> C. 1925, S. 1284.

<sup>13)</sup> Holmes u. Anderson, Ref. Brennstoffchemie 1925, S. 244.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 1926, S. 568 u. 625, Prof. Rakusin und E. v. Lippmann.

<sup>15)</sup> Maschke, Pogg. Ann. 1872, S. 90.

<sup>16)</sup> F. Cohn, Beiträge zur Biologie der Pflanzen IV, Breslau 1878.

<sup>17)</sup> Chapman, Nature 113, S. 113 [1924].

Aufnahme von den verschiedensten Lösungsmitteln und den darin gelösten Stoffen lässt sich die Lichtbrechung beliebig verändern.

Calciniertes Tabaschir nimmt bis zu 166% seines Gewichts an Wasser auf. Das spezifische Gewicht von calciniertem Tabaschir betrug 0,54. Das Kiesel säureskelett macht nur 25,7% des Volumens aus. Tabaschir von geringem Wassergehalt nahm 45% Aceton auf, im Kohlensäurestrom nur 37,6%, während ein Industriegel 52% absorbierte. Auf 220° C vorerhitztes Gel nahm in der Ruhe sogar 88% Benzol auf, ein Industriegel 67%<sup>16)</sup>. Nach einer gewissen Zeit wurde beim vorerhitzten Tabaschir ein vorübergelend zunehmendes Dampfbindungsvermögen festgestellt, wie bei manchen anderen Gelen ebenfalls. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit Benetzungshindernissen zusammen.

Die Behandlung dieser aktiven Kiesel säure ist ebenfalls für die Beladungsfähigkeit von größter Bedeutung. Durch Liegenlassen von Tabaschir in Kiesel säure-sol sowie durch vorsichtiges Erhitzen mit folgender langsamer Wasserdampfaufnahme gelang es, opalähnliche Stücke zu erhalten.

Was die Pflanzenaschen betrifft, so lag es nahe, kiesel säurereiche Aschen auf ihre Absorption hin zu untersuchen. Die Kiesel säure ist vielfach in erstaunlich poröser Form in der Pflanze vorhanden. Zum Nachweis nimmt man Jodlösung, Methylenblau, Safranin oder Phenol, welches die damit getränkten Kieselstücke in rötlichem Glanze hell aufleuchten lässt. Algenasche kann bis zu 26,6%, Roggenstrohasche bis zu 49,3% und Schachtelhalmmasche<sup>17)</sup> die überwiegende Menge Kiesel säure enthalten. Erstaunlich große Mengen Kiesel säure werden von der Pflanze aus der Erde aufgenommen. 1 ha Wintergetreide entzieht dem Boden > 1 dz SiO<sub>2</sub><sup>18)</sup>.

Schon getrocknete Pflanzen besitzen ein gewisses Beladungsvermögen mit Lösungsmitteldampf; bis zu 13,3% Xyoldampf schlug sich bei längerem Stehen im Exsiccator nieder.

Das Beladungsvermögen für Tabakasche betrug nur 1% Benzol im Exsiccator, für Binsen 6,7; Schachtelhalm- und Maisasche absorbierten 34,5%, während Schilfmasche sogar 87% Aceton aufnahm.

Durch Behandlung der Asche in der Siedehitze mit Wasser oder in Gegenwart von Salzsäure wurde der Absorptionswert bei einer Schilfblattasche stark heruntergesetzt, nicht jedoch bei Schachtelhalmmaterial. Halbverkohlte Schachtelhalme nahmen 16,4% Toluol auf; durch vorheriges Glühen lässt sich der Wert auf 23,7% erhöhen. Reinweiß gebrühte Maisasche nahm 34% Aceton auf, während grauschwarze Rohasche nur 15% absorbierte.

Chemische Behandlung der Pflanzen in der Wärme zur Beseitigung der Cellulose: Kupferoxydammoniak, Oxydation mit Natronlauge in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und ferner Königswasser lieferte stets Produkte von geringerer Aktivität. Die Struktur der Kiesel säuren ist abhängig von Art, Alter und Herkunft der Pflanzen und ihrer Aufbereitung.

Einige Pflanzenaschen haben zwar eine große Oberflächenwirkung, die aber „oberflächlich“ ist, weil die Dämpfe außerordentlich leicht wieder abgegeben werden. Bei Bearbeitung besonders kiesel säurereichen Materials dürften bei schonenderer Behandlung sich die Resultate verbessern lassen, es kommt vielleicht biologische Einwirkung (Ausfaulen) in Betracht.

<sup>16)</sup> Es wurde A-Gel der Firma Herrmann, Köln, angewandt.

<sup>17)</sup> Wolff, Aschenanalysen.

<sup>18)</sup> Czapek, Biochemie der Pflanzen, Leipzig 1922.

Von Mineralien wurde eine ganze Reihe untersucht; u. a. lieferten Wachsopal, Chalcedon, verkieseltes Holz und Rohopal im Exsiccator Werte unter 2% Benzol; Diatomeenerde, Polierschiefer vom Tripelberg und Kieselsinter (Yellowstonepark) unter 7%, dagegen eine Tonerde (rumänische Bleicherde) 27% des Eigengewichts; Aceton wurde sogar 41,5% aufgenommen.

Bei Siloxenderivaten beobachtete Kautsky<sup>19)</sup> die Absorption von Gasen und Dämpfen. Durch Zersetzung siliciumorganischer Verbindungen erhielt ich ein hochaktives Präparat, das bis zu 97,5% Toluol aufnahm. Aus Siliciumvierchlorid dargestellte Präparate absorbierten bis zu 33,7%.

Ein von der Erzrostgesellschaft, Köln, und ein von der Firma Henkel, Düsseldorf, herstammendes Gel, letzteres von quarzartigem Aussehen, absorbierte im Exsiccator 67 und 40,3% Benzol. Die Kieselgele nahmen Kupferoxydammoniak, Methylenblau sehr gut, Methyloange gut auf. Safranin lässt sich auswaschen. Eosin in ammoniakalischer Lösung wird von beiden aufgenommen; nur das Düsseldorfer Gel hielt beim Auswaschen mit destilliertem Wasser das Eosin zurück.

Porenkiesel aus Wasserglas wurden nach verschiedenen Verfahren hergestellt, von denen ich einige hier anführen will<sup>19a)</sup>.

#### 1. Durch Mineralsäurefällung bei gesteigerter und bei gewöhnlicher Temperatur:

Trotz Kochens der mit 3,3/n Schwefelsäure versetzten Lösung ließ sich ein Gel gewinnen, das 38,5% im Benzol-Luftstrom absorbierte; ein ähnlicher Versuch mit Normal-schwefelsäure lieferte ein Gel von 30% A. K. (Absorptionskraft).

In kalter Behandlung, mittels Lufttrocknung, wurde ein Gel von 50% A. K. gegenüber Benzolvorlauf erhalten. Durch Aceton- bzw. Alkoholwaschung mit nachfolgender Luftbehandlung lässt sich besonders leicht ein vorzügliches Gel mit 40—50% A. K. und günstigem Wassergehalt erzielen.

#### 2. Durch Kohlensäurebehandlung bis zur Soda- und Bicarbonatbildung, bei Umsetzung im Röhrautoklaven bei etwa 5 Atm. Druck:

Die aus den alkalischen Waschwässern durch Ansäuern gewonnene Kiesel säure machte 3% der gesamten aus und besaß gegenüber Benzol 45% A. K.

Das ausgewaschene, schwach alkalische Gel absorbierte 26%; durch vorherige Behandlung mit Salzsäure ließ sich die A. K. auf 55% erhöhen. Beim Glühen erlahmte die A. K.; besonders beim alkalischen Gel.

#### 3. Durch Natriumbicarbonatzusatz in Pulverform oder in Lösung:

Durch Gegenwart von Bicarbonat lässt sich die Kiesel säurelöslichkeit stark herabsetzen. Ein gut ausgewaschenes Gel nahm 40% Benzol des Eigengewichts auf. Zusatz von festem Bicarbonat erwies sich als nicht praktisch.

4. Durch Einleiten von Kohlensäure und Wasserdampf in die angewärmte Lösung wurde zwar eine gute Abscheidung der Kiesel säure bewirkt; diese hat aber nur eine A. K. von 23 bis 30% gegenüber Aceton. Es geht viel Kiesel säure in Lösung; zudem entstand eine Form der Kiesel säure, die nur schwach Methylenblau annimmt und die der Metazinsäure entsprechen dürfte. Diese Kiesel säure hat die-

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. 1923, S. 782.

<sup>19a)</sup> Eine Anzahl Versuche wurden auf Anregung von Herrn Dr. A. Weindel, Essen, ausgeführt.

selben Eigenschaften, wie sie Professor R. Schwarz<sup>20</sup>), Freiburg, bei einer Form beobachtete, die bei der Hydrolyse von Siliciumfluorid bei 100° C. auftrat.

5. Durch Ammoniumsalze z. B. unter Bildung von Kochsalz und Ammoniak:

Die A. K. war 50%; die aus dem Filtrat gewonnene Kieselsäure erwies sich ebenfalls porös.

6. Durch Umsetzung mit Ammoniakkonzentrat mit Hilfe des darin enthaltenen Ammoniumcarbonats wurden ungünstige Ergebnisse unter den vorliegenden Bedingungen erzielt.

7. Durch Umsetzung mit Huminsäuren läßt sich die Abscheidung in ähnlicher Form erreichen wie mittels Phenolen.

8. Druckerhitzung von festem Wasser-glas mit Wasser lieferte merkwürdigerweise einen z. T. gallertartigen Rückstand, der eine A. K. von 25%

<sup>20)</sup> R. Schwarz, Bd. 1920, S. 1.

aufwies. Wasserbehandlung in der Wärme, mit und ohne Gegenwart von Kohlensäure, änderte die Aktivität dieser kieselsäurereichen Substanz wenig.

Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß, abgesehen von elektrolytischen Verfahren, unter Vermeidung großer Mengen Mineralsäuren die Herstellung brauchbarer Porenkiesel möglich ist.

In vielen deutschen Laboratorien wird über Kieselsäure gearbeitet und — geschwiegen. Dabei ist zu wünschen, daß die Beobachtungen über die Morphologie der Kieselsäure nicht nur in den Laboratoriumsakten der Industrie niedergelegt, sondern auch veröffentlicht werden.

Zu besonderem Danke bin ich für hilfreiche Unterstützung vorliegender Arbeiten Herrn Prof. H. Molisch, Wien (Pflanzenphysiologisches Institut), und Herrn Prof. E. Fromm, Wien (Institut für medizinische Chemie), verpflichtet.

[A. 368.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

## Über die Bestimmung der Chlorzahl in Abwässern.

Von Dr. H. BACH und K. GLÄSER,  
Emschergenossenschaft, Essen.

(Eingeg. 7. Februar 1927.)

Vor einiger Zeit berichtete Dr. Keiser<sup>1)</sup> (Hygienisches Institut Hamburg) über „Vergleichende Untersuchungen über die Oxydierbarkeit des Wassers nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann und die Bestimmung des Chlorbindungsvermögens“. Die Untersuchungen wurden durchgeführt, um Anhaltspunkte für Beurteilung des Einflusses der Rohwasserchlorierung auf die Filtertätigkeit bei der Aufbereitung des Elbewassers zu Trinkwasser für die Stadt Hamburg zu gewinnen. Die „Chlorzahl“, d. i. das Bindungsvermögen des Wassers für freies Chlor, ausgedrückt in mg/l des so gebundenen Chlors, wurde nach der Vorschrift von Froböse<sup>2)</sup> bestimmt.

Die Untersuchungen Keisers führten u. a. zu dem Ergebnis, „daß für die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern, die frei sind von Eiweißzerfallprodukten, sowohl das Permanganatverfahren nach Kubel, wie auch die Bestimmung der Chlorzahl nach Froböse gleich gut verwendet werden können; dagegen kann der Gehalt an organischen Stoffen in Wässern, die durch Sielabflüsse und ähnliche Abgänge verunreinigt sind, nur durch die Ermittlung des Chlorbindungsvermögens genau erfaßt werden“<sup>3)</sup>.

Diese Schlussfolgerung Keisers ist naturgemäß nicht nur für die Prüfung von Flußwässern, sondern auch von städtischen Abwässern wichtig, da diese besonders reich sind an Eiweißzerfallprodukten. Es wurde daher alsbald nach Veröffentlichung der Kaiserischen Arbeit, die Feststellung der Chlorzahl in den Abwässern, die in den Kläranlagen der Emschergenossenschaft behandelt werden, ins Auge gefaßt. Da es sich um mechanische Kläranlagen handelt, in denen die gelösten Bestandteile des Abwassers bei seinem verhältnismäßig kurzen Aufenthalt in den Absetzräumen keine Veränderung erleiden, so konnten sich die Chlorzahlbestimmungen auf die geklärten Abläufe der einzelnen Anlagen beschränken, da nur diese Klär-

produkte, nicht das rohe Abwasser, für die Vorflut von Belang sind.

Bei Inangriffnahme der Arbeit galt es zunächst, die Anwendung der Froböseschen Vorschrift, die für Trink- und sonstige relativ reine Wässer gedacht war, für organisch stark verschmutzte Abwässer nachzuprüfen. Hierbei stießen wir auf allerlei Unzuträglichkeiten. So muß die von Froböse verwendete Javellische Lauge (Kaliumhypochlorit), deren Herstellung zeitraubend und wegen des Chlorgeruches lästig ist, soll sie brauchbar sein, öfters bereitet werden. Die Javellische Lauge zersetzt sich bekanntlich leicht unter Zerfall in Kaliumchlorid und Kaliumchlorat. Der Zerfall kann unter Umständen insbesondere bei Gegenwart organischer Stoffe spontan erfolgen<sup>4)</sup>. Wenn nun Abwasser mit Javellischer Lauge nach der Froböseschen Vorschrift 10 Minuten gekocht wird, so kann unter Umständen das gesamte anwesende Hypochlorit in Chlorid und Chlorat umgesetzt werden, da schon beim Kochen mit destilliertem Wasser die Umsetzung teilweise erfolgt. Durch die Anwesenheit von Chlorid wird aber im Zuge der weiteren Ausführung der Vorschrift Chlorverbrauch vorgetäuscht, indem beim Zusatz von Salzsäure wohl aus dem Chlorat, nicht aber aus dem Chlorid Chlor freigesetzt wird. Der so entstehende Fehler kann bei Abwässern sehr groß sein und darf daher nicht vernachlässigt werden.

Es wurde daher als Quelle des freien Chlors statt der Javellischen Lauge das als „Chloramin Heyden“, auch „Mianin-Fahlberg“, „Aktivin“<sup>5)</sup> bekannte Präparat ge-

<sup>1)</sup> So wurde in unserem Laboratorium eine verschlossene Flasche mit Kaliumhypochlorit, trotzdem sie unter Lichtabschluß stand, durch explosive Zersetzung des Inhaltes zertrümmert, wobei in dem ausgeflossenen Inhalt kein Hypochlorit mehr, vielmehr nur Chlorid und Chlorat nachgewiesen werden konnten.

<sup>2)</sup> Vgl. Feibelman: „Aktivin, eine neue Form des aktiven Chlors“, Chem. Ztg. 1924, S. 297 ff., und „Aktivin als Grundlage für die Herstellung von bleichenden Waschmitteln“, Chem. Ztg. 1924, S. 685 ff. Noll: „Chloramin als Jodersatz in der analytischen Chemie“, Chem. Ztg. 1924, S. 845.

<sup>1)</sup> Gas- u. Wasserfach 69, 41 ff. u. 65 ff. [1926].

<sup>2)</sup> Arb. Reichsgesundh.-Amt 52, 212 [1920].

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 69.