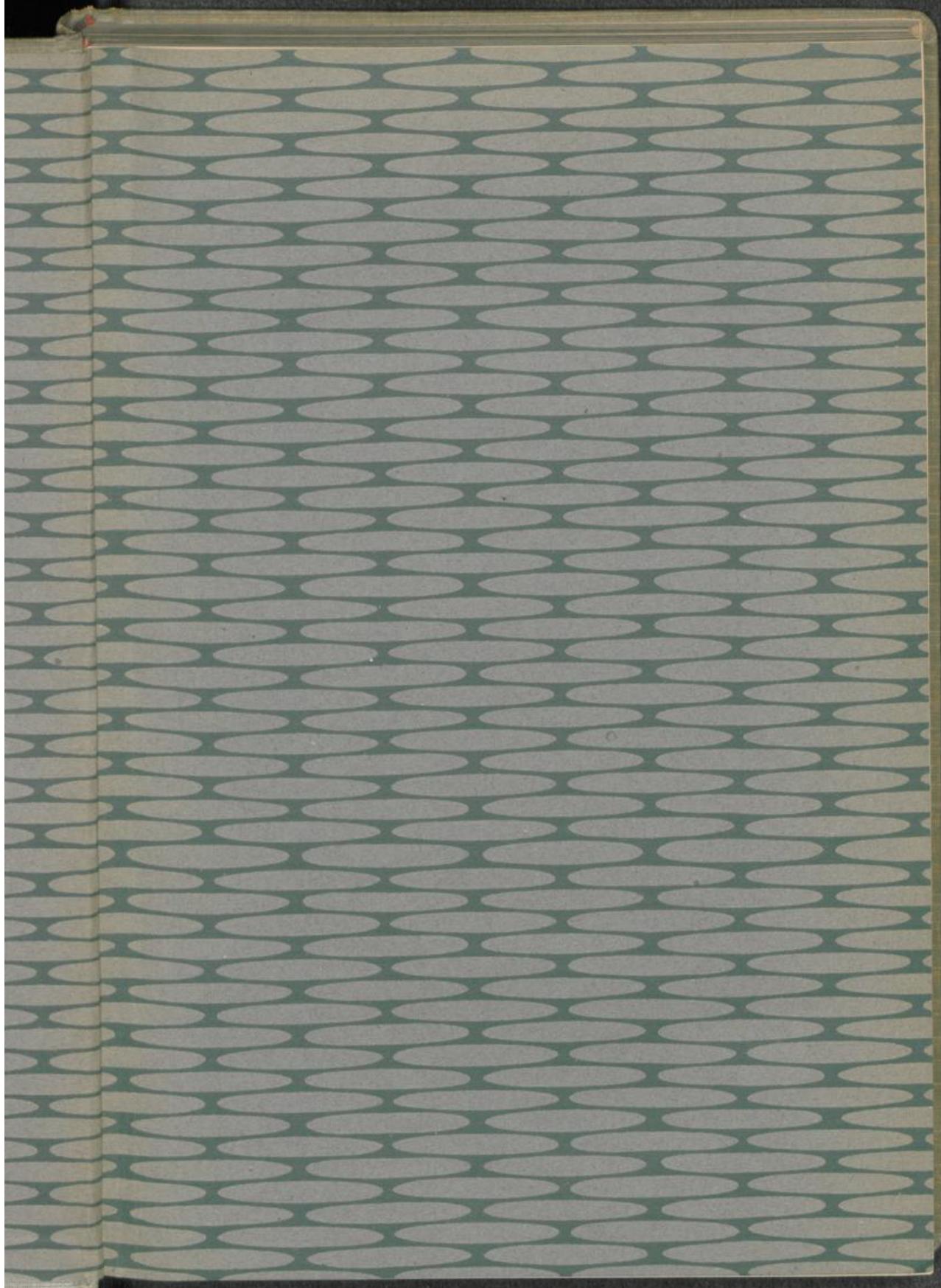


HILLEBRAND-WILKE-DÖRFURT
ANALYSE
DER SILIKAT- UND
KARBONATGESTEINE
ZWEITE AUFLAGE

Leipzig
Wilhelm Engelmann

S. Basch's
Buchhandlung u. Antiquariat
Berlin N.
Friedrichstrasse 136
(nahe Schiffbauerdamm).





S.
Buchhandl
Be
Friedr
uahn Se

ANALYSE
DER
SILIKAT- UND KARBONATGESTEINE

VON
W. F. HILLEBRAND

DEUTSCHE AUSGABE

UNTER MITWIRKUNG DES VERFASSERS ÜBERSETZT UND BESORGT

VON
ERNST WILKE-DÖRFURT

ZWEITE, STARK VERMEHRTE AUFLAGE DER „PRAKTISCHEN ANLEITUNG ZUR
ANALYSE DER SILIKATGESTEINE“ VON W. F. HILLEBRAND, DEUTSCH VON
E. ZSCHIMMER, LEIPZIG 1899

MIT 25 FIGUREN IM TEXT

DV 4452²

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1910

Druck der Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.

DEM ANDENKEN

ROBERT BUNSENS

DER VERFASSER.

DEUTSCHEN

ROBERT BUNSEN'S

DEUTSCHEN

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
Med.-Naturwiss. Abt. —
DUSSELDORF
V 4474

Vorrede des Verfassers zur deutschen Ausgabe.

Wenn der Verfasser mit diesem Buche den Lesern deutscher Sprache sein Werk vorlegt, so geschieht das einmal in dem Bestreben ihm zu weiterer Verbreitung zu verhelfen, als es bereits in seinem amerikanischen Gewande erlangt hat, zweitens aber auch aus dem Gefühle der Dankbarkeit den deutschen Männern gegenüber, die in ihm den Grund gelegt haben, auf dem allein das ganze Werk entstehen konnte. Vornehmlich Bunsen, Kopp, Blum, Carl Klein, Rosenbusch und Th. Richter sind es, bei denen in Verehrung und Liebe stets die Gedanken des Verfassers weilen. Er erinnert sich dankbar so vieler, von ihm damals vielleicht noch zu wenig gewürdigter Stunden, die sie geduldig darauf verwendeten, ihm von ihrer Kunst und aus dem reichen Schatze ihrer Erkenntnis etwas zu geben. Und dankbar sich der Zeit erinnernd, die er mit Bunsen in persönlicher Berührung war, widmet der Verfasser dem Andenken dieses Grossen die deutsche Ausgabe seines Werkes.

Das vorliegende Buch ist wesentlich eine Wiedergabe des im Jahre 1907 veröffentlichten Bulletin 305 der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten¹⁾, das seinerseits anderen Bulletins derselben Anstalt über diesen Gegenstand gefolgt ist. In der ursprünglichen Fassung jener Veröffentlichung jedoch sind, entsprechend neueren Arbeiten, die seither erschienen sind, wesentliche Änderungen vorgenommen worden. Diese beziehen sich vornehmlich auf die Teile, die sich mit der Vorbereitung der Proben für die Analyse beschäftigen und auf solche Bestimmungen, auf welche die Art der Herrichtung von Einfluss ist. Es ist dies der Fall besonders bei denen des Wassers und der Oxyde des Eisens. Da schon ein beträchtlicher Teil der

¹⁾ Bulletin of the United States Geological Survey Nr. 305 (1907).

Übersetzung im Manuskript fertig gestellt und schon wieder beim Übersetzer war, noch bevor diejenigen Zahlen gewonnen waren, welche die wichtigsten Veränderungen verursachten, so wurde mit ihnen, als sie dann während der Fertigstellung der deutschen Ausgabe ermittelt waren, der Text nachträglich berichtigt und ergänzt, obwohl es vielleicht wünschenswert gewesen wäre, gewisse Teile des Buches gänzlich neu zu schreiben. Das hätte aber seine Veröffentlichung unliebsam hinausgezögert.

Das Werk stellt der Hauptsache nach, und darauf ist oft hingewiesen, die Arbeitsweise dar, wie sie von den Chemikern der geologischen Landesanstalt neuerdings befolgt wird. Seit dem Beginn der Übersetzung ist der Verfasser jedoch aus dem Verbande der Landesanstalt ausgeschieden und auf ein Wirkungsfeld übergetreten, das von demjenigen völlig verschieden ist, auf dem er bisher so gerne gearbeitet hatte, und auf dem er hofft noch gelegentlich sich betätigen zu können. Wenn daher auch das vorliegende Buch ein getreues Bild der gegenwärtig an der Landesanstalt üblichen Arbeitsweise gibt, so ist es doch sehr wahrscheinlich, ja, es ist sogar wünschenswert, dass von Zeit zu Zeit diese Arbeitsweise von seiten Anderer Abänderungen und Besserungen erfährt.

Der Wortlaut der Übersetzung wurde vor dem Druck von mir selbst sorgfältig durchgesehen, und ich glaube, dass sie das englische Original richtig wiedergibt.

Dem Direktor der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten, Herrn George Otis Smith schulde ich Dank für die Erlaubnis, die für die englische Ausgabe seinerzeit hergestellten Originalzeichnungen der Figuren auch hier verwenden zu dürfen. Eine Abbildung ist neu hinzugekommen.

Bureau of Standards Washington D. C. 1909.

W. F. Hillebrand.

Vorwort des Übersetzers.

Die Widmung dieses Buches und die herzlichen Worte, die der Verfasser in seiner Vorrede zur deutschen Ausgabe seinem Werke mit auf den Weg gibt, tun uns, die wir zu unsern grossen deutschen Lehrmeistern in der Chemie als Deutsche mit besonderer Verehrung aufsehen, wohl; noch mehr aber sind sie geeignet, uns mit Bewunderung zu erfüllen für den Forscher und Menschen, der in dieser Art und in dieser Form Dank abstattet. Angesichts dessen empfindet der Übersetzer das, was einem anderen amerikanischen Forscher, Th. W. Richards, gegenüber in einem Dankeswort der derzeitige Präsident der Deutschen chemischen Gesellschaft C. Graebe, in die Worte kleidete:

„Das Licht wissenschaftlicher Forschung, welches, von Europa ausgehend, über den Ozean hinüberstrahlte, leuchtet jetzt glänzend zurück.“

Als der Wunsch des Verfassers, sein Buch „The analysis of silicate and carbonate rocks“ auch in deutscher Sprache erscheinen zu lassen, an den Übersetzer herantrat, übernahm er diese Arbeit vornehmlich in der Hoffnung, durch eine deutsche Ausgabe des Werkes dazu beitragen zu können, dass die gewaltige Arbeitsleistung des amerikanischen Forschers auch bei uns richtig eingeschätzt wird und dass die in zweieinhalb Jahrzehnten ihm gereiften Früchte seines Schaffens Allgemeingut auch unserer deutschen Wissenschaft werden. Und dies letzte ist, glaube ich, um so wünschenswerter, als in Unkenntnis mit den auf diesem Gebiet von amerikanischer Seite bereits gewonnenen Erfahrungen bei uns in Deutschland, wie mir scheint, schon vergebliche, zum mindesten aber doppelte Arbeit getan wird.

Hillebrands, im Jahre 1899 von E. Zschimmer übersetzte und für den Gebrauch in Laboratorien herausgegebene „Praktische Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine“ war so knapp gefasst, dass

sie vorwiegend die Aufmerksamkeit derjenigen auf sich zog, die lediglich mit petrographisch-chemischen Untersuchungen sich beschäftigten.

Das dieser Übersetzung zugrunde liegende Original gibt nun eine gewissermassen abschliessende Darstellung dieses Gegenstandes und ist ausserdem um die Analyse der Karbonatgesteine bereichert. Was aber diese zweite Zusammenfassung des amerikanischen Analytikers so ganz besonders wertvoll macht, ist der Umstand, dass sie nicht nur denjenigen, die sich ausschliesslich mit Gesteins- und Mineralanalysen befassen, ein Leitfaden ist, wie es einen solchen in dieser Ausführlichkeit bisher nicht gab, sondern dass sie auch der Erörterung allgemeingültiger Grundsätze analytischen Arbeitens überhaupt breiten Raum gewährt. Durch seine allgemeinen Betrachtungen hebt sich das Buch aus dem in seiner Überschrift bezeichneten Einzelgebiet heraus zu einem Lehrbuch analytischer Methodik, dessen Rat man bei fast jeder Betätigung in exakten gewichtsanalytischen Arbeiten wird beherzigen müssen.

Für mannigfache Unterstützung und bessernde Winke bin ich dem Herrn Verfasser zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Der Wortlaut des englischen Textes erfuhr keine wesentlichen Änderungen. Nur einige wenige Angaben, die, im Original für den amerikanischen Leserkreis berechnet, in der Übersetzung dem deutschen Leser entbehrlich oder schwer verständlich gewesen wären, sind im Einverständnis mit dem Verfasser unterdrückt oder zweckentsprechend abgeändert worden.

Nicht selten war der Übersetzer im Zweifel, ob er, um stilistische Härten im Deutschen zu mildern den Urtext gegebenen Falls frei übertragen sollte. In den meisten Fällen zog er es dann jedoch vor, der unmittelbaren Verdeutschung lieber einen etwas fremden Klang zu belassen, wenn dadurch feinere Abschattungen in der Ausdrucksweise des Verfassers übernommen werden konnten.

Göttingen, im April 1909.

Ernst Wilke-Dörfurt.

Inhalt.

	Seite
Einleitung	1
Gegenstand und Zweck des vorliegenden Buches	1
Analyse der Silikatgesteine	4
I. Teil. Einleitung	4
1. Wichtigkeit vollständiger und genauer Analysen	4
2. Die hauptsächlichsten Bestandteile der Silikatgesteine	13
3. Vorkommen und Verbreitung von einigen weniger wichtigen Bestandteilen	14
4. Zusammenstellung der Analysenresultate und zulässige Fehlergrenze	19
5. Darstellung der Analysenresultate	21
6. Dauer einer Analyse	22
7. Nützliche Werkzeuge und Apparate	23
A. Tiegelzangen	23
B. Luftbäder	23
C. Durchlochte Tiegelscheibe	26
D. Wägeschaukelchen	26
E. Kolorimeter	26
a) Kolorimeter der Landesanstalt	26
b) Schreiners Form	28
8. Vorhergehende qualitative Analyse	30
9. Beschaffenheit der Reagentien	31
II. Teil. Die für die Analyse der Silikatgesteine verwendbaren Methoden	34
1. Einführende Bemerkungen	34
2. Spezifisches Gewicht (Porosität). Allgemeines	36
A. Die Schwebemethode	36
a) Gewöhnliches Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts	36
b) Verfahren zur gemeinschaftlichen Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Porosität	39
c) Penfields Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralfragmenten	41
B. Die Pyknometermethode	41
a) Gewöhnliches Verfahren	41
b) Verbesserte Methode	43
C. Schwere Lösungen sind für Gesteine nicht verwendbar	45

	Seite
3. Vorbereitung der Probe für die Analyse	45
A. Menge des zu zerkleinernden Gesteins	45
B. Das Zerkleinern	45
a) Methoden der Landesanstalt	46
b) Washingtons Methode	48
C. Das Zerreiben	49
D. Gewicht der Gesamtprobe	53
4. Wasser, hygroskopisches, zeolithisches und Kristall-Wasser	53
A. Allgemeine Betrachtungen	53
a) Wichtigkeit der Verwendung lufttrockenen Pulvers zur Analyse	53
b) Temperatur des Trocknens	54
c) Indirekte Methoden	55
d) Direkte Methode	58
e) Hygroskopisches Wasser muss als solches im Endergebnis aufgeführt werden	58
f) Getrennte Aufzeichnung von hygroskopischem und gebundenem Wasser	59
g) Wird bei 100° wirklich alles hygroskopische Wasser vertrieben?	60
B. Apparate zur direkten Wasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen. Allgemeine Vorsichtsmaassregeln	61
a) Steigers Toluolbad	62
b) Chatards Luftbad für Temperaturen bis 300° und darüber	63
5. Wasser. — Gesamtwasser oder gebundenes Wasser	65
A. Durch Feinzerreiben aufgenommenes Wasser	65
B. Bedenken gegen die Glühverlustmethode	66
C. Direkte Wägung des Wassers ohne Verwendung von Absorptionsgefässen. — Penfields Verfahren	67
a) Für leicht zu entwässernde Mineralien	67
b) Für schwer zu entwässernde Mineralien	68
D. Direkte Wägung des Wassers in Absorptionsgefässen	69
a) Penfields Verfahren	69
b) Goochs Apparate	70
c) Vorzüge der beschriebenen Apparatformen	74
d) Jannaschs Methoden	75
6. Kieselsäure, Trennung von Aluminium usw.	77
A. die verschiedenen Aufschlussmethoden	77
a) Allgemeine Betrachtungen	77
b) Zersetzung schwer aufschliessbarer Silikate mit Salzsäure unter Druck	79
c) Die Borsäureanhydridmethode von Jannasch und Heidenreich	79
a) Bereitung des Borsäureanhydrids	79
β) Behandlung leicht zersetzbarer Silikate	80
γ) Behandlung schwierig aufzuschliessender Silikate	80
δ) Weiterbehandlung nach dem Schmelzen	81
e) Einwände gegen die Borsäureanhydridmethode	81
d) Der Sodaaufschluss	82
a) Vorzüge des Natriumkarbonats vor Natriumkaliumkarbonat	82
β) Reinheit des Natriumkarbonats	82
γ) Die Schmelze mit normalem Natriumkarbonat	83

Inhalt.

XI

	Seite
δ) Der Aufschluss mit Natriumbikarbonat	85
ε) Weiterbehandlung nach dem Schmelzen.	85
B. Weiterbehandlung	86
a) Abscheidung der Kieselsäure	86
α) Gründe für die endgültige Annahme der hier befolgten Arbeitsweise	86
β) Arbeitsweise bei Abwesenheit merklicher Mengen Fluor	88
γ) Behandlung von Fluor haltigen Gesteinen und Mineralien	90
b) Das Glühen der Kieselsäure.	90
c) Berichtigung des Kieselsäurewertes	92
d) Genauigkeit der Kieselsäurebestimmung	92
e) Zusammensetzung des Rückstandes	93
f) Platin in den Filtraten	94
7. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe	94
8. Aluminium. — Gesamteisen	95
A. Indirekte Aluminiumbestimmung (Titan)	95
a) Vorbemerkungen	95
b) Fällung von Aluminium, Eisen usw. ohne Mangan	95
α) Fällung mit Ammoniak	95
β) Die Acetatmethode	97
c) Fällung des Eisens, Aluminiums usw. zusammen mit Mangan	99
α) Mit Ammoniak und Ammoniumsulfat	99
β) Mit Ammoniak und Ammoniumsulfid	101
d) Wiedergewinnung von Aluminium und Eisen aus den Filtraten.	101
α) Nach vorangegangener Ammoniakfällung	101
β) Nach einer Acetatfällung	101
γ) Nach einer Fällung mit Ammoniak und Ammoniumsulfat	102
e) Verglühen der Oxyde des Aluminiums, Eisens usw.	103
f) Wiedergewinnung der Kieselsäure und unter Umständen des Bariums aus dem Aluminiumniederschlag	103
α) Kieselsäure	103
β) Barium	106
B. Bestimmung des Eisens im Niederschlag von Aluminium usw.	106
a) Ohne Rücksicht auf Vanadin	106
α) Reduktion des Eisens	106
β) Titration des Eisens	108
γ) Weiterbehandlung der Lösung nach der Titration	109
b) Mit Berücksichtigung von Vanadin	109
c) Bestimmung des wahren Wertes für Ferrieisen	110
C. Verfahren, die eine mehr oder weniger direkte Bestimmung des Aluminiums anstreben	111
a) Nach Entfernung des Eisens als Sulfid	111
b) Durch Extraktion mit Alkalihydroxyd	111
c) Kombiniertes Verfahren nach Dittrich	112
d) Direkte Fällung des Aluminiums mit Phenylhydrazin	113
9. Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink	114
A. Schwierigkeiten einer genauen gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans	114

	Seite
B. Fällung der ganzen Gruppe und Abtrennung der einzelnen Glieder	115
a) Das Schwefelammoniumverfahren	115
α) Seine Vorteile und Nachteile	115
β) Fällung mit Ammoniumsulfid und Scheidung des Mangans und Zinks von Nickel, Kobalt und Kupfer.	116
b) Mangan und Zink	116
c) Nickel, Kobalt, Kupfer.	117
C. Kolorimetrische Bestimmung des Mangans	118
a) Vorbehandlung	118
b) Kolorimetrische Bestimmung des Mangans nach Behandlung mit Ammoniumpersulfat	118
10. Calcium und Strontium (Barium)	120
A. Trennung von Magnesium.	120
a) Die Oxalate von Calcium und Strontium werden gemeinschaftlich gefällt und geglüht	120
b) Bemerkungen über doppelte Fällung, Auswaschen und Glühen der Oxalate	121
B. Trennung des Strontiums (Bariums) vom Calcium	121
a) Mit Äther-Alkohol	121
b) Mit Amyl-Alkohol	122
C. Verhalten des Bariums	122
D. Trennung des Strontiums von Barium	122
E. Andere Verfahren das Gewicht des Calciums zu ermitteln. — Allgemeines	123
a) Maassanalytisches Verfahren	124
b) Wägung als Karbonat	125
c) Wägung als Sulfat	125
d) Wägung als Fluorid	125
11. Magnesium	125
A. Fällung	125
a) Bedingungen für die Erzielung eines normalen Niederschlages	125
b) Die Fällung	127
α) Erste Fällung	127
β) Zweite Fällung	128
B. Sammeln und Glühen des Niederschlages	128
a) Gewöhnliche Arbeitsweisen	128
b) Abänderung von Ulbricht	129
C. Entfernung von Verunreinigungen an Barium, Calcium und Mangan	130
a) Barium	130
b) Calcium	130
c) Mangan	131
D. Die Durchschnittsmagnesiumbestimmung ist leicht mit einem Fehler behaftet	132
12. Titan	132
A. Kolorimetrische Bestimmung mit Wasserstoffsperoxyd	132
a) Beschreibung des Verfahrens	132

Seite		Seite
115	b) Berücksichtigung der Eisensulfatfarbe	134
115	a) Man setzt die färbende Wirkung des in der Versuchslösung	
115	enthaltenen Eisens in Rechnung	134
	β) Man versetzt die Vergleichslösung mit Eisen	135
116	γ) Man versetzt die Vergleichslösung mit Phosphorsäure	135
116	c) Zweites Verfahren die auf Titan zu untersuchende Lösung herzurichten	136
116	B. Gewichtsanalytische Verfahren	137
117	a) Goochs Verfahren	137
118	a) Beschreibung des Verfahrens	137
118	β) Goochs Verfahren ist auf Zirkon haltige Gesteine nicht anwendbar	139
118	b) Baskervilles Verfahren	139
120	c) Verfahren von Dittrich und Pohl	140
120	C. Das kolorimetrische und das Goochsche Verfahren sind den älteren	
120	Methoden überlegen	140
120	13. Barium (Zirkon, seltene Erden, Gesamtschwefel, Chrom)	140
	A. Das allgemeine Verfahren	141
	B. Verfahren, wenn Zirkon und Schwefel nicht berücksichtigt werden .	143
121	14. Zirkon	143
121	A. Verfahren des Verfassers	143
121	B. Andere Verfahren	145
122	15. Andere seltene Erden	145
122	A. Das übliche Verfahren	146
122	B. Zweites Verfahren	146
123	16. Phosphor	147
124	A. Arbeitsweise bei Vorhandensein reichlichen Materials	147
125	a) Washingtons Verfahren der Vorbehandlung	147
125	b) Zweite Methode der Vorbehandlung	147
125	c) Weiterbehandlung	148
125	B. Verfahren bei spärlichem Untersuchungsmaterial	148
125	17. Chrom	149
125	A. Gewichtsanalytisches Verfahren	150
125	B. Kolorimetrisches Verfahren	150
127	a) Herstellung und Stärke der Vergleichslösung	151
127	β) Herrichtung der zu untersuchenden Lösung	151
128	γ) Die Farbvergleichung	151
128	C. Einige Vergleichszahlen	152
128	18. Vanadin (Chrom) und Molybdän	152
129	A. Verbreitung von Vanadin und Molybdän	152
130	B. Wertigkeitsstufe des Vanadins in den Gesteinen	153
130	C. Verfahren des Verfassers	154
130	a) Beschreibung des Verfahrens	154
131	b) Bestätigende qualitative Proben auf Vanadin	156
131	c) Verwendung des Verfahrens in Gegenwart von vergleichsweise	
132	viel Chrom	157
132	D. Kolorimetrische Bestimmung des Vanadins	160
132	19. Ferro Eisen	160
132	A. Oxydation des Ferro Eisens in Mineralien während des Zerkleinerns.	160
132	Vorbereitung der Probe	160

	Seite
B. Vergleich des Aufschlussverfahrens im Einschmelzrohr mit der Fluss- säuremethode. Unbrauchbarkeit des ersteren in der Gesteinsanalyse	165
C. Das abgeänderte Mitscherlich Verfahren	167
α) Konzentration der Säure	167
β) Füllen, Zuschmelzen und Erhitzen des Rohres	168
γ) Gründe für das Einleiten von Kohlendioxyd und für die Wahl des hier beschriebenen Zuschmelzverfahrens	169
D. Das Flussäureverfahren	169
a) Grundlage des Verfahrens	169
b) Nachteile des Verfahrens	170
α) Oxydierbarkeit von zweiwertigem Mangan durch Permanganat in Gegenwart von Flussäure	170
β) Empfindlichkeit des zweiwertigen Eisens gegen freien Sauer- stoff in Gegenwart von Flussäure oder eines Fluorides	172
c) Einfluss von Sulfiden, Vanadin und kohlgiger Substanz auf die Ferro- eisenbestimmung mit Hilfe der Flussäuremethode	174
α) Sulfide	174
β) Vanadin	176
γ) Kohlige Substanz	176
d) Das Verfahren in seinen verschiedenen Spielarten	177
α) Nach Pratt (abgeändert).	177
β) Nach Cooke.	178
γ) Nach Treadwell.	180
E. Unsicherheiten in der Ferrocisenbestimmung	181
20. Die Alkalien	182
A. Das Verfahren von Lawrence Smith	182
a) Seine Vorteile	182
b) Reagentien und Versuchsanordnung	182
c) Behandlung des Mineralpulvers	183
d) Beseitigung von Calcium und Schwefelsäure	184
e) Fällung des Kaliums	185
f) Natrium und Lithium	186
α) Abscheidung des Lithiums nach Gooch	187
B. Abtrennung der Alkalien nach anderen Verfahren	188
a) Das Quecksilberoxydverfahren	188
b) Das Ammoniumkarbonatverfahren	188
c) Das Amylalkoholverfahren	189
21. Kohlendioxyd, Kohle	189
A. Qualitative Prüfung auf Kohlendioxyd	189
B. Quantitative Bestimmung der Kohlensäure	190
a) Direktes Verfahren	190
b) Indirektes Verfahren	192
C. Kohlenstoff	194
22. Chlor	194
A. Art seines Vorkommens in Gesteinen	194
B. Bestimmung des wasserlöslichen Chlors	194
C. Bestimmung des säurelöslichen Chlors	195
a) Mit Hilfe von Salpetersäure	195
b) Mit Hilfe von Salpeter- und Flussäure	196
D. Bestimmung des Chlors durch Alkalischemelze	196

Seite	Inhalt.	XV Seite
	23. Fluor (Kieselsäure in Gegenwart von Fluor)	196
165	A. Unvollkommenheit der qualitativen Fluorprobe	196
167	B. Direkte Bestimmung des Fluors	197
167	a) Berzelius' Verfahren	197
168	b) Prüfung des Calciumfluorids	199
	c) Genauigkeit des Verfahrens	200
169	d) Bestimmung der Kieselsäure	201
169	C. Steigers indirektes Verfahren	201
169	24. Schwefel	205
170	A. Bestimmung seiner Bindungsform	205
	B. Quantitative Bestimmung	206
170	a) Gesamtschwefel	206
	b) Getrennte Bestimmungen	207
172	25. Bor	208
174	26. Einige Bestandteile von untergeordneter Wichtigkeit	210
174	27. Beim Erhitzen flüchtige Gase und Dämpfe	211
176	28. Besondere Untersuchungen	212
176	A. Auffindung von Nephelin in Gegenwart von Olivin	213
177	B. Bestimmung der löslichen Kieselsäure	213
177	Analyse der Karbonatgesteine	215
178	I. Teil. Einleitung	215
180	29. Qualitativer Vergleich zwischen Karbonat- und Silikatgesteinen	215
181	30. Mineralzusammensetzung der Karbonatgesteine	218
182	31. Unterscheidung von Karbonaten durch ihr Verhalten verschiedenen Re-	
182	agentien gegenüber	221
182	a) Verschiedene Löslichkeit in Wein- und Zitronensäure und in saurem	
182	schwefelsaurem Kalium	221
183	b) Meigens Reaktion zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit	222
184	c) Unterscheidung zwischen Calcit und Dolomit	222
185	II. Teil. Genaue Analysenmethoden	224
186	32. Kieselsäure. Trennung von Aluminium usw.	224
187	A. Die Zersetzung des Gesteins	224
188	a) Der unorganische Rückstand soll getrennt untersucht werden	224
188	b) Der unorganische Rückstand soll nicht getrennt untersucht werden	
189	a) Durch starkes Glühen und nachfolgendes Lösen in Salzsäure	225
189	β) Durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und nachfolgendes Lösen	
189	in Säure	227
190	B. Abscheidung der Kieselsäure	227
190	33. Aluminium, Gesamteisen, Titan (Kieselsäure, Mangan); Phosphor usw.	
192	werden mitgefällt	228
194	A. Fällung von Aluminium, Eisen usw.	229
194	a) Gemeinsame Fällung von Aluminium, Eisen, Mangan, Titan und	
194	Phosphor mit Ammoniumsulfid	229
194	b) Fällung von Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor mit Ammoniak	23
195	c) Fällung von Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor mit Hilfe des	
195	Acetatverfahrens	231
196	B. Behandlung des Filtrats von Aluminium usw.	231
196		

	Seite
C. Lösung und Trennung der in A. und B. erhaltenen Oxyde	231
a) Kieselsäure (Barium)	232
b) Eisen	232
c) Titan	232
d) Aluminium	233
34. Mangan	233
A. In den Filtraten von 33. B	233
B. Gesonderte Bestimmung des Mangans	234
35. Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, seltene Erden, Chrom, Vanadin und Molybdän	234
36. Calcium, Strontium, Barium, Magnesium (Mangan)	235
37. Phosphor	236
38. Ferroeisen	237
A. In Abwesenheit von kohligter Substanz	237
a) Ferroeisen des in Schwefelsäure löslichen Teils	237
b) Ferroeisen im unlöslichen Rückstand	238
c) Gesamtferroeisen	238
B. In Gegenwart kohligter Bestandteile	238
39. Alkalien	239
40. Kohlendioxyd, Kohlenstoff (Wasser)	239
A. Bestimmung des Kohlendioxyds	239
B. Bestimmung des Kohlenstoffs aus kohligter Substanz	239
C. Gleichzeitige Bestimmung des Wassers, des Karbonat- und des organischen Kohlenstoffs	240
41. Chlor	241
42. Fluor	241
43. Schwefel	242
A. Ermittlung seiner Bindungsform. Bestimmung des Sulfatschwefels	242
B. Bestimmung des Gesamtschwefels	242
a) Die Sulfide werden in Sulfate verwandelt	242
α) Durch einfaches Glühen	242
β) Durch Aufschliessen mit Soda	243
b) Weiterbehandlung nach dem Glühen	243
44. Wasser	244
A. Hygroskopisches Wasser	244
B. Gebundenes Wasser	244
III. Teil. Abgekürzte Analyse	244
45. Zersetzung und Lösung	245
46. Kieselsäure	245
47. Aluminium, Eisen usw.	246
48. Calcium	247
49. Magnesium	248
50. Alkalien	248
51. Kohlendioxyd	248
52. Schwefel	248
53. Wasser	248
54. Glühverlust	248
Verzeichnis der Abbildungen	250
Namen- und Sachverzeichnis	251

Seite
231
232
232
232
233
233
234
234
235
236
237
237
237
238
238
238
239
239
239
239
240
241
241
242
242
242
242
243
243
244
244
244
244
245
245
246
247
248
248
248
248
248
250
251

Einleitung.

Gegenstand und Zweck des vorliegenden Buches.

Die Literatur über die Analyse der Silikate ist ausgedehnt, aber verstreut. Bis zur Veröffentlichung des Bulletin Nr. 148 der geologischen Landesanstalt gab es, im Lichte moderner analytischer Methoden, keine befriedigende Darstellung der bei solchen Analysen innezuhaltenden Arbeitsweise und der dabei zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln. Ganz besonders fehlte eine solche bei Bestimmung einiger seltenerer Elemente, oder solcher, die, wie man in den letzten Jahren gefunden hat, ohne gerade selten zu sein, regelmässig, aber nur in kleinen Mengen vorhanden sind.

Das Kapitel über Gesteinsanalysen in jenem Bulletin sollte kein Leitfaden der Mineral- oder der Gesteinsanalyse sein, sondern es sollte vornehmlich die Prinzipien und Methoden zur Darstellung bringen, nach denen die Mehrzahl der bis dahin aus dem Laboratorium der geologischen Landesanstalt hervorgegangenen Analysen durchgeführt war, und zugleich einen Maassstab für die Zuverlässigkeit jener Analysen geben. Ferner hatte man gehofft, die von den Chemikern der geologischen Landesanstalt seit der Gründung ihres ersten chemischen Laboratoriums in Denver gewonnenen Erfahrungen möchten allen Chemikern nützlich sein, die sich mit Mineral- oder Gesteinsanalysen beschäftigen. Die günstige Aufnahme, die das Bulletin Nr. 148 bei den Chemikern fand, führte zu einer Wiederveröffentlichung eines Teiles in erweiterter Form als Bulletin Nr. 176 im Jahre 1900. Seitdem sind zwei andere Abhandlungen über Gesteinsanalyse erschienen: Manual of the Chemical Analysis of Rocks, von Dr. H. S. Washington (1904) und Anleitung zur Gesteinsanalyse, von Dr. Max Dittrich (1905). Die erste lehnt

Hillebrand, Die Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine.

sich eng an das Bulletin Nr. 176 an; die zweite nimmt zwar einige der in jenem Bulletin empfohlenen Methoden auf, bevorzugt aber diejenigen, die in Deutschland gebräuchlicher sind als in den Vereinigten Staaten. Beide unterscheiden sich vom Bulletin Nr. 176 dadurch, dass sie theoretischen Erörterungen, wie auch der Bestimmung der weniger häufigen Bestandteile, geringeren Raum gewähren. Dr. Washingtons Buch begibt sich sehr weit in die Darstellung von Einzelhandgriffen, da es für Chemiker, Petrographen, Mineningenieure und für solche geschrieben ist, die mit dem Studium der quantitativen Analyse sich nicht eingehend beschäftigt haben. Beide Bücher haben daher die Veröffentlichung der geologischen Landesanstalt nicht überflüssig gemacht. Im Gegenteil scheint, da inzwischen einige Methoden erprobt, oder durch bessere ersetzt sind, der Zeitpunkt für eine Wiederveröffentlichung in durchgesehener Form ganz geeignet zu sein.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass für den Gebrauch des Studierenden einige Methoden und Vorschriften in den früheren Veröffentlichungen zu kurz dargestellt waren. Sie wurden daher, wo es erforderlich schien, wesentlich ausführlicher behandelt.

Da die hauptsächlichsten Karbonatgesteine einen so wichtigen Bestandteil der Erdkruste ausmachen, und die Kenntnis ihrer Zusammensetzung dem Geologen gleich wertvoll ist wie dem Zementfabrikanten, der sie heute im grössten Maasstabe gebraucht, wurde ein besonderer, den Analysen dieser Steine gewidmeter Abschnitt hinzugefügt. Da diese Stoffe meist kieselsäurehaltig sind, ferner in ihnen die meisten derjenigen Bestandteile gefunden werden, denen man bei der Analyse der Silikate begegnet, so sind auf sie mit nur unwesentlichen Abänderungen dieselben analytischen Prinzipien wie auf jene anwendbar. Naturgemäss verlangen und erfahren sie eine kürzere Behandlung.

Die bei der Analyse von Gesteinen ausserirdischen Ursprungs, den mehr oder weniger steinigen Meteoriten, oftmals auftretenden besonderen Probleme sind hier nicht behandelt. Analysen dieser Art sollten niemals dem Ungeübten anvertraut werden, sondern nur dem Chemiker, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften der eigenartigen mineralischen Bestandteile dieser Stoffe kennt und Erfahrung genug hat, den Kampf mit den zuweilen grossen Schwierigkeiten, die sie darbieten, aufzunehmen.

Die im Folgenden beschriebenen Methoden sind nicht beschränkt auf diejenigen, die gegenwärtig im Laboratorium der geologischen Landesanstalt üblich sind. Es wird eine Anzahl anderer, von denen man wusste oder glaubte, sie seien zuverlässig, aufgeführt, damit die-

jenigen, welche diese Abhandlung als praktischen Leitfaden benutzen wollen, die Möglichkeit einer Auswahl haben in dem Falle, dass ausgedehnte Apparate oder komplizierte Vorrichtungen, wie sie zuweilen benutzt werden, nicht zu beschaffen sind. Da wo indessen häufig Analysen von Silikaten und Kalksteinen zu machen sind, bedeutet es schliesslich doch Ersparnis an Zeit und Geld, dauernde Einrichtungen für bequeme Bestimmung von Wasser, Kohlendioxyd, Ferroeisen, für Reduktionen im Wasserstoffstrom usw. zu treffen.

Ich hatte beabsichtigt, ein Kapitel über die angenäherte Trennung einiger Mineralien auf mechanischem Wege mit Hilfe der verschiedenen dafür gebräuchlichen Methoden, als durch Schlämmen, mittelst schwerer Lösungen und des Magneten beizufügen, aber Zeitmangel und in Wahrheit ungenügende Erfahrung im Gebrauch einiger jener Methoden und Lösungen veranlassten mich darauf zu verzichten. Diejenigen, die über diese Methoden Auskunft suchen, werden verwiesen auf die Werke von Rosenbusch-Wülfing, Mikroskopische Physiographie der Mineralien und Gesteine Bd. I (1904), Rosenbusch-Iddings, Microscopical Physiography of Rockmaking Minerals 4. Auflage (1903) und Ferdinand Zirkel, Lehrbuch der Petrographie, 2. Auflage Bd. I.

Meinen Kollegen, den Herren Dr. F. W. Clarke, Dr. E. T. Allen, Dr. E. C. Sullivan, George Steiger und W. T. Schaller sage ich herzlichsten Dank für kritische Winke, Anregungen und gelegentliche tätige Mithilfe.

Analyse der Silikatgesteine.

I. Teil.

Einleitung.

1. Wichtigkeit vollständiger und genauer Analysen.

Die Zusammensetzung der letzten Bestandteile der Erdkruste — der verschiedenen in ihr sich findenden Mineralien, von denen viele sich am Aufbau ihrer Gesteine beteiligen — war das Lieblingsthema der grossen Chemiker in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts, und den unverdrossenen Fleiss und die Gewissenhaftigkeit von Männern wie Berzelius, Wöhler und anderen haben die Chemiker unserer Tage allen Grund dankbar anzuerkennen. Wenn man ihre begrenzten Hilfsmittel in bezug auf Laboratoriumseinrichtungen und Beschaffenheit ihrer Reagentien sich vorstellt, so ist die Vorzüglichkeit ihrer Leistungen fast wunderbar zu nennen. Unmittelbar aus ihr hervorgehend, und auf das innigste mit ihr verbunden, gesellte sich der Analyse der Mineralien diejenige ihrer mehr oder weniger komplizierten Gemische — der Gesteine; und beim Studium dieser unterstützte eine Menge Chemiker die Petrographen und Mineralogen. Jahrzehntelang wurden jährlich Hunderte von Analysen aller Grade von Zuverlässigkeit und Vollständigkeit ausgeführt. Mit dem Heranwachsen der mit einem Male sich ausserordentlich entfaltenden sogenannten organischen Chemie geriet die unorganische Chemie sozusagen in Missgunst. In vielen und gerade den besten europäischen Laboratorien wurde die Ausbildung in der Mineralanalyse, die bis dahin als selbständiger Teil des Studienganges gegolten hatte, zu einem blossen Vorspiel zu dem sich immer mehr ausbreitenden Studium der organischen Verbindungen. Diese, sich in ihrer Zahl schnell vervielfältigenden Körper boten ein leichtes und bequemes Feld eigener Forschung und möglichen Gewinnes und reizten daher den jungen Chemiker mehr als das oft bearbeitete und, wie es schien, abgerntete Feld der unorganischen Chemie. Auf einen Studierenden,

der seine Zeit einem schwierigeren anorganischen Problem widmete kamen vielleicht fünfzig, die an dem jetzt so ungeheuren Bau der Kohlenstoffchemie mitarbeiteten. Die Unterweisung des Studierenden in der Mineralanalyse wurde beschränkt auf die üblichen Trennungen der häufigeren, in merklichen Mengen auftretenden Stoffe. Es wurde wenig Rücksicht genommen auf Spuren anderer Elemente und noch weniger wurde untersucht, ob im Ergebnis der Analyse auch alles verzeichnet war, was das Mineral oder das Gestein wirklich enthielt.

Den wenigen, mit Gesteinsanalysen beschäftigten Chemikern erstanden mit der Einführung verbesserter petrographischer Untersuchungsmethoden, besonders durch die Anwendung von Dünnschliffen und den Gebrauch schwerer Lösungen Hilfe und Anregungen insofern, als auf der einen Seite die qualitative mineralische Zusammensetzung eines Gesteins mit beträchtlicher Genauigkeit vorläufig ermittelt werden konnte und auf der anderen Seite eine chemische Untersuchung der mehr oder weniger vollständig geschiedenen Einzelbestandteile möglich wurde. Das Mikroskop überhob oft der Notwendigkeit, umständliche und zeitraubende qualitative Proben vorzunehmen, und die schweren Lösungen erleichterten dadurch, dass sie eine Anreicherung oder Abscheidung einzelner Gemengteile zuließen, die Auffindung von Elementen, deren Gegenwart lange übersehen worden war.

Inzwischen wurden mit dem Fortschreiten der Chemie weitere Methoden und Reagentien zur qualitativen Auffindung und zur quantitativen Abscheidung und Bestimmung empfohlen und andere neu entdeckt. Das Vertrauen, das man in einige wohlangesehene Methoden bezüglich ihrer Zuverlässigkeit gesetzt hatte, erwies sich als ungerechtfertigt; einige mussten ganz verworfen werden, andere blieben in Abänderungen weiter verwendbar. In dieser Erkenntnis wurde es möglich, viele in früheren Analysen zutage getretene und bis dahin unverständliche Abweichungen in der Zusammensetzung einiger Typen oder Varietäten von Gesteinen aufzuklären. Dabei stellte es sich heraus, dass in nicht wenigen Fällen Beziehungen und Unterschiedlichkeiten, die eine genauere Untersuchung ans Licht führte (vergl. S. 7), verdeckt worden waren, weil man unterlassen hatte, die Gegenwart eines oder mehrerer Elemente zu erwähnen. Infolgedessen fassten diejenigen Chemiker und Petrographen, die am besten geeignet waren sie auf ihre Zuverlässigkeit hin zu beurteilen, ein gewisses Misstrauen gegen viele der älteren Arbeiten. Dies und die Unvollständigkeit fast aller Arbeiten aus früherer (und leider auch vieler aus neuester) Zeit, in bezug auf die jetzt stark angewachsene Zahl derjenigen Elemente, die sich normaler Weise an der Zusammensetzung der Gesteine beteiligen, ver-

mindern mehr und mehr den Wert des alten Materials für die wachsenden Anforderungen des Petrographen¹⁾.

Und noch immer sind diese Anforderungen, mit wenigen Ausnahmen, in keiner Weise so weitgehend, wie sie es sein sollten. Häufig wird die Analyse einem Studierenden anvertraut, der nur die Erfahrung hat, die er bei der Analyse von ein paar künstlichen Salzen oder eben so vielen vergleichsweise einfachen natürlichen Mineralien gewann, beraten durch einen analytischen Lehrer, dessen Erfahrungen in Gesteinsanalysen nur wenig grösser zu sein pflegen als seine eigenen. Mit anderen Worten, die Lösung einer der schwierigsten Aufgaben in der praktischen Analyse wird von einem Anfänger erwartet, und seine Resultate werden befriedigt entgegengenommen und ohne weiteres breit veröffentlicht. Aber selbst für denjenigen, der mit dem Gegenstande völlig vertraut ist, bleibt die Gesteinsanalyse ein schwieriges und ihn oft auf die Probe stellendes Problem. Mag einen auch hier lange Übung in den Stand setzen manche Dinge fast mechanisch zu tun, so treten doch zuweilen überraschende Fragen auf, deren richtige Auffassung und Beantwortung ein geschultes Urteil erfordern, und in manchen der sogenannten einfachsten quantitativen Bestimmungen ist immer noch Gelegenheit zu nützlicher Arbeit. Wenn Resultate irgend wirklichen Nutzen für Zwecke wissenschaftlicher Auswertung und Vergleichung haben sollen, so müssen sie das Arbeitsergebnis eines Chemikers sein, der imstande ist, sich durch die Schwierigkeiten einer Analyse hindurchzufinden, in der mit weitgehender Genauigkeit von 15 bis zu 25 Bestandteilen zu trennen und zu bestimmen sind; und dies darf sich ein Anfänger niemals zutrauen. Der gewissenhafte Chemiker sollte sich dies besonders angelegen sein lassen. Er sollte mit dem doppelten Zweck vor Augen arbeiten: einmal denen, die nach ihm kommen, die Arbeit zu erleichtern, so dass sie seine Arbeit ohne viel Nachprüfungen benützen können, und andererseits sein Ansehen zu mehren durch die Anerkennung, die einer Arbeit, welche die Prüfung der Zeit bestanden hat, stets gezollt wird.

¹⁾ Dr. Henry S. Washington hat in den Professional Papers der United States Geological Survey Nr. 14 (Chemical analyses of igneous rocks published from 1884 to 1900, with a critical discussion of the character and use of analyses) und Nr. 28 (The superior analyses of igneous rocks from Roth's Tabellen, 1869 to 1884, arranged according to the quantitative system of classification) sich dadurch ein grosses Verdienst erworben, dass er in den Tausenden seit 1869 veröffentlichten Analysen die grosse Masse der dort aufgehäuften Daten sichtet. Nach einer systematischen kritischen Untersuchung hat er einer jeden Analyse eine bestimmte Wertzahl einer Skala mit 5 Einheiten gegeben. Manche dieser Zahlen mögen ungenau sein, aber in den meisten Fällen geben sie zweifellos einen recht guten Maassstab für die Bewertung einer einzelnen Analyse.

Wie wenig bekannt die Prinzipien der Behandlung so schwieriger Stoffe und der genauen Trennung und Bestimmung ihrer Bestandteile sind, selbst, wenn deren Zahl vergleichsweise klein ist, hat sich in den letzten 5 Jahren in überraschender Weise gezeigt. Und zwar geschah dies bei der Arbeit mehrerer Chemikerausschüsse, die mit der Untersuchung der in verschiedenen Zweigen der technischen Chemie angewendeten Methoden, für die Analysen oder Proberanalysen von Zinkerzen, von Schlacken aus der Kupfererzerschmelzung, von tonigen Kalksteinen und Zementen betraut waren. In allen Fällen tritt eine sehr traurige Unfähigkeit zutage, übereinstimmende Resultate zu erhalten, nicht nur bei denjenigen, die noch keine grössere Erfahrung besitzen, sondern auch bei solchen, bei denen man völlige Vertrautheit mit dem einzelnen Gebiet vorausgesetzt hatte. Im Felde der Silikatanalyse ist einige Besserung eingetreten, seit diese Ausschüsse sich der Sache annahmen und selbst Untersuchungen in die Wege leiteten, und weitere Besserung darf noch erwartet werden. Bis jetzt aber ist die Sachlage nichts weniger als zufriedenstellend. Die Kunst des Analysierens bedarf in unseren Ausbildungsanstalten dringend einer gründlicheren Behandlung.

Der Petrograph wiederum sollte für seine Analysen die Forderung grösstmöglicher Vollständigkeit stellen und sich nicht, wie das oft geschieht, mit der Bestimmung von Kieselsäure, Aluminium, den Oxyden des Eisens, Calcium, Magnesium, den Alkalien und Wasser begnügen. Zuweilen mag das ja zu rechtfertigen sein und dem unmittelbaren Zweck der Analyse völlig genügen, aber auf der anderen Seite kann ihre Unvollständigkeit Dinge verschleiern, die dem aufmerksamen Beobachter willkommene Anregung bieten könnten und sie kann, was noch wesentlicher ist, wirklich irreführen. Ich selbst habe genug Fälle beobachtet, wo aus solchen Analysen ganz falsche Schlüsse gezogen worden sind und die dieses Verlangen nach grösserer Vollständigkeit in den für rein wissenschaftliche Zwecke ausgeführten Gesteins- und Mineralanalysen völlig rechtfertigen¹⁾.

Die Wichtigkeit des eben Gesagten erhellt aus dem Unterschiede zwischen den beiden unten angeführten Analysen. Zwar wurden die Proben zu weit auseinanderliegenden Zeiten und von verschiedenen Personen entnommen und analysiert, aber sie waren ohne Frage von derselben Gesteinsmasse. Wie sehr auch innerhalb gewisser Grenzen die relativen Verhältnisse der einzelnen mineralischen Gemengteile sich

¹⁾ Eine ausführliche Würdigung dieses Punktes findet man in H. S. Washington, Manual of the Chemical Analysis of Rocks, 1904, S. 8—17.

verschieben mögen, so kann doch keinesfalls bezweifelt werden, dass alle in der zweiten Analyse gefundenen Elemente wirklich in allen Teilen der Gesteinsmasse vorhanden waren.

Analysen

von Proben derselben Gesteinsmasse, zu verschiedenen Zeiten entnommen.

	Frühere Analyse	Spätere Analyse ¹⁾
SiO ₂	54.42	53.70
TiO ₂		1.92
Al ₂ O ₃	13.37	11.16
Cr ₂ O ₃		0.04
Fe ₂ O ₃	0.61 ²⁾	3.10
FeO	3.52 ²⁾	1.21
MnO		0.04
CaO	4.38	3.46
SrO		0.19
BaO		0.62
MgO	6.37	6.44
K ₂ O	10.73	11.16
Na ₂ O	1.60	1.67
Li ₂ O	Spur	Spur
H ₂ O unter 110 ⁰		0.80
H ₂ O über 110 ⁰	2.76 ³⁾	2.61
CO ₂	1.82	—
P ₂ O ₅		1.75
SO ₃		0.06
F		0.44
Cl		0.03
	99.58	100.40
Minus O für F		0.19
		100.21

¹⁾ Eine noch neuere Analyse eines anderen Gesteins derselben Serie hat gezeigt, dass wahrscheinlich diese spätere Analyse selbst zum Teil unvollständig und ungenau ist — unvollständig, weil wahrscheinlich noch 0.2% oder mehr ZrO₂ vorhanden sind — ungenau wegen des Irrtums im Al₂O₃ dadurch, dass ZrO₂ für Al₂O₃ gerechnet wurde, und ferner deswegen, weil bei Gegenwart von Zirkon das Titan nicht vollständig fällbar ist nach der dabei benutzten Methode von Gooch. Dieser letzte Fehler beeinflusst die Werte von TiO₂ und von Al₂O₃ (vgl. β, S. 139.)

²⁾ Die Tatsache, dass wiederholte Bestimmungen der Eisenoxyde in diesen und verwandten Gesteinen derselben Gegend stets ein grosses Überwiegen des Ferrieisens

Ein anderes Beispiel ähnlicher Art wird im Folgenden vorgeführt. Auch hier sind gewisse Abweichungen aus natürlichen Verschiedenheiten in den Verhältnissen der einzelnen Mineralbestandteile zueinander erklärlich. Aber es ist kaum zu bezweifeln, dass TiO_2 , BaO , SrO , P_2O_5 und SO_3 in beiden Proben in annähernd denselben Mengen vorhanden waren. In der früheren Analyse wurde die Bestimmung einiger für unwichtig gehaltener Bestandteile absichtlich unterlassen oder nur qualitativ vorgenommen, mit einem Ergebnis, das für das völlige Verständnis der mineralogischen Natur des Gesteins nur irreleitend sein kann.

Analysen

von Proben derselben Gesteinsmasse, zu verschiedenen Zeiten entnommen

	Frühere Analyse	Spätere Analyse
SiO_2	44.31	44.65
TiO_2	nicht best.	0.95
Al_2O_3	17.20	13.87
Fe_2O_3	4.64	6.06
FeO	3.73	2.94
MnO	0.10	0.17
CaO	10.40	9.57
SrO	—	0.37 ¹⁾
BaO	—	0.76
MgO	6.57	5.15
K_2O	3.64	4.49
Na_2O	4.45	5.67
Li_2O	—	Spur
H_2O unter 110°	0.77	0.95
H_2O über 110°	—	2.10
H_2O durch Glühen	3.30	—
CO_2	—	0.11
P_2O_5	—	1.50
Cl	—	Spur
SO_3	—	0.61
	99.11	99.92

zeigen, legt die Vermutung nahe, dass die Werte der beiden Oxyde in der ersten Analyse versehentlich vertauscht worden sind.

³⁾ Aus der publizierten Analyse geht nicht hervor, ob damit Gesamtwasser oder, wohl wahrscheinlicher, das oberhalb 100° zurückbleibende Wasser gemeint ist.

¹⁾ Nicht ganz frei von CaO .

F. W. Clarke hat gezeigt, dass in den Gesteinen der Erdkruste der Prozentgehalt von Titan- und Phosphorsäureanhydrid zusammen, im Mittel aus Hunderten von Analysen, 0.8% beträgt. Wird ihre Bestimmung unterlassen, so kommt der Fehler in den Aluminiumwert. Wenn nun dieser einer Berechnung des Feldspatgehaltes zugrunde gelegt wird, so leuchtet ein, dass der so ermittelte Wert dann mit einem recht beträchtlichen Fehler, der unter Umständen mehrere Prozente des Gesteins ausmacht, behaftet sein kann.

Von wie grosser Wichtigkeit die Vollständigkeit in den Analysen ist, mögen noch eindringlicher ein paar Tatsachen vor Augen führen, die sich bei den vielen hundert in diesem Laboratorium ausgeführten Analysen ergeben haben. Mit völliger Bestimmtheit hat sich gezeigt, dass in den Vereinigten Staaten Barium und Strontium fast nie fehlende Bestandteile der Eruptivgesteine und vieler ihrer Umwandlungsprodukte sind. Ihre Menge beträgt gewöhnlich unter 0.1% für jedes der beiden Oxyde, doch gehören grössere Beträge keineswegs zu den Seltenheiten. Fernerhin ist die Menge des Bariums fast ohne Ausnahme grösser als die des Strontiums; von noch grösserer Wichtigkeit aber ist die Tatsache, dass die Eruptivgesteine der Rocky Mountain Gegend, soweit untersucht, im Mittel einen höheren Prozentgehalt an beiden Metallen aufweisen, als die Gesteine der östlicher und der mehr nach Westen gelegenen Gegenden der Vereinigten Staaten. Die folgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung gewisser Typen von Rocky Mountain-Eruptivgesteinen: Von sieben, eine Koloradoreihe bildenden Gesteinen enthielten sechs von 0.13 bis zu 0.18% BaO, dagegen der siebente 0.43%. Für sechs dieser Gesteine schwankte das SrO zwischen 0.07 und 0.13% und betrug 0.28 in dem mit dem höchsten Bariumgehalt. In dreizehn geologisch verwandten Gesteinen aus Montana, unter denen sowohl basische wie auch saure und dazwischen liegende Typen vorhanden waren, wechselte der Gehalt an BaO von 0.19 bis 0.37% mit einem Mittelwert von 0.30%. Drei andere derselben Serie enthielten 0.10 oder weniger, jedoch das siebzehnte 0.76% BaO. Der Wert für SrO bewegte sich zwischen 0.37%, dem zuletzt genannten Bariumwert entsprechend, und einem Mittelwert von 0.05% bei den übrigen sechzehn. Gewisse eigentümliche Gesteine aus Wyoming haben von 0.62 bis zu 1.25% BaO und von 0.02 bis 0.33% SrO. Sicherlich hat diese Anreicherung gewisser Elemente in bestimmten geographischen Zonen eine Bedeutung, welche die künftigen Geologen aufklären werden, wenn die heutigen es auch noch nicht können.

Auch Vanadin ist ein Element, auf das nur wenige Chemiker bei Eruptivgesteinen geachtet haben, obwohl sein Vorkommen in Magnetiten

und anderen Eisenerzen schon lange bekannt ist. Sein Vorkommen in den verschiedenartigsten Gesteinen und Erzen erwähnt 1875 A. A. Hayes. Nach Thorpes „Dictionary of Chemistry“ soll es in kleinen Mengen mit Titan zusammen durchweg in allen primären Granitgesteinen vorhanden sein (Dieulafait), von Deville im Bauxit, Rutil und in vielen anderen Erzen, ferner von Bechi und Anderen in Pflanzenaschen, in tonigen Kalksteinen, Schiefen und Sanden gefunden worden sein. Weiter finden sich die Angaben, dass viele französische und australische¹⁾ Tone bis zu 0.1% V_2O_5 , einige Basalte 0.02 bis 0.03% enthalten, dass in einer Kohle unbekannter Herkunft 0.24, in einer Kohle aus Peru 0.45% beobachtet worden sind. Noch später hat in diesem Laboratorium eine nahezu auf das ganze Landgebiet der Vereinigten Staaten sich erstreckende Untersuchung von etwa 100 Gesteinsarten, meist Eruptivgesteinen, qualitativ und quantitativ seine Verbreitung gezeigt und ausserdem ergeben, dass es vorwiegend in kieselsäurearmen Eruptivgesteinen vorkommt, in kieselsäurereichen dagegen fast oder völlig fehlt. In einigen der basischeren Gesteine tritt es zuweilen in Mengen auf, die hinreichen, wenn es nicht gesondert bestimmt und abgezogen wird (vgl. β , S. 176), erstlich die Werte der Eisenoxyde zu beeinflussen. Da aber auf die genaue Bestimmung dieser letzteren der Petrograph grossen Wert legt, so ist dieser Umstand von beträchtlicher Wichtigkeit.

Dieselbe Untersuchung brachte auch einige Aufklärung über die Verbreitung des Molybdäns. Dies Element scheint auf die kieselsäurereicheren Gesteine beschränkt zu sein und in Mengen vorzukommen, die weit unter denen liegen, in denen das Vanadin gewöhnlich gefunden wird.

Endlich, wenn ich es in den letzten Jahren mir nicht zur Gewohnheit gemacht hätte, bei Gesteinen immer nach Schwefel zu suchen, selbst wenn dem Auge keine Sulfide erkennbar waren, dann wäre man nicht auf den zunächst unwahrscheinlichen Gedanken gekommen, er könnte doch in sulfidischer Form zugegen sein und daher zusammenhängen mit den so lange rätselhaften Abweichungen in den Ergebnissen der Ferroeisenbestimmung, einerseits nach der Mitscherlich'schen und andererseits nach der Flussäuremethode (vgl. **B**, S. 166).

Wenn ich hier die nachdrückliche Forderung grösserer Genauigkeit bei analytischen Arbeiten aufstelle — was auf Kosten ihrer Menge geschehen müsste —, so bin ich doch weit entfernt zu verlangen, dass

¹⁾ Seine weite Verbreitung in australischen Erzen, Kohlen usw. hat unlängst J. C. H. Mingaye bestätigt: Records Geol. Survey New South Wales, Vol. 7, pt. 3, S. 213 (1903).

bei jeder Analyse ein im Vergleich zu dem unmittelbar verfolgten Zweck unverhältnismässig grosser Zeitaufwand gemacht werden sollte. Aber im allgemeinen sollte verlangt werden, dass im üblichen Gange der quantitativen Analyse diejenigen Bestandteile berücksichtigt werden, von denen angenommen werden kann, dass sie in Mengen vorliegen, welche ihre Bestimmung in der gewöhnlichen Analysenprobe von etwa 1 g für SiO_2 , Al_2O_3 usw. und bis zu 2 g für gewisse andere Bestandteile zulassen. Zum mindesten qualitativ sollte ihre Anwesenheit oder Abwesenheit ermittelt und im Ergebnis verzeichnet werden. Wo wenig mehr als Spuren vorhanden sind, kann diese Feststellung allein genügen. Denn es ist oft wichtiger zu wissen, ob ein Element zugegen ist oder nicht, als sagen zu können, dass seine Menge genau 0.02 oder 0.06% beträgt. In der Aufstellung des Analysenergebnisses sollte es besonders vermerkt werden, wenn die Bestimmung von Substanzen, deren Gegenwart man vermuten musste, absichtlich oder zufällig unterlassen wurde. Tut er das nicht, so setzt sich der Analytiker ungünstiger Beurteilung aus, wenn in späterer Zeit seine Arbeit nachgeprüft wird und neue Analysen ihre Unvollständigkeit dartun.

Schliesslich, wenn irgend zugänglich, sollte der chemischen Analyse eine gründliche mikroskopische Untersuchung des Gesteins im Dünnschliff vorangehen. Diese kann dem Chemiker eine sehr grosse Hilfe werden, wenn sie ihm die Gegenwart unvermuteter Bestandteile oder das Vorhandensein ungewöhnlich grosser Mengen anderer Stoffe zeigt. Dadurch notwendig werdende Abänderungen in seinem analytischen Verfahren kann er dann möglicherweise ohne unnützen Verlust an Zeit und an Mühe vornehmen¹⁾.

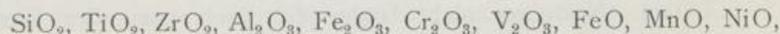
Es kann eingewendet werden, dass viele der aus den Laboratorien der Landesanstalt hervorgegangenen Analysen, sogar meine eigenen aus früherer Zeit, in bezug auf Vollständigkeit den im vorhergehenden aufgestellten Anforderungen nicht entsprechen. Doch dazu muss bemerkt werden, dass diese Ideen zum grossen Teile erst aus eigener, über fünfundzwanzigjähriger Arbeitserfahrung heraus Gestalt gewannen, und dass man häufig in der Notlage war, auf eingehendere Untersuchung verzichten zu müssen. In mehreren Fällen, wo dies ge-

¹⁾ Vgl. auch H. S. Washington, *Chemical Analysis of Rocks*, 1904, S. 6—7. Im Vorstehenden sind die Tabellen, die sie begleitenden Bemerkungen, sowie einige der ihnen vorangehenden Sätze zum grossen Teile entnommen aus meiner Arbeit: *A plea for greater completeness in chemical rock analysis*, *Journ. Am. Chem. Soc.* 16, S. 90—93 (1894); *Chem. News* 69, S. 163 (1894). Vgl. auch über Verbreitung und Menge von Vanadin und Molybdän in Gesteinen der Vereinigten Staaten: *Am. Journ. Sci.* (4) 6, 209 (1898), *Chem. News* 78, 216 (1898) und *Bull. U. S. Geol. Survey* Nr. 167, S. 49 (1900).

schehen war, hat sich später herausgestellt, wie schädlich eine solche Verzichtleistung in jeder Beziehung ist. Für beide, den Geologen wie den Chemiker, ist es besser, in beschränkter Zahl gründliche Arbeiten auszuführen, als eine grosse Menge von solchen, deren Brauchbarkeit sich schliesslich als höchst zweifelhaft ausweist.

2. Die hauptsächlichlichen Bestandteile der Silikatgesteine.

Fast alle Erzlager der Vereinigten Staaten verdanken ihre Entstehung irgend welchen Anreicherungsverfahren beim Zerfall der ursprünglichen Eruptivgesteine und ihrer Umwandlungsprodukte. Gewisse Arten solcher Vorgänge haben sich wahrscheinlich vor dem Festwerden der Magmen, im flüssigen Zustande abgespielt. Die natürliche und unabweisbare Folgerung hieraus ist, dass eine hinreichend genaue Untersuchung dieser Gesteine das Vorkommen aller oder fast aller bekannten Elemente zeigen würde; nicht notwendigerweise alle in einem gegebenen Stück, wohl aber in diesem viel mehr als irgend jemand bisher gefunden hat¹⁾. Dem handgreiflichen Nachweis, dass dem so ist, haben bei dem so spärlichen Vorkommen vieler Elemente, experimentelle und analytische Schwierigkeiten hinderlich im Wege gestanden. In aussergewöhnlichen Fällen mag es wünschenswert sein, ein gegebenes Material einer völlig erschöpfenden Analyse zu unterwerfen, z. B. wenn es sich darum handelt, den Ursprung irgend eines Erzlagers aufzuklären. In der Regel jedoch wird dem Petrographen und dem Mineralogen die Kenntnis der Mengenverhältnisse derjenigen Bestandteile genügen, die in einer begrenzten Substanzmenge — von einhalb bis zu zwei, oder gelegentlich fünf Gramm — bestimmt werden können. Im allgemeinen werden in diesem Buche bei der Silikatanalyse solche Trennungen in den Kreis der Betrachtung gezogen, wie sie die Analyse eines Eruptivgesteins, eines Umwandlungsproduktes oder eines Sediments, von komplizierter mineralogischer Zusammensetzung erfordert, und bei der man damit rechnen muss, dass die Mehrzahl oder alle der folgenden Bestandteile in wägbaren oder leicht bestimmbar Mengen vorhanden sind:



1) F. Sandbergers Untersuchungen haben dargetan, in welcher Ausdehnung dies von einer grossen Anzahl derjenigen Elemente gilt, die sich an der Ausfüllung von metallführenden Adern beteiligen, und Dieulafoy zeigte in seinen sorgfältigen qualitativen Untersuchungen, wie allgemein Kupfer, Zink, Barium, Strontium usw. in den primären Gesteinen verbreitet sind.

CoO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, CuO, K₂O, Na₂O, Li₂O, H₂O, P₂O₅, S¹⁾, SO₃, C²⁾, CO₂, Fl, Cl, N.

Dieser Liste seien noch einige andere hinzugefügt: die Gruppe der seltenen Erden, ferner Zinn, Platin, Tantal, Niob, Bor, Beryllium und Helium. Einige von diesen trifft man zuweilen in bestimm- baren Mengen an; bei Tantal, Niob und Beryllium ist mir dies jedoch nie begegnet. Wegen des Fehlens charakteristischer Unterscheidungs- merkmale können sie sehr wohl übersehen worden sein. Thorium, Cer und andere seltene Erden sind als Bestandteile von Silikatgesteinen wahrscheinlich mehr verbreitet als gewöhnlich angenommen wird. Sie können mit Hilfe der an geeigneter Stelle angegebenen Methoden so leicht und sicher aufgefunden und bestimmt werden, dass kein stich- haltiger Grund mehr vorliegt, sie, wie bisher meist üblich, zu vernach- lässigen, besonders wenn durch das Mikroskop oder sonstwie ein Hin- weis auf das Vorhandensein von Mineralien gegeben ist, die diese Stoffe vermutlich enthalten.

3. Vorkommen und Verbreitung von einigen weniger wichtigen Bestandteilen.

In Form und Inhalt lehnt sich dieser Abschnitt weitgehend an Washingtons mehrfach erwähntes Buch an: Manual of the Chemi- cal Analysis of Rocks, S. 18—21.

Washington schreibt:

„Die stark angewachsene Zahl der Analysen von Eruptivgesteinen, besonders von ungewöhnlichen Typen, und die häufigere Bestimmung der unbedeutenderen Bestandteile, zusammen mit der grossen Menge der durch das Mikroskop gewonnenen Daten, haben gezeigt, dass einige der seltenen Elemente in Gesteinen von bestimmtem chemischem Cha- rakter gerne vorkommen. Unsere Kenntnis auf diesem Gebiet ist noch sehr unvollkommen, und es seien diesem Punkte einige Worte ge- widmet, da es dem Analytiker oft von Nutzen sein wird, zu wissen, auf welche Elemente er besonders zu achten hat und welche er ohne Gefahr vernachlässigen darf.“

Titan. Noch vor nicht langer Zeit hielt man dies Element für selten, doch hat man jetzt erkannt, dass es zu den am meisten verbreiteten Elementen zählt und dass es in der Häufigkeit seines Vor- kommens in der erforschten Erdkruste ungefähr an zehnter Stelle steht.

1) Gewöhnlich als Pyrit, gelegentlich als Lazurit, nicht selten als Magnetkies.

2) Als Graphit oder kohlige Substanz.

Soweit meine Erfahrung reicht, fehlt es in keinem Eruptivgestein, in keinem metamorphen oder sedimentären Gestein von mehr oder weniger stark ausgeprägtem Silikatcharakter. Die Erkenntnis dieser Tatsache ist möglich und leicht geworden durch sein charakteristisches Verhalten in gelöstem Zustande dem Wasserstoffsperoxyd gegenüber. Anscheinend auch in den kieselsäurereichsten vorkommend, ist es sehr reichlich in den sogenannten basischen Gesteinen enthalten. Sein hauptsächlichstes Mineralvorkommen ist als Rutil, Anatas, Ilmenit, Titanit und Perovskit, in kleineren Mengen aber findet es sich als Bestandteil vieler Augite, Hornblenden, Biotite und Granate. Dank der Widerstandsfähigkeit einiger seiner Verbindungen reichert es sich gern in den bei der Verwitterung vieler Gesteine zurückbleibenden Produkten an; daher sein hoher Prozentgehalt in Tonen ganz allgemein. Es ist sehr ungewöhnlich, Titan in Mengen zu finden, die wirklich nur als Spuren bezeichnet werden können. Seine Menge geht in der grossen Mehrzahl der Fälle nicht über 1 Prozent hinaus, kann jedoch bis über 5 Prozent steigen.

Zirkon. Das dem Titan chemisch verwandte Element Zirkon ist ebenfalls, wie man jetzt weiss, weiter verbreitet als man früher annahm, indessen ist es viel weniger häufig als Titan und macht selten bis 0.2, meistens unter 0.05 Prozent eines Gesteins aus. „Man trifft es leicht in Graniten, Syeniten, Rhyoliten, sowie in Nephelin-Syeniten, Phonoliten, Tinguaiten und Tephriten; am reichlichsten findet es sich in solchen, die, wie die letzten vier, einen hohen Gehalt an Natrium zeigen. Selten kommt es vor in den basischeren Gesteinen, besonders in den an Kalk, Magnesia und Eisen reichen. Zirkon wird gewöhnlich als Silikat Zirkon, vornehmlich in Graniten und Syeniten, ferner aber auch als Bestandteil der seltenen Mineralien Eudialyt, Låvenit und Rosenbuschit gefunden.“

Chrom. „Chrom ist in seinem Vorkommen fast völlig beschränkt auf die basischen Gesteine, besonders diejenigen, welche, mit hohem Magnesia- und kleinem Kieselsäuregehalt, vorwiegend Olivin enthalten, wie Peridotit und Dunit. Es findet sich als Chromeisenerz, als Chromspinell und in einigen Augiten, Biotiten und Olivinen. Seine Menge kann bis zu einhalb Prozent Cr_2O_3 betragen.“

Vanadin. Die Verbreitung dieses Elementes ist zum Teil schon in den Bemerkungen auf S. 11 behandelt. Wenn man von den gut charakterisierten mineralischen Vanadaten absieht, so scheint die beständigste und normale Form seines Vorkommens in Silikaten diejenige des dreiwertigen Oxydes V_2O_3 zu sein. Als solches kann es

in Augiten, Hornblenden und Biotiten die Tonerde und auch das Eisenoxyd in sehr geringem Masse — zu wenigen Hundertsteln eines Prozentes — ersetzen. Daher herrscht es in den kieselsäureärmeren Eruptivgesteinen vor. In Gestalt des Minerals Roscoelit, der im wesentlichen ein Vanadin-Aluminium-Kaliumsilikat ist, oder in Gestalt einiger ähnlicher Silikate ist es als Bestandteil gewisser Sandsteine im westlichen Colorado und im östlichen Utah etwas reichlicher, zuweilen bis zu beträchtlichen Mengen verbreitet¹⁾. In ähnlicher Form mag es in Tonen und Kohlenaschen vorkommen. Aus diesen Beobachtungen müsste geschlossen werden, dass es in aluminium- und ferrieisenfreien gesteinsbildenden Mineralien fehlen müsste. Beim Olivin hat sich diese Folgerung als gerechtfertigt erwiesen. Vanadin ist ebenfalls ein Bestandteil des Ilmenits in titanhaltigen Eisenerzen. Die Existenz des Kupfersulfovanadats Sulvanit und das Vorkommen des Vanadins in ähnlicher Bindung mit Schwefel zusammen in einigen vereinzelt kohlehaltigen Erzen des östlichen Utah und Perus²⁾ zeigen, dass in aussergewöhnlichen Fällen auch noch andere Verbindungsmöglichkeiten in Frage kommen.

Mangan. Dies Element findet sich in Ferromagnesium-Mineralien in fast allen Gesteinen; jedoch kann es durch deren Umwandlung zuweilen, besonders auf Oberflächen von Kalk- und Sandsteinen, teilweise oder völlig zu Superoxyd oxydiert auftreten. Seine Menge pflegt selten über 0.3 Prozent hinauszugehen. Ich stimme Washington völlig bei, wenn er sagt, die gewöhnlich gefundenen höheren Manganwerte seien auf analytische Fehler zurückzuführen. Es gibt kein Element, für das der Durchschnittschemiker, bei Anwendung gewichtsanalytischer Methoden, so leicht zu hohe Werte findet.

Nickel und Kobalt. Diese Elemente finden sich im Olivin von Olivingesteinen, ferner in Pyrit und Magnetkies, Hornblenden und Biotiten. Der Gehalt an Nickel pflegt selbst in Peridoten 0.1 Prozent selten zu übersteigen, während Kobalt, wenn es überhaupt nachweisbar ist, meist nur in Spuren vorhanden ist. Ebenso wie für Mangan, sind auch für Nickel oft zu hohe Werte gefunden worden.

Kupfer. Über seine Verbreitung weiss man beim Kupfer weniger Bestimmtes als bei einigen anderen Elementen, die in etwa gleichen

¹⁾ W. F. Hillebrand und F. L. Ransome, *Am. Journ. Sci.* (4), **10**, 120 (1900); *Bull. U. S. Geol. Survey* Nr. **262**, 9 (1905).

²⁾ Über das Vorkommen in Peru vgl. Foster-Hewett, *Eng. Min.-Journ.* **82**, 385 (1906) und José J. Bravo, *Bol. Soc. Ing. (Lima)* **8**, 171 (1906) und besonders W. F. Hillebrand, *Am. Journ. Sci.* **24**, 141 (1907) und *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1019 (1907).

Mengen vorkommen, weil man nur bei Anwendung ausserordentlicher Vorsichtsmassregeln verhüten kann, dass während des Arbeitens aus Werkzeugen und Reagentien Kupfer in die Analyse gelangt. Nichtsdestoweniger hat man Grund anzunehmen, dass es fast — wenn nicht ganz — ebenso allgemein verbreitet ist, wie die Mehrzahl der anderen unbedeutenderen Bestandteile. Besonders gern scheint es im Diabas, Gabbro, Amphibolit und anderen, Augit und Hornblende enthaltenden Gesteinen vorzukommen. In einem kürzlich (1906) dem Science and Agriculture Departement of British Guiana vorgelegten Bericht zeigt J. B. Harrison, dass es in Hundertsteln eines Prozentes in vielen Eruptivgesteinen jener Kolonie vorkommt. Soweit meine Erfahrung reicht, kann man es, wenn man danach sucht, fast durchgängig in allen Gesteinen finden, die im Laboratorium der Landesanstalt bisher analysiert worden sind. Aber aus dem oben angegebenen Grunde wird es selten aufgeführt, ausser, wenn das Hineingelangen von Kupfer in die Analyse von aussen her durch besondere Vorsichtsmaassregeln verhindert worden war.

Barium und Strontium. Es sind Feldspat-Gesteine, welche diese Elemente mit Vorliebe enthalten; und zwar Barium fast immer mehr als Strontium. Nach Washington (zum Teil noch nicht publiziert) ist mit bemerkenswerter Deutlichkeit hervorgetreten, dass Barium geneigt ist, recht reichlich in Gesteinen mit hohem Kaligehalt aufzutreten. Es findet sich „im Orthoklas (im Hyalophan-Molekül), möglich auch im Labradorit und im Anorthit (als Celsian), wie auch in einigen Biotiten und Muskoviten“. In einigen vereinzelt Gesteinen ist es in Mengen von über ein Prozent, als Oxyd berechnet, beobachtet worden, aber in der Mehrzahl der Silikate der Vereinigten Staaten beträgt sein Prozentgehalt wohl unter 0.2. Strontium ist bis zu 0.3 bis 0.4 Prozent gefunden worden, aber gewöhnlich erhebt sich seine Menge nicht über Spuren hinaus.

Lithium. Obwohl es zu den am weitesten verbreiteten Elementen gehört, wird es in Gesteinen fast immer nur in spektroskopisch wahrnehmbaren Spuren angetroffen. Ausser in den Lithiummineralien Lepidolit und Spodumen findet es sich in den Alkalifeldspaten, im Muskovit, Beryll und anderen Mineralien. Nach Washington hat man Grund zu der Annahme, dass es vorwiegend in den natronreichen Gesteinen vorkommt.

Phosphor. Dies Element wird in reichlichsten Mengen in den basischeren Eruptivgesteinen und Umwandlungsprodukten gefunden und ist, genau genommen, niemals völlig abwesend. Man trifft es vornehmlich in solchen Gesteinen, „die an Kalk und Eisen reicher

als an Magnesia sind“. Sein hauptsächlichstes Mineralvorkommen ist der Apatit, doch kann es auch im Xenotim und im Monazit gefunden werden. Wenngleich seine Menge wohl zumeist unter einem Prozent liegt, kann sie diesen Wert doch beträchtlich übersteigen.

Schwefel. Durch Auslaugen mit Wasser kann man in vielen Fällen aus einem gepulverten Gestein Spuren von Schwefel und Chlor entfernen. Fast immer kann man annehmen, dass diese eher von eingedrungenem Wasser herrühren, als dass sie auf einen Zerfall des Gesteins in seine Bestandteile zurückzuführen sind. Schwefel in oxydierter Form enthalten von den wesentlich gesteinsbildenden Mineralien nur Hauyn und Nosean, Mineralien, die hauptsächlich in basischeren Gesteinen, besonders solchen mit hohem Natriumgehalt, gefunden werden. Sulfidisch gebunden ist das Element sehr weit verbreitet als Pyrit wie auch als Magnetkies, weniger oft als Chalkopyrit und in Form noch anderer Sulfide; ferner im Mineral Lazurit, und zwar auch hier reichlicher in den basischen Gesteinen. Ein sehr weit verbreiteter Fehler der meisten Chemiker ist es, in Silikat- und Karbonatgesteinen, Tonen, usw. den Schwefel als SO_3 , anstatt als S anzugeben. Er mag hin und wieder in beiden Formen vorhanden sein, viel häufiger jedoch liegt er sulfidisch gebunden vor.

Chlor. „Sehr reichlich ist Chlor in Gesteinen mit hohem Natrongehalt vorhanden, besonders, wenn sie so wenig Kieselsäure enthalten, dass Nephelin zugegen ist. Zuweilen jedoch findet man es in nephelinfreien und, in seltenen Fällen, in Quarz führenden Gesteinen. Es ist ein wesentlicher Bestandteil des Sodalits (auch des Noseans-Hillebrand), und findet sich im Skapolit und in einigen Apatiten“. Seine Menge übersteigt selten 0.2 bis 0.3 Prozent. Beim Aufsuchen des Chlors in diesen Mineralien ist es immer gut, zunächst das Pulver mit kaltem Wasser auszuziehen, (vergl. den vorhergehenden Absatz). Es sei daran erinnert, dass Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien zuweilen Chlornatrium enthalten, das mit Wasser dem Pulver leicht zum grösseren Teil entzogen werden kann.

Fluor. „Fluor scheint nicht an bestimmte Magmen vorwiegend gebunden zu sein, im ganzen jedoch findet man es häufiger in sauren als in basischen Gesteinen. Auch lässt es sich als Fluorit anscheinend mit Vorliebe in Nephelin führenden Gesteinen, wie Foyaiten und Tinguaiten, antreffen. Es ist ein wichtiger Bestandteil des Fluorits und der meisten Apatite, und, als Bestandteil dieses letzten Minerals, fast überall gegenwärtig. Ferner findet es sich in Biotiten und anderen Glimmern, in einigen Hornblenden und Augiten, wie auch im Turmalin, Topas, Chondroit, usw.“ Da wo es bestimmt ist, wird seine Menge

gewöhnlich unter 0.1 Prozent angegeben; aber vorausgesetzt, dass das gewogene Fluorcalcium wirklich frei von Verunreinigungen ist, sind wegen der Unzuverlässigkeit der Methode seiner Abscheidung die gefundenen Werte durchgängig zu niedrig (vergl. Abschn. c) S. 200).

Andere unbedeutende Bestandteile. „Beryllium ist als Bestandteil des Berylls in Graniten, Pegmatiten und Quarzgneissen sehr häufig. Zinn ist beschränkt auf die sauren Gesteine, Granit, Quarzporphyr und Rhyolit, und seine Gegenwart ist (wenigstens oft — Hillebrand) auf pneumatolytische Prozesse zurückzuführen. Es kommt als Kassiterit und, spurenweise, im Ilmenit, in Glimmern und Feldspaten vor. Die seltenen Erden finden sich im Allanit, Xenotim, Monazit und in anderen noch selteneren Mineralien und scheinen in sauren Gesteinen und möglicherweise in solchen mit hohem Natrongehalt besonders häufig zu sein. Molybdän, Wolfram und Uran sind fast ausschliesslich auf die sehr kieselsäurereichen Gesteine beschränkt. Zink ist in Graniten sowohl, als auch in basischen Gesteinen angetroffen worden, jedoch lässt sich Allgemeingültiges über dies Element vorderhand nicht aussagen, (auch über das Blei nicht, das bei Verarbeitung beträchtlicher Mengen Gesteinsmaterial oft gefunden werden kann, so in den Gesteinen von Leadville, Color. und in denen von British Guiana (Hillebrand). Platin findet sich fast nur in Peridotiten, kann aber auch gelegentlich in Verbindung mit Gabbros beobachtet werden. Bor kommt, als ein Bestandteil des Turmalins, sehr gern in Gesteinen mit hohem Kieselsäuregehalt vor“. Nicht selten ferner ist Bor in vielen kontakt-metamorphen Schiefen. Gold und Silber sind wiederholt gefunden worden. Nach Harrison¹⁾ enthalten einige Gesteine in British Guiana Gold genug, um die wirtschaftliche Ausbeutung des kostbaren, bei der Verwitterung der Gesteine hinterbleibenden Bodens lohnend zu machen. Tantal und Niob finden sich in einigen Graniten und Pegmatiten, sind jedoch, soweit mir bekannt, bei Gesteinsanalysen nie in Prozentzahlen angegeben worden.

4. Zusammenstellung der Analysenresultate und zulässige Fehlergrenze.

Wie bekannt, befriedigt eine vollständige Silikatanalyse, die bei der Zusammenstellung der Einzelwerte weniger als 100 Prozent ergibt, weniger als eine solche, die dabei einen kleinen Überschuss über 100 Prozent zeigt. Das hat mehrere Gründe. Unter Umständen werden

¹⁾ Rept. Sci. and Agr. Dept. British Guiana, 1906.

Spuren von Verunreinigungen, die in fast allen auch noch so sorgfältig gereinigten Reagentien immer noch enthalten sind, oder aber von ihnen aus den Gefässmaterialien herausgelöst werden, zum Teil mit den Bestandteilen des Gesteins zusammen gewogen. Der Staub, der während ihres ganzen Verlaufs in die Analyse hineingelangt, ist nicht unbedeutend; das Auswaschen von Niederschlägen kann unvollständig bleiben, und wenn für kleine Niederschläge grosse Filter benützt werden, bleibt das Papier oftmals unvollständig gewaschen.

Bei Verwendung der reinsten zu erhaltenden Reagentien, reichlichem Vorrat an Platingerätschaften, bequemer Arbeitsgelegenheit in einem leidlich sauberen Laboratorium sollte es gemeinhin für den Chemiker keine Entschuldigung geben, wenn der Gesamtwert nicht in die Grenzen 99.75 und 100.50 fällt. Wird in einer Serie von ähnlich gearteten Analysen bei mehreren der Wert 100 Prozent nicht erreicht, so sollte darin der schärfste Hinweis erblickt werden, dass irgend etwas übersehen wurde. Ein Überschuss über 100.5 Prozent sollte Veranlassung geben, einzelne Teile der Analyse zu wiederholen, um zu ermitteln, wo der Fehler liegt. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dass sich der Fehler gleichmässig auf alle Bestandteile erstreckt; im Gegenteil, es ist mehr als wahrscheinlich, dass er bei einer einzelnen Bestimmung sich findet und dann möglicherweise bei einer solchen, die in einer eingehenden Untersuchung des Gesteins von seiten des Petrographen von Wichtigkeit ist.

Washington dehnt die oben gesteckten zulässigen Fehlergrenzen auf 99.50 und 100.75 aus. Wenn die Analyse in anderen als Platingefässen ausgeführt werden musste, dann ist eine über 100.50 gelegene Grenze sicherlich zu rechtfertigen. Es ist aber sehr die Frage, ob man auf der anderen Seite unter 99.75 heruntergehen darf. Denn es ist, wie schon gesagt, immer die Gefahr vorhanden, zu hohe Werte zu erhalten, und bei Verwendung von anderen als Platingefässen müsste eine Gesamtsumme von weniger als 99.75 eher auf einen noch grösseren analytischen Fehler schliessen lassen.

Über die zulässigen Abweichungen unter doppelten Bestimmungen desselben Bestandteils können strenge Regeln nicht aufgestellt werden. Washington¹⁾ hat das Folgende vorgeschlagen, das sich auch der Sache nach mit den dafür angegebenen Zahlen Dittrichs²⁾ deckt: Für Kieselsäure und solche Bestandteile, deren Menge 30 Prozent und darüber beträgt, darf die Abweichung 0.2 bis 0.3 Prozent betragen;

¹⁾ Manual of the Chemical Analysis of Rocks, S. 24, 1904.

²⁾ Neues Jahrb. für Min. u. Geol. Bd. 2, 69 (1903).

für Aluminiumoxyd und solche Stoffe, die 10 bis 30 Prozent ausmachen, 0.1 bis 0.2 und für Bestandteile, die 1 bis 10 Prozent betragen, 0.05 bis 0.1 Prozent. Diese Zahlen bedeuten Prozent des Gesamtgesteins und nicht Prozent des jeweiligen Einzelbestandteils. Wenn es zuweilen wünschenswert ist — für den Anfänger ist es unerlässlich —, doppelte Bestimmungen auszuführen, darf ihre Übereinstimmung nicht als Beweis für die Richtigkeit des Resultats angesehen werden, es sei denn, dass sie bei Anwendung verschiedener Methoden erzielt wurde. Nicht scharf genug kann betont werden, wie wichtig es besonders für den Analytiker mit noch begrenzter Erfahrung ist, dass er alle seine endgültigen Niederschläge und Filtrate genau und mit grösster Sorgfalt prüft, um erstens sicher zu sein, ob die abgetrennten Stoffe auch wirklich das sind, wofür er sie hält, und zweitens, ob auch alles gefunden ist. Auf keine andere Weise kann ein Analytiker das so notwendige Vertrauen in sich selbst und in seine Methoden gewinnen.

5. Darstellung der Analysenresultate.

Bis vor kurzem war es in diesem Laboratorium üblich, bei der Zusammenstellung die Bestandteile eines Gesteins in der Reihenfolge, wie sie bestimmt waren, anzuordnen, so, dass mit der Kieselsäure, als dem Hauptbestandteil begonnen wurde und dann die chemisch verwandten Oxyde, wie in dem Beispiel auf Seite 8, untereinandergestellt wurden.

Von streng wissenschaftlichem Standpunkte könnte eine, auf die Scheidung der sauren von den basischen Atomen und Radikalen gegründete, chemische Anordnung, mehr befriedigen. Aber solange wir noch nicht ermitteln können, was für Kieselsäureradikale vorliegen, und in welchen Mengenverhältnissen, ferner, wieviel freie Kieselsäure vorhanden sein kann, ist es zwecklos, diese für Wasseranalysen so vorteilhafte Anordnung zu befolgen.

Neuerlich haben die Petrographen begonnen, und zwar sehr mit Recht, eine Anordnung zu verlangen, „die in Umrissen das chemische Bild, in Gestalt der Prozentzahlen und der Molekularverhältnisse, übersichtlich und ins Auge fallend geben soll, damit der allgemeine chemische Charakter und die Verhältnisse der einzelnen Bestandteile zu einander mit einem Blicke überflogen werden können“¹⁾.

¹⁾ H. S. Washington, The statement of rock analyses: Am. Journ. Sci. (4) 10, 61 (1900).

Dieser Forderung Rechnung tragend, pflegen wir uns jetzt ziemlich streng an die von Pirsson empfohlene und später von Washington¹⁾ lebhaft befürwortete Anordnung zu halten:

SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O (unter 105—110°), H₂O (über 105—110°), CO₂, TiO₂, ZrO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, Fl, S (FeS₂), Cr₂O₃, V₂O₃, NiO, CoO, CuO, MnO, SrO, BaO, Li₂O, C, NH₃.

Bei dieser Anordnung kommen die neun Bestandteile, die in der grössten Mehrzahl der Fälle den Charakter des Gesteins bestimmen, an die Spitze der Liste zu stehen. Auf diese Weise wird der Vergleich verschiedener, ähnlich gearteter Analysen bedeutend erleichtert, besonders wenn, wie Washington empfiehlt, für diese Leit-Bestandteile die Mol-Zahlen berechnet und unmittelbar hinter den entsprechenden Oxyden aufgeführt werden. Die Anordnung der übrigen Bestandteile ist durch folgende Überlegungen ungefähr gegeben: der Wert für CO₂ folgt auf denjenigen des Wassers, da diese beiden gewöhnlich ein Maass für den Grad der Verwitterung des Gesteins geben. TiO₂ und ZrO₂ folgen natürlich dem CO₂ aus chemischen Gründen, und SO₃ und Cl, als gewöhnliche Bestandteile der Sodalitgruppe, hat man sich gewöhnt zusammenzustellen.

Über den Gebrauch des Wortes „Spur“ sei gesagt, dass man von einem als Spur bezeichneten Bestandteil annimmt, seine Menge liege in der zur Analyse verwendeten Substanzprobe unterhalb der Grenze quantitativer Bestimmbarkeit. Im allgemeinen sollte in Analysen, die Anspruch auf Vollständigkeit und Genauigkeit machen, die Angabe „Spur“ Mengen unter 0.02 oder sogar 0.01 Prozent bedeuten.

6. Dauer einer Analyse.

Oft hört man die Frage: „Wie lange dauert eine derartige Analyse?“ — Das hängt natürlich von der mehr oder weniger komplizierten Natur des Materials und von der Persönlichkeit des Bearbeiters ab. Ist für das Zerkleinern eine zuverlässige Hilfe vorhanden, die Ausführung von Bestimmungen des spezifischen Gewichts nicht erforderlich, steht ein Überfluss an Platingerätschaften zur Verfügung und ist die Möglichkeit ununterbrochenen Gebrauchs von Wasserbädern auch über Nacht gegeben, so kann im Verlaufe langer Erfahrung ein gewandter Arbeiter sehr wohl lernen, bei einem Arbeitstage von sieben Stunden

1) a. a. O.

jeden Augenblick seiner Zeit so auszunützen, dass er imstande ist, bei einer Serie von im ganzen ähnlich gearteten Gesteinsanalysen, wo in jeder achtzehn bis zwanzig Bestandteile quantitativ zu bestimmen sind, nach Beendigung der ersten Analyse jeden dritten Tag eine weitere fertig zu bringen, vorausgesetzt, dass nicht unliebsame Zwischenfälle Zeitverlust verursachen. Dabei ist abgesehen z. B. von der Bestimmung des Fluors, von Kohle als solcher, Stickstoff, Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und Kobalt. Immerhin aber setzt ein so beschleunigtes Arbeiten voraus, dass dabei allerlei störende Zufälligkeiten ausbleiben, mit denen doch jeder Chemiker schliesslich zu rechnen hat.

7. Nützliche Werkzeuge und Apparate.

In Zusammenhang mit dem Vorhergehenden ist es angebracht, einige Hilfsmittel zu erwähnen, die in diesem Laboratorium dauernd in Gebrauch und nahezu unentbehrlich geworden sind. Keines von ihnen ist prinzipiell neu, und alle werden anderswo auch benutzt. Da aber einige von ihnen nicht so allgemein bekannt sind wie sie es verdienen, so wird hier auf sie hingewiesen. Hier scheint auch der geeignete Platz für die Beschreibung einiger Kolorimeter-Formen zu sein, die sich sehr gut bewährt haben und die daher zur Bestimmung verschiedener Stoffe verwendet werden.

A. Tiegelzangen.

Fig. 1 stellt eine schon vor langer Zeit von A. A. Blair vorgeschlagene Form von Tiegelzangen mit Platinspitzen dar. Mit ihr kann man den Tiegel sicher fassen und ihn auch in der Hitze in jede beliebige Lage bringen. Dem Inhalt kann man über dem Gebläse jederzeit rotierende Bewegung erteilen. Überdies braucht der Deckel nicht im mindesten entfernt zu werden, wie das bei der gewöhnlichen Form der Tiegelzangen mit Platinspitzen erforderlich ist.

B. Luftbäder zum Verjagen flüssiger und fester Substanzen.

Fig. 2 stellt ein auf dem Arbeitstisch und besonders im Abzuge sehr brauchbares Hilfsmittel dar, mit dem Flüssigkeiten bei fast jeder gewünschten Temperatur schnell verdampft werden können und mit dem die Entwässerung vieler fester Substanzen bedeutend sicherer gelingt, als auf einer Eisenplatte oder einem Sandbade. Ich weiss nicht, wer diese Form des Luftbades zuerst angegeben hat; hier ist es seit

über zwanzig Jahren in Gebrauch, und im Prinzip ist es dasselbe wie Jannaschs „Nickelbecher“.

Nickel hat dadurch, dass es nicht rostet, dem Eisen gegenüber einen gewissen Vorzug, doch kann die in Fig. 2 dargestellte Form überall leicht durch Zusammennieten eines geeignet geschnittenen Eisenblechs hergestellt werden, der Boden lässt sich mit einem Zahnrande haltbar an dem Rande des konischen Oberteils befestigen. Ein in das Platindreieck gehängter Tiegel wird durch die heisse Luft gleichmässig erhitzt, und grössere Mengen Flüssigkeit, selbst Schwefelsäure, können ohne Sieden und Spritzen

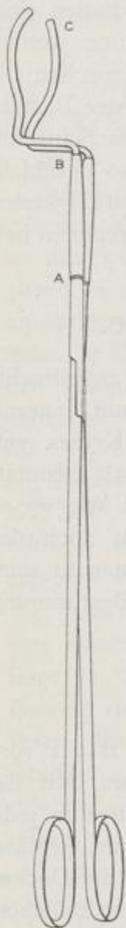


Fig. 1.

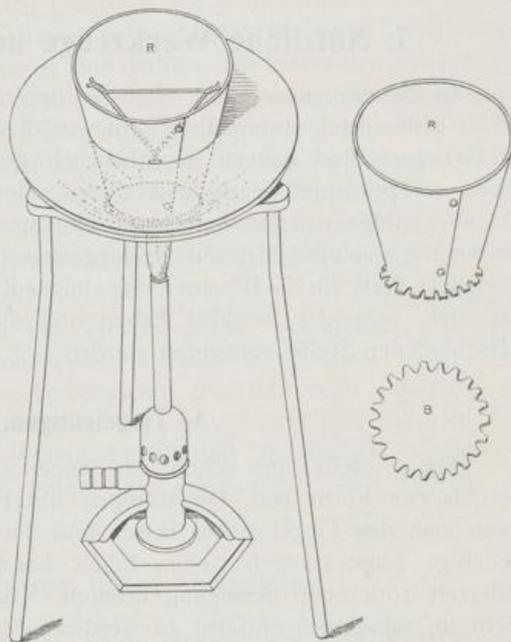


Fig. 2.

Fig. 1. Tiegelzange mit Platinspitze. Die ebenfalls aus starkem Platin bestehenden Hülsen A—B verbinden die Greifbacken mit dem unedlen Metall des Handgriffs.

Fig. 2. Luftbad für schnelles und sicheres Eindampfen. R besteht aus Eisen- oder Aluminium- oder auch aus Nickelblech (Jannasch). Als zweckmässig erwiesen sich die Maasse: Höhe und obere Weite 7, untere Weite 5 cm. Der Boden B darf aus Eisen, Nickel oder Platin, nicht aber aus Aluminium gefertigt sein, weil dies die Temperatur der direkten Flamme nicht aushält. B wird in der Weise an R befestigt, dass die Zähne von B über diejenigen von R herübergeschlagen werden. Man kann das Eindampfen sehr beschleunigen, wenn man auf R einen breiten, flachen, gusseisernen Ring legt, der in seiner Mitte eine runde Öffnung besitzt, die ihrerseits etwas grösser ist als der im Innern des Luftbades stehende Tiegel.

auf diese Weise verjagt werden. Der Apparat ist haltbarer und zweckmässiger, wenn der Boden aus einem Platinblech besteht, indessen kann man einen abgenutzten Eisenboden gewöhnlich mehrmals erneuern, bevor das Oberteil schadhaf wird. Die Lebensdauer dieses Letzteren kann man durch einen Überzug von Aluminiumfarbe verlängern.

Mit Hilfe des in Fig. 2 angedeuteten Prinzips lassen sich auch aus Platinschalen grosse Mengen von Ammoniumsalzen und anderen leicht flüchtigen Stoffen verjagen. Verluste durch Spritzen hat man dabei wenig und Überhitzung gar nicht zu befürchten. Die Schale mit der ganz oder nahezu trocknen Substanz befindet sich in einer anderen, grösseren, so, dass zwischen dem Boden der inneren und dem der äusseren Schale ein Zwischenraum bleibt. Eine Berührung der beiden Schalen verhindert man dadurch, dass man die untere mit einem Asbestrande versieht. Die untere Schale kann aus Eisen sein, jedoch die hervorragende Wärmeleitung und Strahlung des Platins machen, dass es jedem anderen Material vorzuziehen ist. Aluminium hält der Einwirkung der vollen Flamme nicht stand. Ist der Tiegelinhalt noch feucht, so kann man ihn mit kleiner Flamme schnell trocknen und dann bei verstärkter Hitze die Verdampfung sich selbst überlassen. Zuweilen kann ein Sandbad das Luftbad ersetzen.

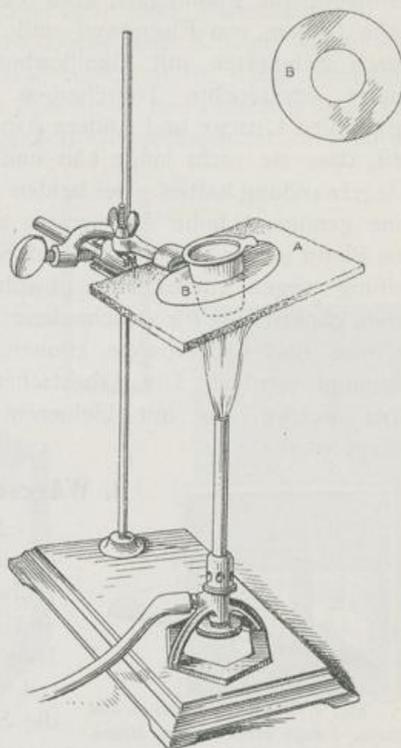


Fig. 3. Vorrichtung, während des Glühens Flammgase vom Tiegelinhalt fernzuhalten. A ist eine Asbestscheibe, B ein in seiner Grösse dem Tiegel angepasstes Platinblech, in dessen Ausschnitt der Tiegel bis zu etwa zwei Dritteln seiner Höhe hineinhängt. Diese Platinscheibe kann für sich allein in einem gewöhnlichen Ringstativ verwendet werden, besser aber in Verbindung mit der Asbestscheibe, deren Öffnung bedeutend grösser als der Tiegeldurchmesser ist. Dem Ganzen sollte die in der Zeichnung ange deutete schräge Lage gegeben werden, damit die Verbrennungsprodukte nicht in das Tiegelinnere gelangen können. In Ermangelung von Platin kann eine durchlochte Asbestscheibe im Gebläse gute Dienste leisten, im gewöhnlichen Brenner in der Regel aber nicht.

C. Durchlochte Tiegelscheibe.

Fig. 3 zeigt eine Anordnung, mit Hilfe deren man während des Erhitzens die Flammgase vom Tiegelinnern fernhalten kann, wie das beim Glühen von Eisenoxyd und bei der Bestimmung des Schwefels durch Schmelzen mit Alkalikarbonat nötig ist. J. Löwe¹⁾ benutzte zuerst durchlochte Tonscheiben bei Aschenbestimmungen. Später empfahlen Lunge und Andere Asbestpappe, doch diese hat den Nachteil, dass sie nicht lange hält und dass die Fasern sehr stark an der Tiegelwandung haften. Bei beiden ist es schwer im Innern des Tiegels eine genügend hohe Temperatur zu erzielen. Daher ist eine Scheibe aus Platin seiner Haltbarkeit und Sauberkeit und seiner guten Wärmeleitung wegen vorzuziehen, obwohl sein Preis wohl ein Hindernis ist, einen ganzen Satz für verschiedene Tiegelgrößen zu beschaffen. Platinscheibe und Asbestpappe können, wie in der Figur gezeigt, bequem vereinigt werden. Die Asbestscheibe hat dann eine grosse Öffnung, über welche das mit kleinerem Ausschnitt versehene Platinblech gelegt wird.

D. Wägeschaufelchen.

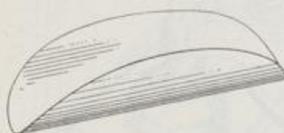


Fig. 4. Wägeschaufelchen aus Platin. Länge etwa 7,5 cm, Breite des ungebogenen Blechs 5 cm.

Das in Fig. 4 abgebildete Schaufelchen ist beim Abwägen der Substanzprobe sehr bequem. Es besteht aus Platin und ist gegen ein Bleigewicht austariert. Dem Uhrglase gegenüber hat es den Vorteil, dass es seiner Gestalt wegen gestattet, die Substanz auch in enghalsige Gefässe einzubringen.

E. Kolorimeter.

a) Kolorimeter der Landesanstalt.

Die in der Landesanstalt übliche, in Fig. 5 abgebildete Form des Kolorimeters besteht aus zwei Glasgefässen und einem Dunkelkasten: Die Glasgefässe G haben zweckmässig einen quadratischen oder rechteckigen Querschnitt, eine Höhe von 8 bis 12 cm und zwischen den Flächen, durch die beobachtet wird, einen Abstand von 3 bis 3.5 cm²⁾. Diese Flächen müssen natürlich vollkommen parallel sein, die anderen

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 20, 224 (1881).

²⁾ Die Abweichungen in der Entfernung zwischen den Seitenpaaren sollte in keinem Falle über 1 Prozent betragen. Der bei den Glasgefässen verwendete Kitt muss gegen alkalische und saure Lösungen beständig sein.

brauchen das nicht, werden aber zweckmässig aussen geschwärzt. Sehr bequem ist zur völligen Vermeidung störenden Lichtes ein leichter und handlicher Kasten B, der, innen und aussen schwarz gestrichen, an einem Ende offen und am anderen mit einer Mattscheibe W versehen ist. An dieser Seite hat die Decke des Kastens einen Ausschnitt, der der Breite der Glasgefässe angepasst ist, damit man diese so nebeneinander hineinstellen kann, dass neben und zwischen ihnen kein Licht eindringt. Unmittelbar hinter den Glasgefässen ist ein Rahmen

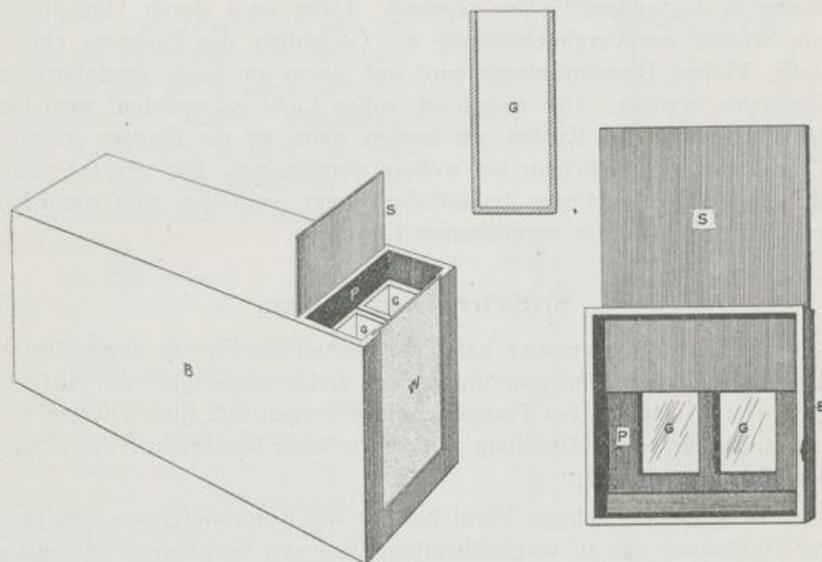


Fig. 5. Kolorimeter der Landesanstalt in verschiedenen Ansichten. G eins der beiden Glasgefässe mit quadratischem oder rechteckigem Querschnitt, Höhe 8—12 cm, Abstand der Flächen, zwischen denen die beobachtete Flüssigkeit sich befindet, 3—3.5 cm. Die anderen Seiten sind aussen geschwärzt. B Kasten, ungefähr 35 cm lang, 12 cm breit und hoch, innen und aussen schwarz gestrichen, an einem Ende durch eine Mattscheibe W verschlossen; im Deckel eine Öffnung. P schwarzer Rahmen, mit Ausschnitten, die den inneren Ausmessungen der Glasgefässe entsprechen. S schwarze, hinter dem Rahmen eng schliessend nach oben und unten verschiebbare Blende.

P mit zwei Fenstern. Hinter diesem befindet sich, eng anschliessend nach oben und unten verschiebbar, eine schwarze Blende S, so dass alles Nebenlicht abgeblendet werden kann. Das in Rillen gleitende Mattglasfenster ermöglicht eine gleichmässige Beleuchtung.

Solche Vorsichtsmaassregeln sind nötig, wenn genaue Resultate verlangt werden. Diese Verbindung von Glasgefässen mit Dunkelkasten ermöglicht ausser der Auffindung von Spuren auch eine grössere

Genauigkeit und Schnelligkeit des Arbeitens, als sie die Nessler-Zylinder erlauben, und sie ist auch, so weit meine Erfahrung geht, kostspieligen Instrumenten, z. B. dem Kolorimeter von Soleil-Duboscq, usw., vorzuziehen.

Das Kolorimeter wird in folgender Weise benutzt: Eine angemessene, bestimmte Menge der Vergleichslösung, die zweckmässig stärker genommen wird, als die zu untersuchende Lösung, wird in das eine, und eine beliebige oder die gesamte Menge der Analysenlösung in das andere Gefäss gegeben. Dann wird durch Hinzufügen von Wasser zur Vergleichslösung auf Gleichheit des Farbtons eingestellt. Völlige Durchmischung wird mit einem am Ende abgeplatteten Glasstabe bewirkt. Um möglichst volles Licht zu erzielen, wird bei der Einstellung der Kasten am besten nahe an ein Fenster gestellt. Tageslicht ist künstlichem bei weitem vorzuziehen. Die gesuchte und die im Vergleichszylinder befindliche Menge verhalten sich natürlich wie die Volumina der verglichenen Lösungen.

b) Schreiners Form.

Oswald Schreiner hat ein Kolorimeter, Fig. 6, angegeben¹⁾, das auf demselben Prinzip beruht wie das viel kostspieligere von Soleil-Duboscq, und das bei Phosphatbestimmungen etc. gute Dienste geleistet hat. In einer Mitteilung an den Verfasser beschreibt Schreiner den Apparat wie folgt.

In seiner einfachsten Form besteht das Kolorimeter aus den zwei zur Aufnahme der zu vergleichenden Lösungen bestimmten Messglasröhren B und den beiden in diesen verschiebbaren Glasröhren A, mit deren Hilfe die Höhe der Flüssigkeitssäulen verändert werden kann. Die oberen Enden der Röhren A sind in Holzklötzen befestigt, die in entsprechende Ausschnitte des Kolorimetergestells hineinpassen. Auf diese Weise können sie zur Reinigung leicht herausgenommen werden. Die Messröhren B werden an einem Querholz ungefähr in der Mitte des Gestells durch metallene Federn oder Klammern C gehalten, deren Spannweite dem Röhrendurchmesser entsprechend verstellt werden kann. Sie lassen sich dann leicht nach oben und unten verschieben und verharren nach der Einstellung fest in ihrer Lage. Wie aus der Abbildung ersichtlich, konvergieren die Glasröhren ein klein wenig nach oben. Dies hat sich insofern bewährt, als dadurch die Bilder einander genähert werden und der Beobachter von obenher gleich-

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 27, 1192 (1905).

zeitig durch die beiden eintauchenden Röhren hindurchsehen kann. Um diese vor dem Eindringen von Staub zu schützen, kann man sie mit dünnen Glasplättchen bedecken. Das Licht geht von der aus weisser Pappe oder Milchglas gefertigten Scheibe D durch die Flüssigkeiten hindurch in den im oberen Teile des Instruments befindlichen Spiegel E und von da in das Auge des Beobachters bei F. Die Ausmessungen des Gestells sind etwa 70 : 32 : 16 cm. An Stelle der die Vergleichslösung enthaltenden Messröhre können bei G unterhalb der eintauchenden Röhre Vergleichsgläser angebracht werden, die zusammen mit der Letzteren beim Hindurchsehen ein ähnliches Bild ergeben.

Die Messröhren B sind 25 cm lang und haben eine innere Weite von möglichst genau 27 mm; keinesfalls dürfen sie enger als 25 und weiter als 29 mm sein. Sie müssen aus farblosem Glase bestehen; ihre Bodenflächen dürfen inwendig nicht konvex oder konkav gekrümmt sein und müssen aussen vollkommen ebengeschliffen und glatt poliert sein. Und zwar müssen die Röhren am äusseren Boden soweit abgeschliffen sein, dass die polierten Flächen ein klein wenig grösser sind als der innere Röhrendurchmesser. Jede der Röhren ist mit einer geätzten Skala von hundert Teilstrichen versehen, deren Abstand 2 mm beträgt. Die Skala beginnt in der Höhe der inneren Bodenfläche, die Teilstriche haben eine Länge von 6 mm, jeder fünfte ist 12 mm lang und jeder zehnte trägt auf der rechten Seite, von unten beginnend, die zugehörige Zehnerzahl. Auf der anderen Seite können dann ausserdem noch Marken für 50 und 100 ccm angebracht sein.

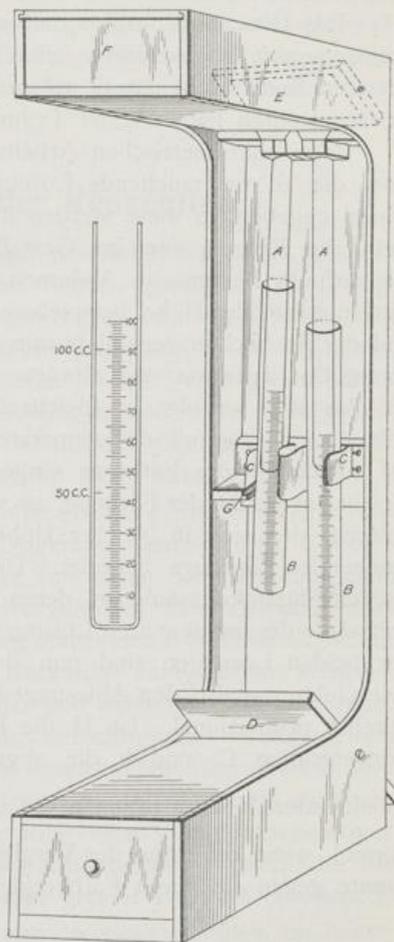


Fig. 6. Schreiners Kolorimeter.

Die engeren Röhren sind gleichfalls 25 cm lang, ihre äussere Weite soll nicht mehr als 20 und nicht weniger als 18 mm betragen; bei allen Röhren muss die Wandstärke die gleiche sein. Auch in diesen engeren Röhren darf die Bodenfläche keine konkave oder konvexe Krümmung haben und muss sorgfältig ebengeschliffen und poliert sein. Das Glas muss farblos und auch bei diesen Gefässen der Boden aussen soweit abgeschliffen sein, dass der innere Durchmesser der äusseren Bodenfläche etwas grösser als die innere Rohrweite ist. Die inneren Röhren haben keine Teilung.

Beim kolorimetrischen Arbeiten wird die Vergleichslösung in die eine, die zu untersuchende Lösung in die andere der beiden Messröhren gegeben, in diese werden die Innenröhren hineingeschoben und dann die Röhrenpaare im Gestell befestigt. Die Messröhre, welche die auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Analysenlösung enthält, wird in passender Höhe, beispielsweise bei Teilstrich 50, eingeklammert, und der Beobachter verschiebt nun das die Vergleichslösung enthaltende Messgefäss aufwärts und abwärts. Die Wirkung dieser Verschiebung auf das Bild verfolgt er gleichzeitig im Spiegel durch die vordere Öffnung im Oberteil des Apparates. Es kann so genau und schnell auf Gleichheit des Farbtons eingestellt werden. Zeigen beide Bilder gleiche Intensität der Färbung, so wird an der Skala der Teilstrich abgelesen, der sich in gleicher Höhe mit dem äusseren Boden des eintauchenden Gefässes befindet. Diese Ablesung gibt die Höhe derjenigen Flüssigkeitssäule an, deren Farbton genau mit dem der Flüssigkeitssäule der unbekanntten Lösung übereinstimmt. Die Konzentrationen der beiden Lösungen sind nun den Höhen der verglichenen Flüssigkeitssäulen — also den Ablesungen an den beiden Messröhren — umgekehrt proportional. Ist H die Höhe der Vergleichslösung von der Konzentration C , und h die abgelesene Höhe der Lösung von der unbekanntten Konzentration c , so ist $c = \frac{H \cdot C}{h}$. Natürlich gilt dieselbe Formel, wenn die Höhe der Vergleichslösung festgelegt und die unbekanntte gegen sie durch Farbvergleichung eingestellt wurde.

8. Vorhergehende qualitative Analyse.

Der quantitativen Untersuchung eines Gesteins eine vollständige qualitative Analyse vorhergehen zu lassen, ist in den meisten Fällen reine Zeitverschwendung. Hin und wieder mag es zweckmässig sein auf einige Bestandteile besondere Proben zu machen, im allgemeinen aber spart man Zeit, wenn man das Vorhandensein der Mehrzahl der

in Betracht kommenden Stoffe voraussetzt und in dieser Annahme die quantitative Analyse durchführt.

Diese Feststellung darf nicht, wie das geschehen ist, in einer Weise missdeutet werden, die den Anschein erwecken kann, als werde bei chemischen Untersuchungen der geologischen Landesanstalt zu wenig Wert auf die qualitative Analyse gelegt. Bei Erzen, Mineralarten, Wässern usw. ist sie unerlässlich, ebenso wie sie es zur Prüfung der Niederschläge und Filtrate im Verlaufe der quantitativen Analyse ist.

9. Beschaffenheit der Reagentien.

Unzweifelhaft wird die Genauigkeit des Arbeitens selbst in sonst gut ausgestatteten Laboratorien am meisten gefährdet durch die Schwierigkeit, sicher zuverlässige Reagentien zu erhalten. Schon früh wurden sich die Chemiker der Landesanstalt desselben bewusst, und die gegenwärtige Wendung zum Besseren in den Vereinigten Staaten ist hauptsächlich ihren vernehmlichen Klagen und ihren Anregungen zu verdanken. Viele der im Handel befindlichen Glassorten sind sehr minderwertig und für analytische Arbeiten völlig unbrauchbar.

Alle im Laboratorium der Landesanstalt gemachten Analysen sind mit den reinsten erhältlichen Reagentien durchgeführt, die entweder aus dem Handel bezogen oder von seiten der Hersteller, teils auch im Laboratorium, besonders bereitet wurden. Immer, indes, muss eine höchst gewissenhafte Überwachung stattfinden. Wie nun allgemein bekannt, bietet eine Aufschrift, wie „Garantiert analysenrein“ keinerlei Gewähr für die Reinheit des Reagens, und jeder neue Einkauf muss geprüft werden, ob seine Aufschrift auch berechtigt ist. Im allgemeinen muss man von den als analysenrein bezeichneten Chemikalien verlangen, dass sie den von Krauch¹⁾ gestellten Forderungen genügen. Zuweilen haben sich „garantiert reine Reagentien“ als minderwertiger erwiesen, gegenüber solchen, die aus Fabriken entstammten, die für ihre Ware nicht den Anspruch besonders grosser Reinheit erhoben.

Obwohl die gewöhnlicheren Säuren in einer Reinheit zu haben sind, die ihre Verwendung auch zu genaueren Untersuchungen zulässt, so sollte der gewissenhafte Chemiker sich dennoch stets von dem Betrage und der Art ihrer Verunreinigungen unterrichten.

¹⁾ Krauch, Die Reinheit der chemischen Reagentien, 3. Aufl. Berlin, Julius Springer (1896). Ins Englische übersetzt von J. A. Williamson, D. Van Nostrand Co., (1902).

Flussäure musste immer frisch mit Kaliumpermanganat destilliert werden, bis durch die Einführung von Ceresinflaschen¹⁾ eine Säure zugänglich wurde, die auch für genaueste Arbeiten genügende Reinheit besitzt. Es muss darauf geachtet werden, dass nicht kleine Teilchen Paraffin oder Ceresin beim Ausgiessen auf der Säure schwimmen und ferner, wenn sie zum Aufschliessen von Silikaten zum Zwecke der Chlorbestimmung verwendet wird, Sorge getragen werden, dass sie frei ist von Spuren Chlorwasserstoff. (Vgl. C, b), S. 196.) Wichtige Anwendung findet die Flussäure bei der Zersetzung schwer zerlegbarer Silikate zur Ferroeisenbestimmung. Hierzu muss sie frei sein von allen Stoffen, die Kaliumpermanganat zu reduzieren vermögen. In einigen Lieferungen wurde schweflige Säure gefunden, aber das ist eine Verunreinigung, die bei sorgfältiger Herstellung leicht vermieden werden kann.

Ammoniak sollte stets in kurzen Zwischenräumen frisch destilliert werden, nachdem es vorher zur Zerstörung eines möglichen Gehaltes an Ammoniumkarbonat mit gelöschtem Kalk geschüttelt wurde. Zweckmässig überzieht man, um eine Berührung zwischen Glas und der Ammoniaklösung zu verhüten, die Vorratsflaschen, in denen sie aufbewahrt wird, inwendig mit Ceresin, ein Kunstgriff, der vielleicht auch bei anderen Reagentien nützlich ist.

Kaliumbisulfat muss völlig frei von Kieselsäure, Tonerde und Schwermetallen sein. Der einzig zuverlässige Weg, in diesem Salz die Kieselsäure genau zu bestimmen, ist der folgende. Man schmilzt es in reichlichem Überschuss starker Schwefelsäure, lässt erkalten, löst in Wasser auf und digeriert auf dem Wasserbade, damit sich die Kieselsäure absetzt; diese wird dann abfiltriert. Oder man löst das Salz in Wasser, dampft mit einem grossen Überschuss von Schwefelsäure ein, bis diese in dichten Dämpfen sich zu verflüchtigen beginnt. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser gelöst und wie oben weiterbehandelt. Wenn im Handel ein zufriedenstellendes Präparat nicht vorhanden ist, so kann es aus äquivalenten Mengen Kaliumsulfat und Schwefelsäure gewonnen werden. Auch das normale Salz muss zuerst auf seine Reinheit hin untersucht werden, denn man hat gefunden, dass es beträchtliche Mengen Blei, Calcium und Kieselsäure enthalten kann. Natriumbisulfat ist in einigen Fällen dem Kaliumsalz vorzuziehen. Beide sollten jedoch in Pyrosulfat verwandelt werden, dadurch, dass man sie in einer geräumigen Platinschale solange im Schmelzen erhält, bis alles

¹⁾ Diese Flaschen sind in den Vereinigten Staaten seit langem für die reine Säure in Gebrauch und haben sich sehr gut bewährt.

Spritzen aufgehört hat und reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Das Salz zeigt dann nicht das bei Bisulfatschmelzen so lästige Schäumen und Spritzen und wirkt ausserdem schneller.

Das zur Fällung des Magnesiums verwendete Phosphorsalz enthält, wie sich gezeigt hat, leicht Eisen und Kieselsäure.

Ammoniumoxalat enthält fast immer Calcium und muss daher gereinigt oder besonders bereitet werden. Dasselbe gilt von der Oxalsäure. Nach A. Classen¹⁾ enthält Ammoniumoxalat zuweilen Blei.

In Ammoniumchlorid wurde Mangan gefunden.

Wasserstoffsperoxyd wird zuweilen durch einen Gehalt an Fluor als Reagens unbrauchbar gemacht. Die Prüfung auf Fluor wird folgendermassen ausgeführt. Man gibt zu 50 ccm der Reagenslösung einen kleinen Überschuss von Natriumkarbonat und erwärmt. Einen Niederschlag filtriert man ab und versetzt die kochende Lösung mit überschüssigem Chlorcalcium. Man filtriert und erhitzt den Niederschlag vorsichtig. Dann wird tropfenweise verdünnte Essigsäure daraufgegeben, bis das kohlen-saure Calcium gelöst ist. Man filtriert, wäscht, glüht den Rückstand vorsichtig und prüft wie üblich mit konzentrierter Schwefelsäure auf Fluor. Das jetzt von E. Merck auf den Markt gebrachte Perhydrol ist ein sehr reines und starkes Wasserstoffsperoxyd.

Natriumkarbonat, eins der wichtigsten Reagentien in der Silikat-analyse, erhält man zuweilen mit nicht mehr als 2.5 mg Gesamtverunreinigung (vgl. β , S. 82) in 20 g (= 0.012%). Dies sollte für die Bestimmung der Hauptbestandteile, Kieselsäure, Tonerde usw. zurückgehalten werden. Für andere Bestandteile, wie Phosphorsäure, Fluor, Schwefel ist ein geringerer Reinheitsgrad sehr wohl zulässig; vorausgesetzt, dass es frei ist von dem zu bestimmenden Element und von solchen, die bei seiner Ermittlung hinderlich sein könnten. Die Prüfung auf Kieselsäure führt man so aus, dass man die Lösung des Karbonats oder das feste Salz mit viel überschüssiger Schwefelsäure eindampft, bis diese in dichten Dämpfen entweicht, dann die erkaltete Masse in Wasser löst und auf dem Wasserbade digeriert, damit sich die Kieselsäure zusammenballt. Eindampfen mit Salzsäure würde nicht die gesamte Kieselsäure liefern. Vor nicht langer Zeit wurde in einem sonst annehmbaren Präparat eine ganz unzulässige Verunreinigung angetroffen, nämlich Fluor. Die Erklärung dafür ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass für die Darstellung dieses Karbonats Kryolit als Ausgangsmaterial gedient hatte. Natriumphosphat scheint in kleinen

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 42, 518 (1903).

Mengen sehr häufig selbst gute Sorten Natriumkarbonat zu verunreinigen.

In Natriumhydroxyd, das aus Natriummetall bereitet war, wurden als eine bei Silikatanalysen sehr verhängnisvolle Verunreinigung grosse Mengen Blei und wenig Nickel gefunden.

Da die Lösungen mancher Stoffe Glas angreifen, sollten sie häufig erneuert werden, oder besser, die festen Substanzen sollten nur nach Bedarf aufgelöst werden. Dass dies keine unnötige Erschwerung ist, konnte oft genug gezeigt werden, und dies Verfahren ist besonders bei solchen Reagentien wie Ammoniumoxalat und Phosphorsalz anzuraten.

II. Teil.

Die für die Analyse der Silikatgesteine verwendbaren Methoden.

I. Einführende Bemerkungen.

Für die hier gewählte Reihenfolge in der Beschreibung der verschiedenen Trennungsmethoden ist verwandtschaftliche Zusammengehörigkeit der Einzelbestandteile des Gesteins wenig maassgebend gewesen; es sind vielmehr diejenigen Stoffe zusammengestellt, deren Menge man zweckmässig in ein und derselben Probe des Gesteins ermittelt. So bestimmt man gewöhnlich in der Hauptportion SiO_2 , TiO_2 , MnO , NiO , CaO , SrO , MgO , Gesamteisen und das Gesamtgewicht der folgenden Stoffe: Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , ZrO_2 , Gesamteisen als Fe_2O_3 , ferner alles, oder doch fast alles Vanadin als V_2O_5 und, wenn sie vorhanden, auch die seltenen Erden. In einer besonderen Probe wird FeO bestimmt und, wenn das zur Kontrolle wünschenswert ist, auch Gesamteisen und BaO . Die Alkalien beanspruchen eine Probe für sich. In einer weiteren werden sehr zweckmässig ZrO_2 , BaO , seltene Erden und Gesamtschwefel bestimmt. Eine fernere, gewöhnlich bedeutend grössere Probe, dient der Ermittlung des Gehaltes an V_2O_5 und Cr_2O_3 . Die Bestimmungen von CO_2 , C , H_2O , F , Cl , werden am besten alle in besonderen Substanzproben vorgenommen, obwohl hier verschiedene Kombinationen möglich sind, wie CO_2 und H_2O , C und H_2O , oder

H₂O, Fl und Cl. Überhaupt kann man zuweilen durch verständige Auswahl und Verbindung von Methoden mit 4 g Substanz eine sehr befriedigende Analyse durchführen, bei der nichts von Wichtigkeit ausgelassen ist, obwohl die dabei verbrauchte Zeit grösser ist, als wenn man mit dem Material nicht zu sparen braucht.

Wie vorteilhaft ein klein wenig Überlegung bei der Verbindung von Methoden ist, mag das Folgende zeigen. Viele Chemiker bestimmen wohl den Schwefel, nicht aber Barium, Zirkon und die seltenen Erden, obgleich die Feststellung ihrer Gegenwart oder Abwesenheit, wenn man so verfährt, wie unter **A** auf Seite 141 angegeben, nur wenig Arbeit mehr verursacht, als wenn man nur den Schwefel bestimmt.

Mit nur gelegentlichen Ausnahmen können fast alle der auf Seite 13 aufgeführten Bestandteile in Proben von je höchstens einem Gramm Gesteinspulver bestimmt werden.

Diese Menge wird auch zweckmässig für die Hauptportion in Arbeit genommen, in der Kieselsäure, Aluminium usw., alkalische Erden und Magnesium bestimmt werden; grösser aber sollte man sie im allgemeinen nicht wählen, weil sonst der Niederschlag von Tonerde, usw. unhandlich wird. Sehr verringern kann man sie andererseits auch nicht oft, ohne Gefahr zu laufen, unzuverlässige Werte für Mangan, Nickel und Strontium zu erhalten. Zur Alkalibestimmung wird sehr zweckmässig ein halbes Gramm eingewogen. Zu einem Aufschluss mit Alkalikarbonat, wie zur Bestimmung des Schwefels, des Fluors und des Chlors, sollte im allgemeinen als Regel gelten, nicht mehr als zwei Gramm zu verwenden. Für Kohlendioxyd kann die Einwage bis zu fünf Gramm betragen, ja sogar noch mehr, wenn ihre Menge sehr gering ist; der Zeitverbrauch ist dabei nicht grösser als bei Verwendung von einem Gramm, und man darf auf eine entsprechend grössere Genauigkeit des Wertes rechnen. Auch für die Bestimmung des Vanadins sind gewöhnlich mehr als zwei Gramm Substanz erforderlich.

Es kann nicht scharf genug betont werden, dass die ganze Analyse mit peinlichster Sorgfalt durchgeführt werden muss, wenn man Werte erhalten will, die genau genug sind, die richtige Einordnung eines Gesteins in das von Cross, Iddings, Pirsson und Washington¹⁾ entworfene System zu ermöglichen. Diese Forderung bezieht sich nicht nur auf die gewohnten Handgriffe, sondern mehr noch darauf, dass da, wo es notwendig ist, doppelte Fällungen vorgenommen und Filtrate und Niederschläge auf ihre Reinheit geprüft werden. Denn

¹⁾ Quantitative Classification of Igneous Rocks, 1903, University of Chicago Press, 286 S.

nur dadurch kann man sich vergewissern, ob die Stoffe einerseits vollständig abgeschieden und andererseits auch frei sind von Substanzen, die sie nicht enthalten sollten. Ganz besonders sind diese Vorsichtsmaassregeln unerlässlich für Analytiker mit noch geringer Erfahrung. Immer muss man bedenken, dass eine Analyse im besten Falle nur Näherungswerte liefern kann, die der Wahrheit um so näher kommen, je mehr Mühe auf ihre Ermittlung verwendet wurde.

2. Spezifisches Gewicht. (Porosität.)

Allgemeines.

Auf die Kenntnis des spezifischen Gewichts eines Gesteins legen die Petrographen jetzt anscheinend weniger Wert als früher; gelegentlich jedoch wird sie notwendig und immer ist sie ein wichtiges Merkmal bei der genauen Beschreibung von Mineralarten. So, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, liefert die Bestimmung des spezifischen Gewichts weder nach der Schwebemethode noch mit dem Pyknometer Werte, die denjenigen Grad von Genauigkeit besitzen, der ihnen im allgemeinen zugetraut wird. Bei festen Stoffen kann eine wirklich genaue pyknometrische Bestimmung, bei welcher der Fehler über ein bis zwei Einheiten in der dritten Dezimale nicht hinausgehen soll, nur unter Beobachtung der peinlichsten Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden (vgl. **B, b**), S. 43). Ohne diese kann der Fehler, und das tut er oft, mehrere Einheiten schon in der zweiten Dezimale betragen. Aus diesen Gründen wird der Abschnitt über das spezifische Gewicht mit einiger Ausführlichkeit behandelt. Obwohl der Wert für die Porosität eines Gesteins vom Petrographen selten benutzt wird, ist er doch für die vergleichende Beurteilung von Bausteinen sehr wichtig. Weil ferner die Art seiner Ermittlung oftmals fehlerhaft ist und einen Wert ergibt, der den Porenraum nicht bezogen auf das Volumen des Gesteinsstückes darstellt, schien es zweckmässig, auch diesem Gegenstande Raum zu gewähren, besonders, da die Bestimmung der Porosität diejenige des spezifischen Gewichts einschliesst.

A. Die Schwebemethode.

a) Gewöhnliches Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Diese Bestimmung wird, wenn sie verlangt ist, am besten mit einem oder mehreren Gesteinsstücken im Gewichte von bis zu 20 g

ausgeführt. Sie werden, mit einem für die Aufhängung an der Wage vorgerichteten dünnen Platindraht zusammengehalten, in ein schmales Becherglas mit destilliertem Wasser eingehängt und neben einem gleichen Becherglase mit Wasser über Nacht im Vakuum bewahrt. Kochen ist natürlich ein viel weniger wirksames Mittel, die Luft zu entfernen als die Luftpumpe, und das kochende Wasser kann ausserdem unerwünscht lösend oder auf die Oberfläche zerstörend einwirken. Am anderen Morgen befestigt man den Platindraht am Wagebalken ohne die Gesteinsstücke aus dem Wasser herauszunehmen; in das zweite Gefäss mit Wasser, das sich nun auch im Wagekasten befindet, stellt man ein Thermometer und nimmt jetzt sofort die Wägung vor. Da beide Gefässe dieselbe Temperatur haben, so braucht man nicht zu warten, bis sie diejenige der Wage angenommen haben. Nach der Wägung nimmt man die Stücke heraus, vermeidet dabei ein Anstossen an die Gefässwand und führt sie vorsichtig in einen gewogenen Tiegel oder in eine Schale über. Der Platindraht wird losgelöst und sofort zurückgewogen mit der Vorsicht, dass man ihn jetzt genau so tief in das Wasser eintauchen lässt, als er es, mit den Gesteinsstücken belastet, zuvor tat. Man umgeht auf diese Weise eine besondere Wägung des Drahtes in Luft. Die Probe trocknet man auf dem Wasserbade und dann einige Stunden bei 110° , um sicher alles absorbierte Wasser zu vertreiben, belässt sie nach dem Erkalten noch einige Zeit im Exsikkator und wägt. Es ist besser, so wie es hier beschrieben ist, die Wägung des trockenen Gesteins nach derjenigen in Wasser auszuführen und nicht vor ihr, denn man geht so der Gefahr aus dem Wege, dass durch Abbröckeln von Gesteinsteilchen zwischen den beiden Wägungen die Bestimmung fehlerhaft wird. Soll die Dichte des Gesteins in lufttrockenem Zustande ermittelt werden, so muss es nach dem Trocknen lange Zeit der Luft ausgesetzt werden, bevor es gewogen wird¹⁾, in-

1) Da man über die Rolle, die das hygroskopische Wasser spielt, im Unklaren ist, vergl. e) S. 58, ist diese Arbeitsweise vielleicht mehr zu empfehlen als die erste, ja, sie scheint bei einigen zeolithischen Gesteinen geradezu geboten zu sein. In solchen Fällen ist es am besten, die Stücke erst in Luft und dann in Wasser zu wägen und hinterher etwa abgebröckelte und in das Wasser hineingefallene Teilchen in einem Gooch-Tiegel zu sammeln. Ist ein solcher nicht vorhanden, kann man unbedenklich ein Papierfilterchen verwenden und dies dann veraschen. Bei der kleinen Menge Substanz ist der Fehler, der daraus entstehen könnte, dass sie bei der Veraschung alles Wasser verliert, völlig zu vernachlässigen.

Seit der ersten Veröffentlichung des Vorhergehenden im Bulletin Nr. 148 führte eine Serie von acht Gesteinen, bei der die Wägung in Luft nach derjenigen in Wasser mit der getrockneten Substanz vorgenommen wurde, zu einer interessanten Beobachtung. Die Stücke wurden kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie oberflächlich trocken

dessen, nur in vereinzelt Fällen wird der Unterschied mehr als eine Einheit in der zweiten Dezimale ausmachen. Zum Beispiel hatte ein Gestein, das der Luft nicht ausgesetzt war, bei einem spezifischen Gewicht von 2.775 und dem vergleichsweise hohen Gehalt von 0.30 hygroskopischer Feuchtigkeit, in trockenem Zustande die Dichte 2.79; ein ungetrocknetes Gestein vom spezifischen Gewicht 2.982 nach der Entfernung von 0.3% Feuchtigkeit die Dichte 3.00. Der Unterschied wächst mit der Dichte des Gesteins.

Diese Art der Bestimmung des spezifischen Gewichts ist, zumal bei kompakten Gesteinen, bei denen sie wohl ganz entschieden vorzuziehen ist, sicherlich besser als die Pyknometermethode. Denn bei dieser muss das Gestein zerkleinert werden und das dabei entstehende, mehr oder weniger feine Pulver gibt Veranlassung zu kleinen Verlusten bei den einzelnen Handgriffen. Dies Pulver zu verwerfen und nur kleine Bruchstücke zu verwenden ist bedenklich, weil es möglicherweise grossen Theils die mürbesten Bestandteile darstellt; man würde dann einen falschen Mittelwert für die Dichte des Gesteins erhalten. Die oben gegebene Vorschrift schliesst jede Möglichkeit eines Substanzverlustes aus, bedeutet eine entschiedene Zeitersparnis und lässt mit Bequemlichkeit die Anwendung grösserer Substanzmengen zu, wodurch der wahrscheinliche Fehler im Ergebnis entsprechend herabgedrückt

waren, an freier Luft abgekühlt, gewogen und dann mehrere Tage hindurch von Zeit zu Zeit auf Gewichtskonstanz geprüft. Dabei wurde gefunden, dass nach der ersten Wägung einige an Gewicht verloren, während andere zunahmen. Zum Beispiel:

14.3803	9.5342	17.0846
14.3730	9.5178	17.1089
14.3666	9.5121	17.1159
14.3483	9.5024	17.1413
14.3481	9.5016	17.1388
14.3450	9.5016	17.1379
14.3457		

Die Gewichtsverluste in den beiden ersten Fällen sind durch die fortschreitende Abgabe des in die Poren eingedrungenen Wassers zu erklären, während die Zunahme im dritten Falle ohne Zweifel das Vorhandensein zeolithischer Bestandteile anzeigt. Aus diesen hatte schon die kurze Einwirkung der Wärme des Wasserbades einen beträchtlichen Teil des nur locker gebundenen Wassers austreiben können. Eine sorgfältige analytische Nachprüfung lieferte die Bestätigung dieser Ansicht, denn in jedem Fall, wo ein Gestein unter diesen Umständen an Gewicht zunahm, wurde ein vergleichsweise hoher Gehalt an Wasser gefunden, das bei 105° entfernt werden konnte und das Mikroskop zeigte nur bei ihnen und nicht bei den anderen, eine Umwandlung in Zeolith. Aus diesem Grunde kann zuweilen vor der mikroskopischen Diagnose, oder auch nach ihr, als Bestätigung, ein solches Verhalten ein wertvoller Hinweis auf das Vorhandensein zeolithischer Mineralien sein.

werden kann. Nicht anwendbar ist dies Verfahren natürlich auf blasige Gesteine, besonders auf einige Laven; denn in die abgeschlossenen Hohlräume im Innern des einzelnen Stückes kann das Wasser nicht eindringen.

b) Verfahren zur gemeinschaftlichen Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Porosität.

E. R. Buckley¹⁾ hat mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass die zur Bestimmung dieser Grössen gewöhnlich benutzten Methoden in ihrer Anwendung auf Bausteine mit Fehlern behaftet sind und hat in der unten genannten Arbeit seine Erfahrungen niedergelegt. Im wesentlichen empfiehlt er folgendermassen zu verfahren:

Die Proben seien Würfel von etwa 2 Zoll Kantenlänge (1 engl. Zoll = 2.54 cm), so, wie man sie bei anderen physikalischen Messungen auch verwendet. Sie werden wenigstens vierundzwanzig Stunden bei 110^o getrocknet (100^o reichen nicht hin, um die Entfernung allen Wassers aus den Zwischenräumen zu gewährleisten) und bis auf hundertstel Gramme genau gewogen. Dann werden sie auf den Boden einer grossen, luftdicht verschliessbaren Flasche gebracht. Durch deren Stopfen führen drei Glasröhren, von denen zwei dicht unter ihm endigen und, die eine mit der Luftpumpe, die andere mit einem Manometer, verbunden sind. Die dritte, mit einem Hahn versehene Röhre reicht bis fast auf den Boden der Flasche und ist mit einem Behälter verbunden, in dem Wasser zum Sieden erhitzt werden kann. Die Flasche selbst befindet sich in einem Wasserbade, so dass ihr Inhalt stets heiss gehalten werden kann. Zunächst liegen die Würfel in einer Wasserschicht von nur geringer Höhe, damit die Luft leichter entweichen und das Wasser unter vermindertem Druck, der ein zwölftel Atmosphäre nicht übersteigen sollte, in die Poren eindringen kann. In dieser Anordnung überlässt man die Proben zweiundsiebzig Stunden sich selbst; besondere Versuche ergaben, dass nach dieser Zeit nur noch verschwindend wenig Wasser aufgenommen wird. Von Zeit zu Zeit lässt man Wasser nachfliessen, bis die Würfel ganz von Wasser bedeckt sind. Bei dieser Arbeitsweise darf man sicher sein, dass sich alle Poren vollständig mit Wasser gefüllt haben. Nun überführt man die Proben in ein offenes Gefäss mit Wasser und bestimmt auf der Wage mit Hilfe einer Aufhängevorrichtung ihr Gewicht in Wasser. Darauf werden sie herausgenommen, oberflächlich schnell mit Fliesspapier ab-

¹⁾ Building and ornamental stones of Wisconsin: Bull. Wisconsin Geol. Nat. Hist. Survey Nr. 4, 63, 70 (1898).

getrocknet und in Luft gewogen¹⁾. Man trocknet sie jetzt vierundzwanzig Stunden bei 110° und wägt wiederum. Eine zweite Trockenwägung, fand Buckley, weicht von der ersten selten um 0.2, oft um nur 0.01 g ab. „In Prozenten ausgedrückt ist der Fehler gewöhnlich so klein, dass man ihn vernachlässigen kann. Man erhält das spezifische Gewicht, wenn man das Mittel aus den beiden Trockenwägungen durch die Differenz zwischen diesem und dem Gewicht der Probe in Wasser dividiert.“ Will man den wahren Wert für die Porosität, d. h. den wirklichen Porenraum, bezogen auf das Volumen der Probe erhalten, so muss man die folgende Formel benutzen:

$$P = \frac{(B - A) \text{ spez. Gew. } 100}{(B - A) \text{ spez. Gew. } + A.}$$

Hierin bedeutet A das mittlere Trockengewicht, B das Gewicht nach der Sättigung mit Wasser und P die Porosität, d. h. den wirklichen Porenraum in Prozenten. Der Wert, den man so erhält, ist immer viel höher, als der, den man gewöhnlich als Maass der Porosität angibt. Diesen letzten sollte man besser „Absorptionsquotienten“ nennen, schlägt Buckley vor, da er erhalten wird, wenn man das Hundertfache des absorbierten Wassers durch das Trockengewicht des Steins dividiert. Buckley findet zwischen Porosität und Absorptionsquotienten keine deutliche Beziehung, obwohl im allgemeinen jene etwas mehr als doppelt so gross ist als dieser.

T. W. Thörner²⁾ und H. Seeger und E. Cramer³⁾ haben für die Bestimmung der Porosität Apparate beschrieben, die sich im Grunde gleichen und die bei sehr einfacher Handhabung eine direkte Bestimmung des spezifischen Gewichts umgehen. Die Apparate von

¹⁾ Die oben gegebene Vorschrift weicht insofern von derjenigen Buckleys ab, als die beiden Wägungen in Wasser und nach dem Abtrocknen in ihrer Reihenfolge vertauscht sind. Eine sehr wirksame Hilfe bei der Verdrängung der in den Poren eingeschlossenen Luft ist die Anwendung kochenden Wassers. Je höher das Vakuum ist, desto niedriger natürlich kann die Temperatur des Wassers sein, in das die Probe eintaucht. Mit Vorteil kann wohl an Stelle der Flasche ein Vakuumexsikkator angewendet werden. Seinen Tubus versieht man mit einem Gabelrohr, dessen Arme mit Hähnen verschliessbar sind und einerseits zur Pumpe und zum Manometer, andererseits zum Wasserbehälter führen. Man kann dann Wasser nach Belieben hineinsaugen. In einer späteren Veröffentlichung (Missouri Bureau Geol. and Mines, 2. Serie, Bd. 2, [1904]) verkürzt Buckley die Zeit, die man die Probe unter Wasser belassen muss, auf vierundzwanzig Stunden und setzt das Vakuum auf eine Viertelatmosphäre herab; er stellt fest, dass dies ohne merklichen Einfluss auf das Ergebnis ist.

²⁾ Chem. Zeit. 29, 774 (1905).

³⁾ Ebenda, S. 884.

Seeger und Cramer sind einfacher als die Thörnerschen und haben sich im Gebrauch viele Jahre hindurch bewährt. Bei beiden Arten jedoch sind sowohl die wahre Porosität als auch der „Absorptionsquotient“ bestimmbar.

c) Penfields Methode der Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralfragmenten.

Penfield¹⁾ hält in vielen Fällen bei kleinen Mineralfragmenten die folgende Abänderung des Aufhängeverfahrens für besser als die Pyknometermethode.

Nach dem Verweilen in kochendem Wasser wird die Probe in ein kleines, etwa 8 mm weites und 35 mm hohes Gläschen gespült. Dies füllt man mit Wasser auf, hängt es an einem feinen Platindraht an die Wage und wägt es in einem anderen Gefäss mit Wasser. Nach der Entfernung des Minerals wird wiederum gewogen und schliesslich, nach dem Trocknen, das Gewicht der Substanz bestimmt.

Dies Verfahren eignet sich natürlich mehr für homogene Mineralien als für Gesteinsstücke. In der Gesteinsanalyse wird es daher hauptsächlich zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der mit Hilfe von schweren Lösungen oder Säuren abgeschiedenen Mineralkörner verwendet.

B. Die Pyknometermethode.

a) Gewöhnliches Verfahren.

Muss man das Pyknometer benutzen, und das pflegt der Fall zu sein, wenn es sich darum handelt, in einem, dann in mehr oder weniger fein verteiltem Zustande befindlichen Gestein die spezifischen Gewichte sämtlicher Mineralbestandteile, nachdem sie mit Hilfe einer der dafür geeigneten Methoden abgetrennt sind, zu bestimmen, so tut man gut, eine vor einer Anzahl von Jahren in diesem Laboratorium von L. G. Eakins eingeführte Arbeitsweise zu befolgen. Voraussetzung ist dabei, dass zwischen Stopfen und Hals des Pyknometers nicht die geringste Verdunstung stattfinden kann. Man kann dies einzig und allein dadurch erreichen, dass man den Stopfen mit einer dünnen Vaselinschicht versieht, deren Gewicht höchstens ein halbes Milligramm beträgt. Das hier verwendete Pyknometer hat einen mit Millimeterteilung versehenen Stopfen. Die von der Inhaltmarke nach oben und unten gezählten Teilstriche sind mit Quecksilber kalibriert, so dass

1) Am. Journ. Sci. 3. Serie 50, 448 (1895).

ihr Wert in Grammen Wasser bekannt ist. Der Rauminhalt des bis zur Inhaltsmarke mit Wasser gefüllten Pyknometers kann dann für jeden halben Grad zwischen den Temperaturen 0 und 30° berechnet werden, wenn man eine Reihe sorgfältiger Wägungen ausgeführt hat. Bei ihnen ist es, da das Kapillarrohr kalibriert ist, gleichgültig, bis zu welchem Teilstrich das Wasser steht, solange nur der Wassermeniskus innerhalb der Skalenteilung bleibt. Die Temperatur wird dadurch bestimmt, dass man diejenige eines an Form und Inhalt dem Pyknometer gleichenden, mit Wasser gefüllten Gefäßes mit einem zuverlässigen Thermometer misst. Beide Gefässe belässt man in der Wage, bis sie deren, durch ein zweites Thermometer angezeigte Temperatur nahezu oder ganz angenommen haben. Natürlich muss die Wägung beendet sein, bevor der Wasserstand unter die tiefste Teilmarke gesunken ist. Das Gewicht derjenigen Menge Wassers, die das Pyknometer bis zur Inhaltsmarke füllen würde, erhält man dann, wenn man die Abweichung nach oben oder unten in Rechnung setzt.

Für jedes der in verschiedenen Grössen in Gebrauch befindlichen Pyknometer wird eine Tabelle angefertigt, die den Wert eines jeden Skalenteils in Grammen Wasser und den Wasserinhalt des Gefäßes bei verschiedenen Temperaturen angibt. Die Herrichtung einer solchen Reihe von Pyknometern mit den dazu gehörigen Tabellen bedeutet Zeitersparnis insofern, als man nun nicht bei jeder Dichtebestimmung das Gewicht des mit Wasser gefüllten Gefäßes zu bestimmen braucht, sondern es für die gerade herrschende Versuchstemperatur aus der Tabelle ablesen kann.

Die Dichte der vorher gewogenen Substanz bestimmt man in diesem Falle ebenso wie in **A, a**), S. 36, nachdem man sie die vorgeschriebene Zeit vermindertem Druck unter Wasser ausgesetzt hat. Während dieser Zeit befindet sie sich im unverschlossenen, nahezu mit Wasser gefüllten Pyknometer, gleichzeitig mit dem ebenfalls mit Wasser gefüllten Vergleichsgefäss. Aus diesem entnimmt man nachher die zum Auffüllen des Pyknometers notwendige Menge Wasser.

Wer die Pyknometermethode bei fein verteilten Substanzen angewendet hat, weiss, wie schwer es zu vermeiden ist, dass gewisse Anteile an der Oberfläche haften, und dass es oft unmöglich ist, sie zum Untersinken zu bringen. Daher geschieht es oft, dass beim Verschliessen des Pyknometers zwischen Hals und Stopfen eine kleine Menge des Pulvers überkriecht. Man kann sie entweder in eine gewogene kleine Schale spülen und nach dem Eindampfen zur Richtigstellung des Substanzgewichtes wägen, oder man kann, nachdem das

Pyknometer mit Wasser und Mineralpulver gewogen ist, seinen Inhalt in eine tarierte Schale überführen und nach vorsichtigem Eindampfen die wirkliche Substanzmenge bestimmen.

b) Verbesserte Methode.

Bei ihrer sorgfältigen Arbeit über die thermischen Eigenschaften der Feldspate finden A. L. Day und E. T. Allen¹⁾, dass die gewöhnlich zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralpulvern benutzten Pyknometermethoden mit schwerwiegenden Fehlern behaftet sind. Diese haben sie soweit beseitigt, dass bei Anwendung von 25 ccm-Pyknometern und 5—10 g Material von 2,50—2,75 spezifischem Gewicht der Gesamtfehler niemals mehr als eine Einheit in der dritten Dezimale beträgt. Im Folgenden ist ihr seit der Veröffentlichung ein wenig abgeändertes Verfahren beschrieben.

Eine Hauptfehlerquelle ist das Verdunsten von Wasser zwischen Hals und Stopfen. Um es auf einen unmerklich kleinen Betrag einzuschränken, muss man den Schliff sehr fein wählen und vor der endgültigen Wägung den Stopfen mit einer dünnen Vaselinschicht versehen. Wird der Überschuss des Vaselins sorgfältig abgewischt, so beeinflusst das Gewicht des dünnen Überzuges bei Pyknometern von 25 ccm Inhalt das Endergebnis noch nicht in der dritten Dezimalstelle. Die besten Pyknometer sind diejenigen mit Kapillarstopfen. Day und Allen verwenden jetzt solche, deren Hals 2 mm Wandstärke hat, damit er beim Hineindrücken des Stopfens nicht springt, und ausserdem ebengeschliffen ist, wodurch verhindert wird, dass oben zwischen Hals und Stopfen ein dünnes Wasserhäutchen haften bleibt. Wird dann der Stopfen mit Vaseline leicht eingefettet, so verliert ein solches Gefäß bei 30° durch Verdunstung nicht mehr als ein bis anderthalb Milligramm im Laufe einer halben Stunde.

Andere Fehlerquellen liegen darin, dass die Vertreibung der Luft aus dem Mineralpulver unvollständig bleibt und dass man beim Füllen und Verschliessen des Pyknometers Substanzverluste erleidet. Sie zu vermeiden verfährt man nach einem Vorschlage von G. E. Moore²⁾, dessen Arbeitsweise in geringfügiger Abänderung aus Figur 7 ersichtlich ist. Nachdem die Substanz in das Pyknometer gefüllt ist, verbindet man dies mit einem Kugelrohr A und der Luftpumpe. Die Kugel enthält ausgekochtes Wasser. Sind die Gefässe luftleer gesogen,

1) Pub. Carnegie Institution of Washington Nr. 31 und im Auszuge Am. Journ. Sci. [4] 19, 93 (1905) und Zeitschr. phys. Chem. 54, 1 (1905).

2) Am. Journ. Sci. [3] 3, 41 (1872); Journ. pr. Chem. 2, 329 (1870).

so lässt man Wasser aus dem Kugelrohr in das Pyknometer überfließen. Wenn man dieses dann unter Klopfen und Schütteln in Wasser von $40-50^{\circ}$ eintaucht, so dass das Wasser in ihm ins Sieden gerät, kann man die Luft schnell völlig vertreiben. Durch Spritzen gelangen während des Kochens fast immer Anteile des Mineralpulvers in das Verbindungsrohr B; man kann sie mit Wasser vom Kugelrohr aus oder, nach dem Auseinandernehmen, durch ausgekochtes Wasser mit Hilfe einer Spritzflasche hinunterspülen. Verbleiben Substanzteilchen hartnäckig in dem Röhrchen, so spült man sie in eine gewogene Schale und bestimmt nach dem Wegdampfen des Wassers ihr Gewicht. Auf das ängstlichste muss vermieden werden, dass zwischen Hals und Stopfen irgendwelche kleinste Teilchen haften

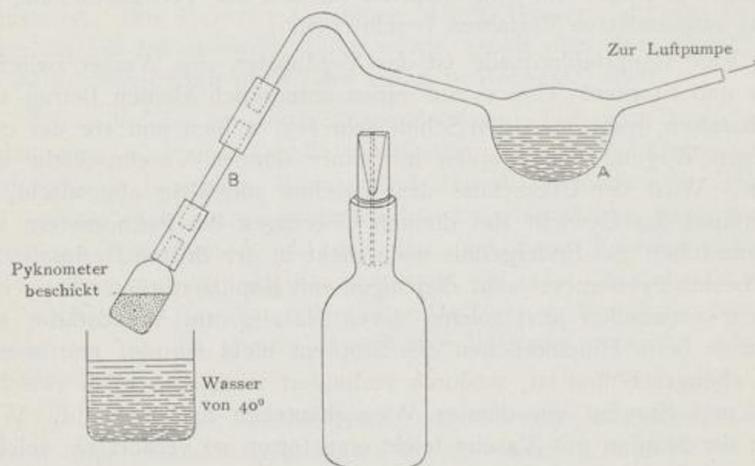


Fig. 7. Moores Anordnung, Luft aus Mineralpulvern zu entfernen.

bleiben. Man beugt dem vor, indem man den Hals des Pyknometers mit einem Streifen Fliesspapier auswischt. Nach dem Veraschen in einer gewogenen Schale erhält man dann die zugehörige Korrektur.

Konstante Temperatur erhält man mit einem elektrisch auf zehntel Grade einstellbaren Wasserthermostaten. Sie sei eine Kleinigkeit höher als die des Wagekastens. Im Thermostaten befindet sich ausserdem ein kleines Gefäss mit Wasser für die endgültige Füllung. Ist das Pulver sehr fein, so gebe man ihm dadurch, dass man das Pyknometer mehrere Stunden im Thermostaten belässt, Gelegenheit, sich vollständig abzusetzen, bevor man den Hals auswischt, den Stopfen

einfettet und aufsetzt. Ist dies geschehen, so bringt man das Pyknometer zweckmässig von neuem eine Zeitlang in den Thermostaten. Damit dabei die Kapillare gefüllt bleibe, zieht man über das obere Ende des Stopfens ein kurzes Stück Gummischlauch und gibt in die Höhlung einen Tropfen Wasser. Nach angemessener Zeit wird der Schlauch entfernt, das Pyknometer schnell mit Fliesspapier abgewischt und sofort gewogen. Natürlich muss mit Wasser allein ein Blindversuch gemacht werden, es sei denn, dass das Pyknometer ein für alle Male für alle vorkommenden Temperaturen geächtet wurde. Will man die äusserste, auf diesem Wege erreichbare Genauigkeit erzielen, so muss man eine Korrektion für den Auftrieb in Anrechnung bringen.

(Weitere Bemerkungen, die Day und Allen über eine andere Fehlerquelle bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralpulvern machen, finden sich auf S. 60.)

C. Schwere Lösungen sind für Gesteine nicht verwendbar.

Die Dichte von Gesteinsfragmenten kann man wegen der rauhen Oberfläche, der Porosität und der komplizierten mineralischen Zusammensetzung dieser Stoffe mit Hilfe schwerer Lösungen nicht bestimmen.

3. Vorbereitung der Probe für die Analyse.

A. Menge des zu zerkleinernden Gesteins.

In der grossen Mehrzahl der Fälle werden ein paar Splitter eines Handstückes eine Durchschnittsprobe darstellen. Anders jedoch liegt die Sache bei Gesteinen von ausgeprägt porphyrischem Gefüge. Bei ihnen muss eine der Grösse der Kristalle entsprechend grössere Probe hergerichtet werden, die in ihrer Gesamtheit zerkleinert wird, und von der man eine Durchschnittsprobe schliesslich der Analyse zu Grunde legt. Tut man das nicht, so liegt es auf der Hand, dass die Analyse unter keinen Umständen den wahren Mittelwert für die Zusammensetzung des Gesteins ergeben kann.

B. Das Zerkleinern.

Bei genauen Analysen kommt der Gebrauch von Stahlmörsern nicht in Betracht, weil die Gefahr einer Verunreinigung durch Metall zu gross ist und weil man die schon nach kurzem Gebrauch rauh werdenden Oberflächen des Werkzeugs nicht reinigen kann. Das Unter-

nehmen, mit Hilfe des Magneten bei dieser Art des Zerkleinerns in das Pulver hineingelangte Stahlteilchen herausziehen zu wollen, ist gänzlich verfehlt, weil fast ohne Ausnahme die Gesteine selbst magnetische Mineralien enthalten.

a) Methoden der Landesanstalt.

Grössere Gesteinsstücke zu zertrümmern benutzt man wohl am vorteilhaftesten eine dicke Stahlplatte mit besonders gehärteter Oberfläche und einen ebenfalls gehärteten Stämpfhammer, ähnlich wie ihn die Pflasterer gebrauchen; nur muss die Härtung eine äusserst sorgfältige sein.

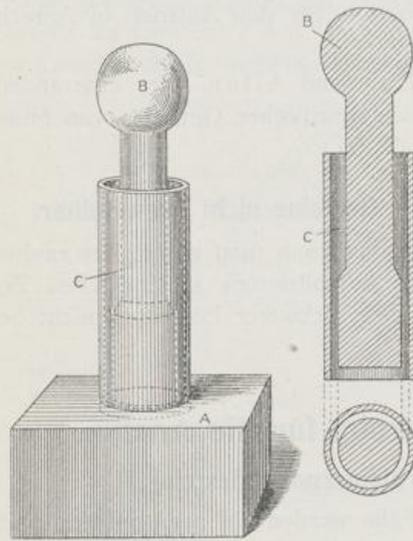


Fig. 8. Gesteinsmörser nach Ellis. Alle Teile sind aus best gekühltem, gehärtetem Werkzeugstahl. Der Block A hat die Maasse $12\frac{1}{2} : 12\frac{1}{2} : 6$ cm und in der Mitte eine 0.6 cm tiefe Ausrandung; das Pistill B hat 20 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser an der unteren Fläche; der Zylinder C ist $12\frac{1}{2}$ cm hoch, aussen 5 und innen 4.4 cm weit und passt genau in die Vertiefung des Blocks.

Im Laboratorium der Landesanstalt ist dies Verfahren ersetzt worden durch ein anderes, das C. W. H. Ellis, Mechaniker am physikalischen Laboratorium der Carnegie Institution vorgeschlagen hat, und bei dem Verluste durch umherfliegende Splitter völlig vermieden sind. Die Methode erhellt aus Fig. 8. Block, Zylinder und Pistill sind aus best gehärtetem Werkzeugstahl gefertigt. In dem

Ein bewährtes Verfahren, die Probe grob, bis zu kleinen Splittern zu zerkleinern, ist dasjenige, jedes einzelne Bruchstück auf einer etwa $4\frac{1}{2}$ cm dicken und 10 cm im Geviert messenden Hartstahlplatte mit einem gehärteten Hammer zu zerschlagen. Auf der Platte befindet sich ein Stahlring von 2 cm Höhe und etwa 6 cm innerem Durchmesser. Er soll verhindern, dass beim Zerschlagen Anteile fortgeschleudert werden. Auf diese Weise kann man, mit nur ganz verschwindend geringer Verunreinigung durch Metall, eine Probe von beträchtlicher Grösse in kurzer Zeit so weit zerkleinern, dass sie im Achatmörser weiterzerrieben werden kann.

Stahlblock befindet sich in derselben Weise wie in einem gewöhnlichen Diamantmörser eine Vertiefung. In diese passt eng der Zylinder hinein, während der Durchmesser des Pistills kleiner ist als die innere Weite des Zylinders.

Das Zerkleinern geschieht mit dem Pistill, ohne Hilfe eines Hammers und wird, wenn notwendig (vergl. C, S. 49), unter Zuhilfenahme eines Haarsiebes, so weit getrieben, dass das Pulver zur Analyse nicht weiter im Mörser behandelt zu werden braucht. Bei vielen Gesteinen und Mineralien kann ein Pulver, das durch ein Sieb mit 30 Maschen auf 1 cm Länge gegangen ist, ohne weiteres zur Analyse verwendet werden. Es wird zum weitaus grössten Teile aus Teilchen bestehen, die sehr viel kleiner als die Sieböffnungen sind, selbst wenn zwischen Zerkleinern und Absieben nur sehr kurze Zwischenräume liegen. Metallsiebe dürfen unter keinen Umständen verwendet werden, wenn solche Metalle bestimmt werden sollen, aus denen die Siebe selbst gefertigt sind.

Auf das Ängstlichste, indessen, muss bei beiden Methoden die leiseste drehende oder reibende Bewegung mit dem Hammer oder dem Pistill vermieden werden. Selbst Quarz kann man durch senkrecht gerichtete Schläge so weit zerkleinern, dass er im Achatmörser weiterbehandelt werden kann. Seine Farbe ändert sich dabei nicht im mindesten. Wendet man aber die geringste Reibung an, so ist das Pulver nach dem Zerkleinern im Mörser merklich dunkler. Schon Mineralien, die weniger hart sind als Quarz, vermögen selbst vom härtesten Stahl kleine Teilchen abzuschaben¹⁾. Bis zu solcher Feinheit muss die Probe zerschlagen werden, dass, wenn sie nun im Achatmörser weiter zerrieben werden soll, durch die Bewegung des Pistills keine Verluste mehr durch Fortspringen einzelner Anteile entstehen. Denn diese können, wenn es sich nicht um glasiges oder sehr feinkörniges Material handelt, anders zusammengesetzt sein als die zurückbleibenden.

1) Wird auf die Zerkleinerung genügende Sorgfalt verwendet, so ist die Verunreinigung der Probe durch Stahl zu klein, um nennenswerte Fehler zu verursachen. Die abgeschabten Eisenteilchen sind in den meisten Fällen augenscheinlich nicht als Splitter vorhanden, sondern liegen als feine Häutchen auf den Mineralkörnern. Man kann sie leicht erkennen, wenn man die zerstossene Probe unter Wasser zu sehr feinem Pulver zerreibt. Die Häutchen trennen sich dann von den Körnern, werden immer dünner ausgewalzt und befinden sich nachher als ein dünner Schaum auf der Oberfläche des Wassers, von der man sie dann bei einiger Vorsicht mit einem Magneten abheben kann. Vielleicht könnte dieses Verhalten der kleinen Metallblättchen mit Nutzen verwertet werden, wenn man Gesteine auf das Vorhandensein metallischen Eisens prüfen will. Man müsste dann natürlich an Stelle des Stahls irgend ein anderes Metall als Mörsermaterial verwenden.

Soll das zerschlagene Material nicht weiter zerrieben werden, so wähle man für das Sieb eine geeignete Maschenweite: das Pulver soll sich bei 20 Minuten langem Kochen mit verdünnter Flussäure völlig, oder wenigstens ohne nennenswerten Rückstand zersetzen lassen. (Vergl. weiter unten **C** und 19, S. 160.) Um möglichst wenig zu ganz feinem Mehl zerschlagenes Pulver zu erhalten, ist es wichtig, das Absieben in sehr kurzen Zwischenräumen vorzunehmen. Andererseits, wenn blätterige Mineralien, wie Glimmer, vorhanden sind, erleichtert gerade dieses feine Mehl die Erzielung einer gleichmässigen Probe. Denn wenn man bei einem blätterigen Material das Mehl beseitigt, dann bleiben auch nach noch so sorgfältigem Mischen die kleinen Glimmerteilchen, wie der blosse Augenschein lehrt, ganz unregelmässig in der Probe verteilt.

Die zerschlagene, bezw. gesiebte Probe wird auf Glanzpapier oder durch vorsichtiges Schütteln in einem sauberen Gläschen schliesslich sorgfältig durcheinandergemischt.

b) Washingtons Methode.

Das Gestein wird zuerst nach einer der in **a)** angegebenen Methoden zu Stücken zerschlagen, die in die Plattnersche Form des stählernen Diamantmörser hineinpasse, bei der dem halbkugelförmigen Boden der Vertiefung das ebenso geformte untere Ende des Pistills entspricht. Die Stücke werden, eins nach dem anderen, durch ein Dutzend Schläge mit einem Hammer (mit einem Holzklötzchen, Ditttrich) zerkleinert. Den Inhalt des Mörsers gibt man dann in ein zylinderisches Glasgefäss von etwa 3.5 cm Höhe, 7.5 cm innerer Weite und 2 mm Wandstärke. Ist die ganze Probe, oder, wenn sie gross ist, ein hinreichender Teil, in dieser Weise zerschlagen, so spannt man ein Stück Beuteltuch von bester Seide mit etwa 25 Maschen auf ein Zentimeter Länge über die offene Seite des Glasgefässes und klemmt es mit einem 1 cm breiten Kupferring fest. Nun kehrt man das Glas um und siebt das feinste Pulver vorsichtig auf ein Stück Glanzpapier. Die auf dem Tuch verbleibenden Anteile zerstösst man von neuem im Mörser und siebt sie wiederum. Man fährt damit fort, bis alles durch die Maschen hindurchgegangen ist. Es darf natürlich nichts zurückbleiben, weil man dann eine falsche Durchschnitprobe erhalten würde. Nach dieser Behandlung ist die Probe fein genug, so dass sie im Achatmörser weiter zerrieben werden kann.

Washington findet, dass auf diese Weise die Gefahr einer Verunreinigung durch metallisches Eisen (vergl. die Fussnote S. 47) ernstlich nicht vorhanden ist und dass der Fehler durch Hineingelangen

von Gewebefasern zu vernachlässigen ist. Dies letzte gilt kaum für das in Europa teilweise übliche Verfahren, das deutsche „Beuteln“, das, wenigstens so, wie es in Bunsens Laboratorium gehandhabt wurde, in wesentlichen Punkten von dem vorsichtigen Absieben Washingtons abweicht.

C. Das Zerreiben.

In der Regel ist ein Zerreiben bis zu äusserster Feinheit nicht notwendig. Nur bei den Proben hat das zu geschehen, in denen Alkalien zu bestimmen sind oder bei denen z. B. durch Säuren lösliche Anteile entfernt werden sollen; und in allen diesen Fällen kann das letzte Zerreiben jeweils mit einem kleinen Anteil der zerschlagenen Probe vorgenommen werden. Ja, es ist sogar, wie Mauzelius¹⁾ kürzlich fand, für die genaue Bestimmung des Ferroeisens und, wie ich inzwischen selbst festgestellt habe, auch bei derjenigen des bei 100—110° noch nicht abgegebenen Wassers, (a. a. O.), dringend geboten, das Pulver so grob zu wählen, wie es die zu verwendende Aufschlussmethode irgend gestatten will. Mauzelius fand desto kleinere Werte für Ferroeisen, je feiner das Material gepulvert war. In allen Fällen beobachtete er diese Oxydation, bei Gesteinen sowohl als bei eisenhaltigen Mineralien, die aus Gesteinen abgetrennt waren. Im äussersten Falle betrug sie ungefähr 40% des Gesamtferroeisens (3.13% FeO ergab das feinste, dagegen 5.13% das gröbste Pulver). Diesen ganz unerwarteten Befund habe ich selbst völlig bestätigt (vergl. 19, S. 160). Es liegt auf der Hand, dass es unbedingt nötig ist, das bis jetzt übliche Verfahren, für die Ferroeisenbestimmung besonders fein zerriebene Pulver zu verwenden, gänzlich umzustossen.

Die Herrichtung zweier Proben, einer groben für die Bestimmung des Ferroeisens und einer sehr viel feineren für diejenige der anderen Bestandteile, wird sich zwar vielleicht in manchen Fällen nicht umgehen lassen, ist aber dennoch aus verschiedenen Gründen bedenklich: 1. Je feiner das Pulver ist, desto mehr hygroskopisches Wasser — mit Leichtigkeit 5 bis 20 mal soviel als nichtzerriebenes Material — enthält es und ebenfalls desto mehr solches Wasser, das bei 100—110° nicht fortgeht. Werden zwei Proben verwendet, so muss in allen beiden das unter 100° und auch das über 100° entweichende Wasser bestimmt werden und eine Korrektur bei den in der feineren Probe bestimmten Bestandteilen angebracht werden. 2. Die Zusammensetzung

1) Die Bestimmung des Ferroeisens bei der Silikatanalyse, Sveriges Geologiska Undersökning, Arsbok 1, Nr. 3, 1907. Vgl. auch W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1120 (1908).

Hillebrand, Die Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine.

der nicht zerriebenen Probe kann auch dadurch von der gepulverten abweichen, dass diese durch Kieselsäure aus der Reibschale verunreinigt sein kann. Je nach der Härte des Minerals und der Dauer des Zerreibens kann dies leicht ein halb Prozent und darüber ausmachen (vergl. S. 53).

Um die Notwendigkeit zu umgehen, zwei Proben für die Analyse herrichten zu müssen, habe ich versucht¹⁾, das Zerreiben unter Luftabschluss vorzunehmen. Die Untersuchung ist noch nicht soweit gediehen, dass bindende Schlüsse gezogen und für alle möglichen Fälle gültige Anweisungen gegeben werden könnten. Indessen kann schon festgestellt werden, dass beim Zerreiben in einer vergleichsweise wenig oxydierenden Atmosphäre, z. B. in absolutem Alkohol, ziemlich befriedigende Ergebnisse erhalten wurden. Wasser ist nicht so gut verwendbar, obwohl die Löslichkeit des Sauerstoffs darin kleiner ist. Der Alkohol scheint auf das Ferrieisen der Mineralien keine reduzierende Wirkung auszuüben. Des weiteren scheinen diese Versuche zu zeigen, dass die Oxydation des Ferroeisens nicht allein darauf zurückzuführen ist, dass während des Zerreibens bei so starker Oberflächenvergrößerung immer neue Bruchflächen dem Luftsauerstoff dargeboten werden, sondern dass vielleicht auch lokale Temperaturerhöhungen durch Reibungswärme in Betracht zu ziehen sind. Wahrscheinlich würde das Zerreiben in einem neutralen Gase vorteilhafter sein. Bei Verwendung eines mechanischen Zerreibers wäre das wohl einzurichten, wo aber mit der Hand zerrieben werden muss, wird es nicht durchführbar sein. Auf alle Fälle wäre dieser Ausweg unbequem und mühselig. Bei Verwendung von Alkohol empfiehlt es sich nur wenig auf einmal zuzusetzen, so dass das Pulver zu einem dünnflüssigen Brei durchfeuchtet ist. Weil der Alkohol sich ziemlich schnell verflüchtigt, muss man dann ein paarmal noch eine Kleinigkeit nachgeben. Ist das Zerreiben beendet, so lässt man den Alkohol freiwillig verdunsten, indem man wenige Zentimeter über Mörser und Pistill einen Staubschutz anbringt, so, dass genügend Luft hinzutreten kann. Sobald der Alkohol völlig verfliegen ist, entfernt man das Pulver vorsichtig mit einer biegsamen Messerklinge von Mörser und Pistill.

Unter Aufwendung von viel Zeit und Mühe wurden früher im Laboratorium der Landesanstalt alle Gesteinsproben, nachdem sie zerstoßen waren, mit der Hand gepulvert. Jetzt wird diese Arbeit, ausser in besonderen Fällen, durch mechanische, mit kleinen elektrischen Motoren angetriebene Zerreiber getan. Aus dem Vorstehenden erhellt

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1120, 1908.

indessen, dass man sie in Zukunft weniger verwenden wird als bisher. Figur 9 zeigt den von der McKenna Brothers Brass Company, Limited, of Pittsburg, Pa. gefertigten Zerreiber, bei dem noch

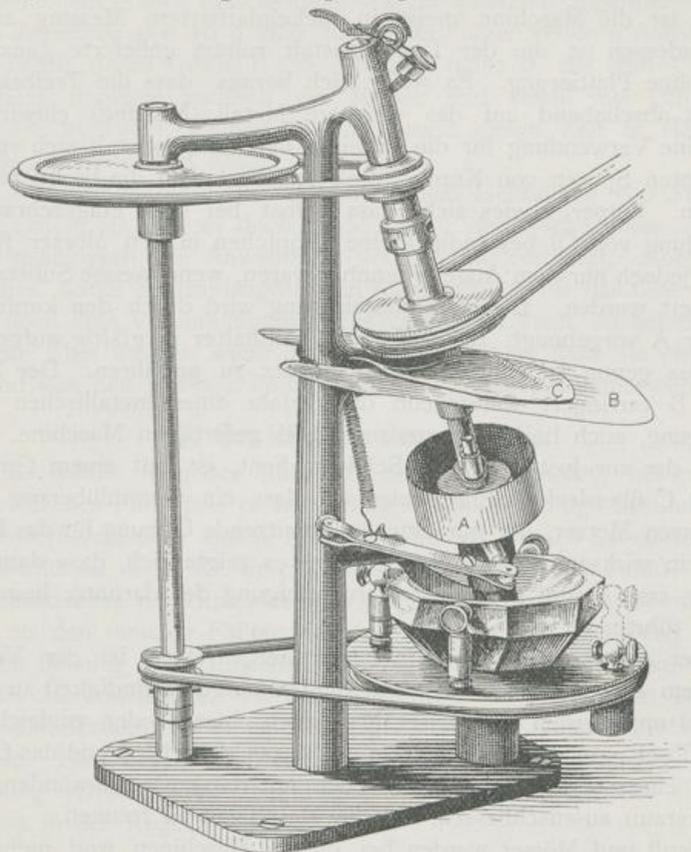


Fig. 9. Mc Kennas Erzzerreiber, etwas abgeändert, um zu vermeiden, dass Verunreinigungen durch Öl und Staub von den Treibriemen und dem Gestell in den Mörser gelangen. Die Abänderungen bestehen in folgendem: A ist ein Kupfergefäß, das auf den oberen Teil des Pistillhalters aufgelötet ist und das dessen Bewegungen ohne die leiseste Reibung mitmacht. B ist ein Zinnblech mit einem tiefen Einschnitt, der seinerseits durch die Gummischeibe C überdeckt ist. Diese passt genau um den Metallschaft herum. „Das Achatpistill ist am unteren Ende der Drehachse befestigt. An deren Spitze befindet sich eine Feder, mit der man den Druck des Pistills auf die Schale einstellen kann und die gestattet, das Pistill emporzuziehen, wenn man den Mörser entfernen will. Man hat dann nur noch eine Stellschraube zu lösen und einen der vier Pfosten hinunterzuschieben, welche die Schale festhalten. Das Pistill mache etwa 200 Umdrehungen in der Minute und der Mörser bewege sich langsam in gleicher Richtung. Das Schabeisen hält das Pulver in der Mitte des Mörsers, und die drehende und zugleich gleitende Bewegung, die durch den mit einem Kugelgelenk versehenen Seitenarm geregelt wird, zerreibt auch das härteste Erz in sehr kurzer Zeit.“ — Iron Age.

durch eine einfache Vorrichtung das Hineinfallen von Metall- und Ölteilchen in den Mörser verhütet wird. Diese Verbesserung erwies sich für die Arbeiten in der Landesanstalt als sehr wesentlich. Für technische Zwecke ist die Maschine meist in nickelplattiertem Messing ausgeführt, indessen ist die der Landesanstalt zuletzt gelieferte ganz aus Stahl, ohne Plattierung. Es stellte sich heraus, dass die Treibriemen so stark abschabend auf das weichere Metall (Messing) einwirkten, dass seine Verwendung für die Arbeiten der Landesanstalt sich verbot. Es konnten Spuren von Kupfer, Zink und Nickel in die Probe hineingelangen. Ferner erwies sich, dass selbst bei sehr eingeschränkter Anwendung von Öl beständig kleine Tröpfchen in den Mörser fielen, wo sie jedoch nur dem Auge erkennbar waren, wenn weisse Substanzen zerkleinert wurden. Dieser Verunreinigung wird durch den kupfernen Zylinder A vorgebeugt, der auf den Pistillhalter sorgfältig aufgelötet und gross genug ist, hinreichenden Schutz zu gewähren. Der Zinnschirm B verringert weitgehend die Gefahr einer metallischen Verunreinigung, auch bei der ganz aus Stahl gefertigten Maschine. Der Schlitz, der zur Justierung des Schildes dient, ist mit einem Gummiüberzug C überdeckt. Erst schien es, dass ein Gummiüberzug über den ganzen Mörser, der nur eine knapp sitzende Öffnung für das Pistill hatte, ein wirksamer Schutz wäre, aber es zeigte sich, dass dann die Reibung am Gummi selbst zur Verunreinigung des darunter liegenden Pulvers führte.

Der Apparat leistet viel in kurzer Zeit, freilich ist der Verlust an feinem Pulver bedeutend, wenn die Umlaufgeschwindigkeit zu gross ist. Bei uns werden drei dieser Maschinen einzeln oder zugleich auf einem Tisch von derselben Transmission aus getrieben, und das Ganze ist mit einem Glasgehäuse überdeckt mit Glaszwischenwänden, um Zimmerstaub auszuschliessen und die Maschinen zu trennen.

Pistill und Mörser werden bei diesen Maschinen weit mehr abgenutzt als beim Zerkleinern mit der Hand, obwohl beider Bewegungen die beim Handbetrieb durch die Hände bewirkten so weit als möglich nachahmen. Auf diese Weise gelangt ohne Zweifel eine beträchtliche Menge Kieselsäure in die Proben hinein, die jedoch im Vergleich zu den in Silikatgesteinen sich findenden Mengen schwerlich ins Gewicht fällt. Gesteine, die normalerweise fast oder völlig kieselsäurefrei sind, haben in der Regel geringere Härte als die Silikatgesteine, so z. B. viele Eisenerze, und wirken daher weniger abschabend auf die Reibwerkzeuge.

W. Hempel¹⁾ hat Versuche über die Wirkung des Zerreibens in Mörsern von Achat, Glas, Eisen und gehärtetem Stahl angestellt

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1901, 843.

und gefunden, dass für Stoffe grosser Härte, wie Glas, gehärteter Stahl weit geeigneter ist als Achat und dass selbst Mörser und Pistille aus gewöhnlichem grünen Flaschenglas weniger als Achat abgenutzt wurden. Beim Zerreiben von 10 g Glas zu feinem Pulver verloren Achatmörser und -Pistill, deren Gewicht 416 g betrug, 0.052 g, das sind 5 mg auf 1 g Glas; dagegen verloren ein Mörser und Pistill aus gehärtetem Stahl bei gleichem Gewicht, obwohl schon einige Zeit in Gebrauch, nur den zehnten Teil davon an Gewicht.

Wenngleich diese Beobachtungen dem Gebrauche von Stahl das Wort reden, so liegt es doch in der Natur der Sache, dass sich bei Gesteinsanalysen die Anwendung von Metall verbietet. Noch mehr gilt dies, seiner zusammengesetzten Natur wegen, für das Glas. Wenn man doch eine Verunreinigung nicht vermeiden kann, so heisst es das kleinste Übel wählen, wenn man es so einrichtet, dass sie einheitlich ist und von den in Frage kommenden den geringsten Fehler verursacht.

D. Gewicht der Gesamtprobe.

Es sollten 10 g des Materials zerkleinert werden, besser sogar 20 g, für den Fall, dass es notwendig sein sollte, einige Bestimmungen zu wiederholen, oder andere mit ungewöhnlich grossen Substanzmengen durchzuführen, z. B. die der Kohlensäure. In diesem Punkte ist die Gesteinsanalyse der Mineralanalyse gegenüber im Vorteil, denn bei ihr steht in den meisten Fällen Material reichlich zur Verfügung und es können beliebig viele Einzelbestimmungen ausgeführt werden. Anders bei der Mineralanalyse, wo der Analytiker oft gezwungen ist, viele oder alle Bestandteile in einer einzigen, oft sehr kleinen Probe zu ermitteln. Dies bringt oft Zeitverlust mit sich und erheischt die Anwendung schwierigerer Trennungsmethoden, als sie in der Gesteinsanalyse in der Regel notwendig sind.

4. Wasser, hygroskopisches, zeolithisches und Kristallwasser.

A. Allgemeine Betrachtungen.

a) Wichtigkeit der Verwendung lufttrockenen Pulvers zur Analyse.

Schon lange schien es mir, dass die altehrwürdige Gewohnheit, die gepulverte Probe vor der Wägung zu trocknen, eigentlich eines vernünftigen Grundes entbehrt. Ihr Zweck ist natürlich der, in der Gleichmässigkeit in bezug auf den Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit die Grundlage für vergleichbare Analysenwerte zu gewinnen. Denn

gewisse Gesteinspulver enthalten mehr hygroskopische Feuchtigkeit als andere und dieser Feuchtigkeitsgehalt ist zudem abhängig von der Feinheit der Pulver. Indessen ist es ganz sicher, dass, bis sie zur Wägung kommt, die Substanz einen Teil der Feuchtigkeit wieder aufgenommen hat, der ja in den meisten Fällen wohl geringfügig sein wird, der in anderen Fällen aber sehr beträchtlich sein kann. Ferner ist klar, dass bei jedem Öffnen des Wägeglasses Luftfeuchtigkeit eindringt, die von dem Pulver aufgenommen wird. Daher kann es sehr wohl geschehen, dass ein getrocknetes Pulver nach mehrmaligem Öffnen des Gläschens, besonders wenn dies nicht sofort wieder verschlossen wird, fast genau so feucht ist, wie vor dem Trocknen. Dittrich äussert sich hierzu in ähnlicher Weise.

Man tut besser, das lufttrockene Pulver einzuwägen und eine besondere Feuchtigkeitsbestimmung auszuführen. Wägt man alle für eine Analyse notwendigen Portionen hintereinander, oder doch wenigstens an ein und demselben Tage ab, so wird der durch verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt der Luft bedingte Fehler, der für die meisten Einzelbestimmungen völlig zu vernachlässigen ist, ausgeschaltet. Nur bei der Hauptmenge, in der die Kieselsäure und die Mehrzahl der Basen bestimmt werden sollen, kann er hier und da merklich werden. Das gilt besonders dann, wenn ein ziemlich grobes Pulver verwendet wird, z. B. ein solches, das durch ein Sieb mit 30–60 Maschen auf ein Zentimeter Länge gegangen ist. Bei solchen Pulvern ist der Feuchtigkeitsgehalt oft unter 0.1%, während er bei Pulvern, die 1–2 Stunden gerieben sind, leicht 1% übersteigt.

b) Temperatur des Trocknens.

Für das Trocknen zum Zwecke der Bestimmung von sogenannter hygroskopischer Feuchtigkeit sind zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Autoren Temperaturen zwischen 100° und 110° verwendet worden. Bei der grössten Mehrzahl der Gesteine ist es völlig belanglos, welche Temperatur in diesem Bereiche gewählt wird, denn die entsprechend längere Einwirkung einer niedrigeren Temperatur hat denselben Erfolg wie die kürzere Einwirkung einer höheren. Gegenwärtig ist es im Laboratorium der Landesanstalt üblich, ein Toluolbad von ungefähr 105° anzuwenden. Zeigt das Ergebnis einen ungewöhnlich grossen Verlust, so wird die Probe weitererhitzt, etwa auf 125°, um festzustellen, ob die Wasserabgabe mit wachsender Temperatur zunimmt. Ist dies der Fall, so empfiehlt es sich, das Trocknen bei einer Temperatur von 100° zu wiederholen, denn es besteht dann die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil des bei 105° abgegebenen Wassers

in einzelnen mineralischen Bestandteilen des Gesteins gebunden vorlag. In solchen Fällen kann indessen sehr wohl auch schon bei 100° gebundenes Wasser mitfortgehen, und man muss dann über Schwefelsäure oder getrocknetem Sand die Feuchtigkeitsbestimmung ausführen.

c) Indirekte Methoden.

In Zusammenhang mit dem eben Gesagten scheint es zweckmässig, auf einige Irrtümer hinzuweisen, in die man, zum Teil allerdings vornehmlich bei Mineralanalysen, verfallen kann, und die dann sehr verhängnisvoll werden können. Ein Mineral, das über Schwefelsäure grössere Mengen Wasser — ein paar Prozent etwa — abgibt, völlig zu trocknen kann unter Umständen mehrere Tage, ja sogar Wochen dauern. Wird von Tag zu Tag gewogen, so kann sehr wohl eine scheinbare Grenze der Wasserabgabe erreicht werden, noch lange bevor alles unter diesen Umständen entfernbare Wasser von der Säure aufgenommen ist. Jedesmal nämlich, wenn die Probe nach der Wägung in den Exsikkator zurückgestellt wird, in dem nun keine trockene, sondern eine mehr oder weniger feuchte Atmosphäre herrscht, kann sie, selbst wenn sie verschlossen gehalten wird, einen Teil dieser Feuchtigkeit wieder aufnehmen. Und unter Umständen kann sie diese so hartnäckig festhalten, dass im Verlauf der nächsten 24 Stunden die Säure nicht imstande ist, sie wieder von ihr zu befreien und sie ausserdem noch weiter zu trocknen. Es würde vielmehr erst nach einem viel grösseren Zeitraum eine weitere Wasserabgabe festzustellen sein. Ein Versuch mit etwa 1 g Tyrolit, der vor einigen Jahren veröffentlicht worden ist, scheint hierfür ein Beleg zu sein.

Trockenversuch mit 1 g Tyrolit.

Zeit in Stunden		Verlust in Grammen
Zwischenraum	Im ganzen	
18	18	0.0231
26	44	0.0083
23	67	0.0029
24	91	0.0012
23	114	0.0008
24	138	0.0001
25	163	0.0003
24	187	0.0002
24	211	0.0003
48	259	0.0006
24	283	0.0002
<hr/> 283		<hr/> 0.0380

Man hätte scheinbar guten Grund gehabt, den Versuch nach der hundertundachtunddreissigsten Stunde, als innerhalb vierundzwanzig Stunden nur noch 0.1 mg Wasser abgegeben waren, als beendet anzusehen. Nichtsdestoweniger wurde noch während 6 weiterer Tage ein fast gleichmässiger Verlust von je 0.3 mg festgestellt, der auch sicherlich noch weiterhin hätte beobachtet werden können, wenn der Versuch nicht abgebrochen worden wäre.

Ferner ist es allgemein üblich, bei wasserhaltigen Mineralien die Wasserabgabe im Luftbad bei 100° und darüber zu bestimmen. Will man hierbei genaue Werte erhalten, so sollte man den Versuch nie in Tiegeln oder Schalen ausführen, die vor der Wägung im Exsikkator erkalten müssen. Ein Beispiel mag genügen. Ein Gramm eines Mineralgemenges, das etwa 17% Wasser enthielt, von denen ungefähr 3% bei 100° und 8—9% bei 280° fortgingen, wurde mehrere Stunden auf 280° erhitzt, über Schwefelsäure im Exsikkator bewahrt und gleich nach dem Erkalten gewogen. Nun wurde es in den Exsikkator zurückgestellt und am nächsten Tage wiederum gewogen. Es fand sich, dass es 1½% seines früheren Gewichtes wieder gewonnen hatte, obwohl der Exsikkator dicht schloss und der Tiegel bedeckt gehalten war. Die Substanz hatte offenbar ein stärkeres Trockenvermögen als die Säure selbst.

Eine Probe Tyrolit verlor 10.34% Wasser bei 280°, ein anderes Mal dagegen 14.33%. Im letzten Falle war das Trocknen und Erhitzen fortschreitend bis 280° gesteigert worden und hatte im ganzen 528 Stunden gedauert. Die Wägungen waren meist täglich vorgenommen worden. Hingegen im ersteren Falle war die Dauer des Versuches eine viel kürzere gewesen und zwischen den einzelnen Wägungen hatte immer nur ein Zeitraum von wenigen Stunden gelegen.

Eine wichtige Untersuchung von G. Friedel¹⁾ zeigt sehr deutlich, was für Irrtümer bei der Bestimmung dieses leicht entfernbaren Wassers auftreten können. Er fand, dass gewisse Zeolithe, die weitgehend entwässert, jedoch nicht bis zur Zerstörung ihrer ursprünglichen Molekularstruktur erhitzt worden waren, dann die Fähigkeit erhalten hatten, an Stelle von Wasser grosse Mengen gewisser trockener Gase, in die man sie brachte, z. B. Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und andere, selbst Luft und einige Flüssigkeiten aufzunehmen. Im Lichte dieser Beobachtung erscheint es sehr wohl möglich, dass die obenerwähnte grosse Gewichtszunahme von 1½% bei einem teilweise entwässerten Mineral von Luft herrührte, die aus dem

¹⁾ Bull. Soc. Min. 19, 14, 94 (1896); C. r. 122, 1006 (1896).

Exsikkator aufgenommen war und nicht von Feuchtigkeit, wie man seinerzeit vermutet hatte. Daraus geht klar hervor, sagt Friedel weiter, wie gefährlich es ist, den Betrag einer Gewichtsabnahme ohne weiteres als Maass für die Menge des abgegebenen Wassers anzusehen und ebenso, dass für viele Fälle diese Art der Wasserbestimmung völlig ungeeignet ist. Welcher Weg im einzelnen Falle eingeschlagen wird, muss ganz dem Urteil des Bearbeiters überlassen werden. Er wird sich bei dieser Auswahl oftmals durch die mineralische Zusammensetzung des Gesteins leiten lassen, wie sie der blosse Augenschein oder das Mikroskop ihm anzeigen.

Friedel¹⁾ zeigt ein Verfahren, wie man, ohne das abgegebene Wasser zu sammeln, in Mineralien, die in ihrem Verhalten den Zeolithen gleichen, den wahren Wert für den Wasserverlust bestimmen kann. Er treibt nämlich aus der entwässerten und gewogenen Probe unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln alle Luft heraus, die sie während des Trocknens und Abkühlens aufgenommen haben kann, misst das Volumen dieser Luft und rechnet das dementsprechende Gewicht zu dem scheinbaren Gewichtsverlust hinzu und erhält so den wahren Wert für den Wassergehalt.

Ich selbst habe gezeigt²⁾, von wie grosser Bedeutung es ist, dass in Exsikkatoren nur frische, konzentrierte Schwefelsäure verwendet wird und darauf aufmerksam gemacht, dass die Säure nach längerem Gebrauch im Exsikkator ganz erheblich an Wirksamkeit einbüsst.

Ausser den oben dargelegten Gründen spricht indes noch ein weiterer, sehr wichtiger Umstand gegen die Verwendung indirekter Methoden zur Wasserbestimmung. Es ist vielfach üblich, dabei Luftbäder zu verwenden; nie indessen kann man dann richtige Werte erhalten, weil das Trocknen in einer Atmosphäre geschieht, die selbst durchaus nicht trocken ist, und die Substanz daher keineswegs ihre gesamte Feuchtigkeit abgeben kann. Zwei Beispiele: In zwei Proben ergaben sich, indirekt bestimmt, 0.12 und 0.75% Wasser, dagegen direkt bestimmt 0.17 und 1.00% Wasser. Ähnliche, und zwar ganz einwandfreie Beobachtungen sind oft gemacht worden. Sie betreffen Gesteine sowohl wie auch Mineralien. Wenn daher der Feuchtigkeitsgehalt irgend über Spuren hinausgeht, so muss das indirekte Verfahren entweder ganz vermieden oder aber in völlig trockener Atmosphäre durchgeführt werden.

Hierzu kann man in folgender Weise verfahren. Man bringt die Substanz in ein gewogenes Glasröhrchen, durch das ein Strom trockener

1) a. a. O.

2) Am. Chem. Journ. 14, 6—7 (1892).

Luft hindurchstreichen kann. Man lässt im Röhrchen erkalten und stellt dann durch eine zweite Wägung die Feuchtigkeitsabgabe fest. Der Grad, bis zu welchem das Trocknen gelingt, hängt ab von der Natur des zum Trocknen des Luftstromes verwendeten Mittels. Schwefelsäure entwässert wirksamer als Chlorcalcium, und Phosphorpentoxyd ist von allen Trockenmitteln das beste. Verwendet man dieses, so empfiehlt es sich, die Luft zuerst mit Hilfe eines der beiden anderen Mittel vorzutrocknen, denn seine Wirksamkeit nimmt sehr schnell ab, wenn es sich oberflächlich mit Metaphosphorsäure überzogen hat. Beim Arbeiten in Zimmertemperatur ist ein Aussenluftbad für das Röhrchen nicht notwendig, dagegen sollte bei höheren Temperaturen ein geeigneter Thermostat verwendet werden.

d) Direkte Methode.

Im allgemeinen ist es besser, die Feuchtigkeit so zu bestimmen, dass man sie in einem der unter **B** auf Seite 61 ff. beschriebenen Apparate austreibt und sie in geeigneten Absorptionsgefäßen auffängt und wägt. Selbst dann ist das Verfahren vorzuziehen, wenn die recht lange Versuchsdauer, die oft notwendig wird, als ein Grund dagegen erscheinen möchte. Es könnte geltend gemacht werden, dass bei so langer Dauer das Absorptionsgefäß eine Gewichtszunahme zeigen kann, die nicht von Wasser aus dem Mineral herrührt und die Bestimmung fehlerhaft machen könnte. In solchen Fällen muss man dann durch einen ebensolange währenden Blindversuch die erforderliche Korrektur ermitteln.

e) Hygroskopisches Wasser muss als solches im Endergebnis aufgeführt werden.

Es ist die Frage aufgeworfen worden: „Wenn das sogenannte „hygroskopische“ Wasser nicht immer wirklich solches ist, vielmehr gar nicht selten auch gebundenes Wasser mit umfasst, warum ist denn dann seine Bestimmung und seine gesonderte Aufführung in der Analyse nicht völlig überflüssig? Warum macht man einen Unterschied da, wo in Wirklichkeit gar keiner vorhanden ist?“ Weitere Überlegung jedoch führt zu dem Ergebnis, dass es trotz allem ratsam ist, den Verlust bei 100° oder 110° im Ergebnis gesondert aufzuführen.

Es könnte ja gerechtfertigt erscheinen, wenn der Petrograph verlangte, alle Analysen sollten auf feuchtigkeitsfreie Substanz bezogen werden, damit alle Werte miteinander vergleichbar würden. Es müsste dann das „hygroskopische“ Wasser von der Liste der im Ergebnis aufzuzeichnenden Bestandteile gestrichen werden. Dies geschähe

nun völlig zu Recht, wenn man sicher sein könnte, dass der Verlust bei 100 bis 110° wirklich nur mechanisch festgehaltenes Wasser darstellt. Da er aber sehr oft gebundenes Wasser mitbegreift und da ferner die Feststellung, ob dies im einzelnen Falle geschehen ist, oder ob nicht, nur unter Zeitverlust, wenn überhaupt möglich ist, so scheint es doch notwendig, dies Wasser im Ergebnis aufzuführen. Geschieht das nicht, so können grosse Irrtümer entstehen, wie das durch folgenden, allerdings ungewöhnlichen Fall sehr gut verdeutlicht wird. Gewisse Gesteine aus Wyoming verloren bei 110° in Pulverform 1—2 % Feuchtigkeit. Dass hierin wirklich hygroskopische Feuchtigkeit in irgend merklicher Menge nicht enthalten war, geht vollkommen klar daraus hervor, dass das nicht zerkleinerte Material fast denselben Gewichtsverlust erlitt. Es würde also die Gepflogenheit vieler Chemiker und Petrographen dazu geführt haben, vor der eigentlichen Analyse all dies Wasser zu entfernen, und es wäre auf diese Weise nicht nur ein höchst wichtiges Kennzeichen übersehen worden, sondern der betreffende Analytiker hätte eine ungenaue Analyse geliefert, die zu falschen Schlüssen, ja zu regelrechter Verwirrung hätte Anlass geben können. (Vergl. auch den zweiten Abschnitt der Anmerkung auf S. 37.)

f) Getrennte Aufzeichnung von hygroskopischem und gebundenem Wasser.

Um auf die vorhin erörterte Frage zurückzukommen, sei noch darauf hingewiesen, dass die Verlustbestimmung bei 100° oder 110° und ihre besondere Buchung im Endergebnis auch aus dem Grunde ratsam ist, weil nicht selten aus ihr der Petrograph sofort einiges über den mineralischen Charakter eines oder mehrerer Bestandteile des Gesteins ersehen kann. Vielleicht sieht er auf diese Weise den mikroskopischen Befund bestätigt, oder aber wird zu weiterer Untersuchung nach bestimmter Richtung hin angeregt. Ein ungewöhnlich grosser Verlust bei 100° macht bei Verwendung eines groben Pulvers die Gegenwart von Zeolithen oder anderen Mineralien, die gerne lose gebundenes Wasser enthalten, fast zur Gewissheit. Es ist eingewendet worden, dass der Gehalt an wirklich hygroskopischer Feuchtigkeit vom Grade der Zerkleinerung der Probe, vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft und von der Zeit abhängig sei, die die Wägung in Anspruch nimmt; es sei daher falsch, die hygroskopische Feuchtigkeit in der Analyse zu berücksichtigen. Im allgemeinen jedoch macht das nicht viel aus, besonders wenn die Probe nur zu grobem Pulver zerkleinert war.

g) Wird bei 100° wirklich alles hygroskopische Wasser vertrieben?

Im vorhergehenden ist stillschweigend angenommen worden, dass das hygroskopische Wasser vollständig bei 100° ausgetrieben werden kann. Es ist dies eine Annahme, die vielleicht nicht allgemein gültig ist. Gewichtige Stimmen halten sie bei gewissen blättrigen Mineralien, besonders bei den Glimmern für ungerechtfertigt und behaupten, die hygroskopische Feuchtigkeit sei in dieser Weise nicht vollständig zu entfernen und man könne gewisse Anteile nur durch Anwendung höherer Temperaturen austreiben. Wenn dies wirklich der Fall ist so wird eine weitere Schwierigkeit in die Bestimmung dieser Grösse hineingetragen, die einerseits die Forderung rechtfertigt, alles Wasser in der Analyse anzugeben und andererseits die Schwierigkeit der Sachlage noch deutlicher vor Augen rückt. Es sei freimütig eingestanden, dass wir noch nach einer befriedigenden Erklärung des Begriffes hygroskopische Feuchtigkeit suchen und in vielen Fällen ausserstande sind, zwischen ihr und „adsorbierter“ Feuchtigkeit und chemisch gebundenem Wasser zu unterscheiden.

Der folgende Auszug aus dem schon angezogenen Werke von Day und Allen¹⁾ über die Feldspate berührt sich in bemerkenswerter Weise unmittelbar mit dem eben Gesagten²⁾.

„Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts pulverisierter Mineralien kann man, wenn nicht geeignete Vorsichtsmaassregeln getroffen werden, noch in einen anderen Irrtum verfallen. Während des Zerkleinerns ist die Probe der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, und diese findet Gelegenheit, sich in dem Mineralpulver in solchen Beträgen zu verdichten, die sein Gewicht merklich beeinflussen können. Sie hängen, wie das die folgenden Angaben zeigen, von der Korngrösse und wahrscheinlich ferner vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft, sowie von der Länge der Zeit ab, während welcher sie ihr ausgesetzt waren.

Feuchtigkeitsbestimmung in 1 g Mineralpulver, das der Luft ausgesetzt war.
(< = feiner als, > = gröber als)

Mineral	Feinheit Anzahl Maschen auf 1 Zoll Länge	Feuchtigkeit in Grammen
Orthoklas (natürliches Glas)	< 150	0.0061
Ab ₁ An ₅ (künstliches Glas)	ausgesucht, grob	0.0000
Ab ₁ An ₅ (künstlicher Kristall)	< 100 > 120	0.0010
Ab ₁ An ₁ (künstliches Glas)	< 100 > 120	0.0007
Ab ₁ An ₁ (künstlicher Kristall)	< 100 > 120	0.0010
Ab (natürlicher Kristall)	grob	0.0006
dasselbe	< 150	0.0069

¹⁾ Pub. Carnegie Institution of Washington, Nr. 31, 56—57; Am. Journ. Sci. [4], 19, 93 (1905).

²⁾ Vgl. dazu auch R. Mauzelius, Sveriges Geologiska Undersökning, Arsbok 1, Nr. 3 (1907) und W. F. Hillebrand, J. Am. Chem. Soc. 30, 1120 (1908) und die Tabelle auf S. 161 dieses Buches.

Mineral	Feinheit Anzahl Maschen auf 1 Zoll Länge	Feuchtigkeit in Grammen
Orthoklas (natürlicher Kristall)	< 120 > 150	0.0011
Orthoklas (dieselbe Probe)	< 150	0.0031
dasselbe	noch feiner	0.0059
Orthoklas (künstliches Glas)	alles < 100	0.0065
Orthoklas (dieselbe Probe)	> 150	0.0022

„In den beiden letzten Gruppen fällt auf, dass in verschiedenen Proben desselben Materials der Feuchtigkeitsgehalt von der Feinheit des Pulvers abhängt.“

„Wir bestätigten ferner die Beobachtung Bunsens ¹⁾, dass diese absorbierte Feuchtigkeit nicht vollständig bei Temperaturen von etwas über 100° vertrieben werden kann, dass vielmehr 600—800°, d. h. dunkle Rotglut dazu erforderlich sind. Bei mehreren Proben wurde nach mehrwöchentlichem Aufbewahren in festverschlossenen Gefässen die Feuchtigkeitsbestimmung wiederholt: es wurde stets der frühere Wert wiedergefunden.“

„In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, dass die hier bestimmten Mengen absorbierten Wassers von derselben Grössenordnung sind, wie die Werte, die gewöhnlich als Wassergehalt in Feldspatanalysen angegeben werden, und dass in solchen naturgemäss ein von absorbiertem Wasser möglicherweise herrührender Fehler umso grösser sein wird, je feiner die Probe zur Analyse zerrieben war. Es kann sein, dass zum Teil gelegentlich sogar die gesamte in diesen Analysen aufgeführte Feuchtigkeit adsorbiert ist, und dass ihre Bedeutung im Analysenergebnis unrichtig interpretiert worden ist.“

B. Apparate zur direkten Wasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen.

Allgemeine Vorsichtsmaassregeln.

Allzuoft wird das Folgende ausser acht gelassen. Man muss darauf sehen, dass das zur Befreiung des Luftstromes von Feuchtigkeit dienende Trockenmittel dasselbe wie im Absorptionsgefäss ist; und zwar soll es nicht nur seiner Natur, sondern auch seiner Wirksamkeit nach dasselbe sein. Das gilt besonders für Chlorcalcium, daher sollte der Inhalt von Trocken- und Absorptionsgefässen häufig — und aus demselben Vorrat heraus — erneuert werden. Durch Chlorcalciumröhren leitet man nach der Neufüllung zweckmässig einen Strom Kohlendioxyd, dessen Überschuss man vor dem Gebrauch durch einen Luftstrom entfernt. Des weiteren muss gefordert werden, dass zwischen Apparateilen stets Glas an Glas stösst und dass lange Gummiverbindungen, deren Anwendung sich durch ein sehr empfindliches Mehr im Analysenergebnis rächen kann, nach Möglichkeit vermieden werden. Auch ist es wichtig, dass zwischen den einzelnen Neufüllungen der das Absorptionsgefäss durchstreichende Luftstrom stets dieselbe Richtung habe. Ferner müssen bei den verschiedenen Wägungen annähernd gleiche äussere Bedingungen, was Temperatur und Luft-

1) Wied. Ann. 24, 327 (1885).

feuchtigkeit anlangt, herrschen. Es kann einen beträchtlichen Unterschied ausmachen, ob man ein Gefäss noch am selben Abend, oder erst am nächsten Morgen wägt. Man tut daher gut, durch Verwendung eines zweiten Gefässes als Gegengewicht, das an Rauminhalt und Gewicht dem zur Absorption des Wassers dienenden annähernd gleicht, diesen Fehler auszuschalten. Schliesslich darf man den elektrischen Effekt nicht vernachlässigen, der sich bemerkbar macht, wenn man vor der Wägung das Gefäss abreibt. Er kann nach meinen Erfahrungen bei Verwendung eines sauberen leinenen Tuches, an einer auf Glas ruhenden Wage bis zu 1 bis 2 Zentigramme betragen (stets Gewichtszunahme). Die Ladung kann durch wiederholte Berührung mit der Hand beseitigt werden, verschwindet aber auch ohne das langsam von selbst. Eine starke Elektrisierung macht sich durch deutliche Unregelmässigkeiten in der Zeigerschwingung bemerkbar. Obwohl die Erscheinung bei kalter Witterung mehr hervortritt, ist sie doch nicht ausschliesslich dem Winter eigentümlich¹⁾.

a) Steigers Toluolbad.

Der von Steiger empfohlene Apparat besteht einfach aus einem U-Rohr, das man sich leicht selbst herstellen kann, und einem kleinen Toluolbad, dessen Deckel einen der Breite des U-Rohres entsprechenden Ausschnitt hat (Fig. 10). Der Deckelausschnitt zwischen den beiden Schenkeln des Rohres wird während des Gebrauchs mit einem Stück Asbestpappe verschlossen. Der wagerechte Teil des U-Rohres ist ziemlich lang, so dass, wenn einmal viel Wasser abgegeben wird, unter Zuhilfenahme einer kleinen Flamme alles bequem übergetrieben werden kann. Wendet man die Hilfsflamme von vornherein an, so kann man jede nennenswerte Kondensation von Wasserdampf vor dem Chlorcalcium verhindern. Durch einen Strom trockner Luft befreit man zunächst das Innere des Rohres von Feuchtigkeit und befestigt dann das Absorptionsrohr. Dann öffnet man, ohne den Luftstrom abzustellen, den Stopfen und führt mit Hilfe des S. 26 (Fig. 4) beschriebenen Wägeschaufelchens die Substanz schnell in den Apparat ein. Man verschliesst sofort wieder, und die Entwässerung beginnt sogleich; sie ist oft schon beendet, wenn das Thermometer sich auf die höchste Temperatur eingestellt hat.

Verwendet man ein U-Rohr mit Glashähnen, wie Fig. 11 A zeigt, so kann man leicht sowohl den Gewichtsverlust des Mineralpulvers, wie auch die Zunahme des Absorptionsröhrchens, oder, wenn man

¹⁾ Über Elektrisierung siehe auch bei Ernst Bornemann, Chem. Ztg. 32, 251 u. 220 (1908).

sich damit begnügt, jenen allein bestimmen. Dann indessen wird es notwendig werden, die Glashähne ganz leicht mit Vaseline einzustreichen und empfehlenswert sein, wegen der Vaseline-schicht am oberen Rande des Rohrs die Substanz mit Hilfe eines trockenen Trichters einzuführen. Die Wärme im oberen Teil des Apparates wird noch hinreichen, eine Kondensation von Wasserdampf vor dem Absorptionsrohr zu verhindern oder anfänglich verdichtetes Wasserdampf wieder fortzuführen, nur dürfen natürlich keine langen Gummiverbindungen verwendet werden.

In dieser Form kann, wenn eine geeignete Heizvorrichtung vorhanden ist, das Rohr auch für höhere Temperaturen benutzt werden. Es müssen dann die Schiffe völlig luftdicht schliessen, weil Vaseline nicht mehr verwendet werden kann.

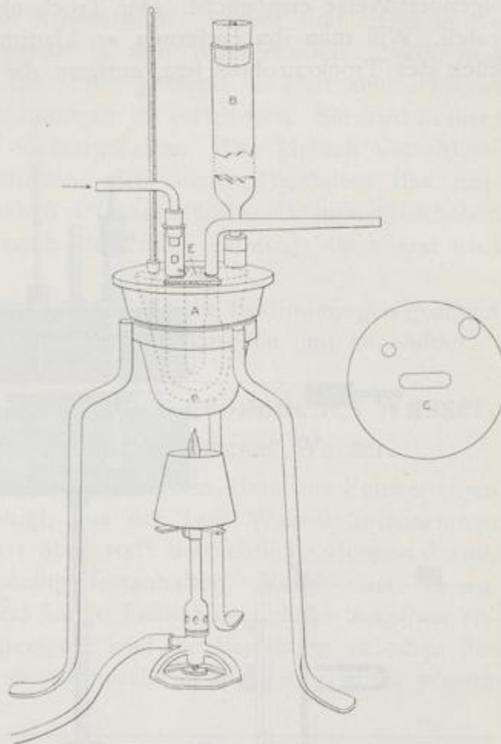


Fig. 10. Steigers Form des Trockenapparates. A Toluolbad; B Rückflusskühler, etwa 50 cm hoch; C Deckel des Bades mit Öffnungen, von oben gesehen. D Entwässerungsrohr zur Aufnahme des Mineralpulvers; E Asbestpappe zum Verschliessen der Deckelöffnungen zwischen den Rohrschenkeln mit Ausschnitten für diese

b) Chatards Luftbad für Temperaturen bis 300⁰ und darüber.

Im Laboratorium der Landesanstalt dient zur Wasserbestimmung bei verschiedenen Temperaturen, bis zu 350⁰, eine Trockenvorrichtung, die von T. M. Chatard herrührt und sich sehr bewährt hat. Sie besteht aus einem mit Asbest bezogenen Kupferkasten B, den in seinen einzelnen Teilen, in Vorder- und Seitenansicht, Fig. 11 veranschaulicht. Ein grosser Vorzug dieses Trockenapparats ist der, dass man den Ofen entfernen kann, ohne Trocken- und Absorptionsrohr auseinander nehmen zu müssen. Man kann also nach Vertreibung

des bis 300—350^o flüchtigen Wassers, gleich hinterdrein mit direkter Flamme das dann noch zurückgehaltene verjagen. Es wird dies in folgender Weise ermöglicht. Der Trockenkasten ruht auf einem Rollgestell. Will man ihn entfernen, so klammert man das herausragende Stück des Trockenrohres fest, entfernt die Vorderseite F des Kupfer-

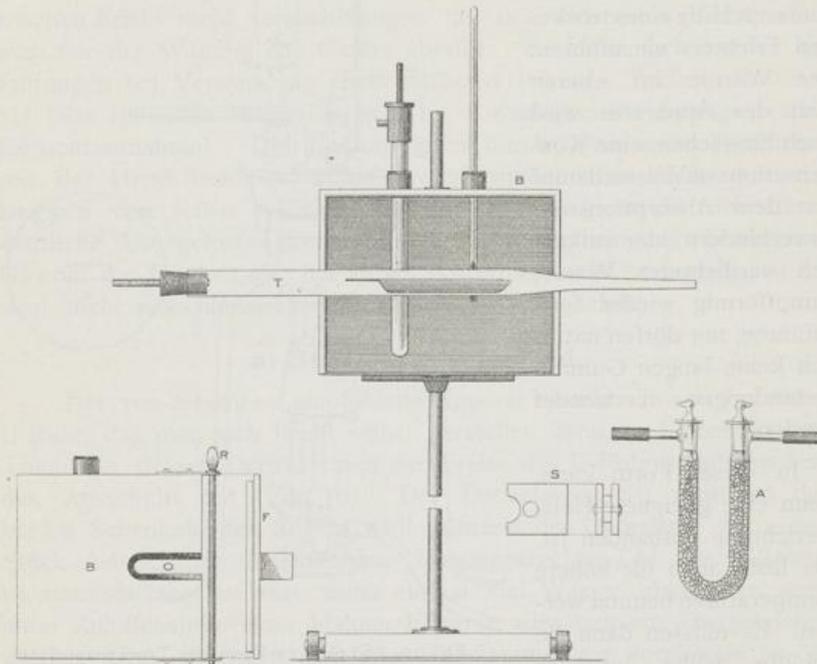


Fig. 11. Chatards Trockenofen zur Wasserbestimmung. B vorn offener, seitlich und oben mit Asbestpappe geschützter Kupferkasten. Länge 18 cm, Höhe 10,5 cm Breite 9 cm; S zwei Verschlussstücke, die Öffnung O abdichten, nachdem das Entwässerungsrohr T eingeschoben ist. F Asbestpappe mit versteifender Zwischenlage von Kupferblech. R Metallstab, der die Vorderseite in ihrer Lage erhält. T Glasrohr, in dem die Substanz entwässert wird. A Absorptionsrohr mit Chlorcalcium beschickt. Für Mineralien mit sehr hohem Wassergehalt eignen sich besser die von Chatard ursprünglich angegebenen Formen der Rohre A und T, wie sie in Bull. Nr. 176, S. 37 abgebildet sind. Die Anwendung eines geraden Entwässerungsrohres, wie es Fig. 11 zeigt, ermöglicht eine einfachere Bauart des Kupferkastens und des Gestells, als sie hier angegeben ist. Es kann dort in einfache runde Löcher der Seitenwände das Entwässerungsrohr hineingeschoben werden und das Rollgestell wird dann entbehrlich.

kastens, sowie die beiden Verschlussstücke S der seitlichen horizontalen Ausschnitte und rollt den ganzen Trockenkasten zur Seite. Die aneinandergeschalteten Röhren bleiben unverändert in ihrer Lage, und man kann sofort mit freier Brenner- oder Gebläseflamme die weitere

Entwässerung bei höherer Temperatur vornehmen. Die bewegliche Vorderseite des Kastens besteht aus zwei Tafeln Asbestpappe, die durch eine Zwischenlage von Kupferblech versteift sind. Das innere Stück Asbestpappe passt genau in den Kupferkasten hinein, das äussere ist etwas grösser. Die Türe gewinnt so Halt und schliesst hinreichend dicht, um Luftströmungen zu verhindern. Sie wird in ihrer Lage durch den Metallstab R festgehalten. Die kleinen Verschlussstücke S sind ähnlich beschaffen. Sie dienen, nachdem das Entwässerungsrohr in die seitlichen Ofenausschnitte O hineingeschoben ist, zum Dichten der dann noch bleibenden Öffnung; dann erst wird die Vorderseite angesetzt.

Andere Entwässerungsrohre, die für solche Bestimmungen geeignet sind, finden sich auf SS. 69, 75 und 76 beschrieben und abgebildet.

5. Wasser — Gesamtwasser oder gebundenes Wasser.

A. Durch Feinzerreiben aufgenommenes Wasser.

Wieder muss darauf hingewiesen werden, dass das Feinzerreiben von Mineralpulvern sie befähigt, aus der Luft Wasser aufzunehmen und bis zu Temperaturen weit über 100° beträchtliche Mengen davon, bis über ein Prozent, hartnäckig festzuhalten. Vergl. oben S. 49. In der folgenden Tabelle sind einige hierauf bezügliche Angaben zusammengestellt, die ferner geeignet sind die Beziehung zwischen Beschaffenheit des Pulvers und dem Zuwachs an lose gebundenem Wasser zu zeigen ¹⁾.

Material	Nr.	Zustand des Pulvers	Wassergehalt in %	
			$105^{\circ} -$	$105^{\circ} +$
Diabasischer Norit oder Gabbro	1 a	Feiner als 60 Maschen auf 1 cm Länge	0.03	0.66
	1 b	30 Minuten gerieben	0.10	0.66
	1 c	120 Minuten gerieben	0.74	1.00
Veränderter basaltischer Grünstein	2 a	Feiner als 40 Maschen auf 1 cm Länge	0.22	3.13
	2 b	120 Minuten gerieben	1.70	4.19
Andesit	3 a	Feiner als 60 Maschen auf 1 cm Länge	1.01	3.40
	3 b	30 Minuten gerieben	1.18	3.54
Quarz	4 a	Feiner als 60 Maschen auf 1 cm Länge	0.0	0.06
	4 b	120 Minuten gerieben	0.35	0.45
Meerschaum	5 a	Grob	5.76	6.79
	5 b	600 Minuten gerieben	6.33	9.81
Unglasiertes Berliner Porzellan	6 a	Grob	0.0	0.0
	6 b	? Minuten gerieben	0.62	0.18

¹⁾ Ausführlicheres siehe J. Am. Chem. Soc. 30, S. 1120 (1908).

B. Bedenken gegen die „Glühverlustmethode“.

In einigen wenigen Fällen mag bei einem Gestein die einfache Bestimmung des Glühverlustes den Gesamtwassergehalt genau genug angeben. Zu allermeist jedoch sind soviel Fehlerquellen möglich, dass mit Sicherheit dies alte Verfahren höchst selten benutzt werden kann. Nur wenn das Gestein frei ist von Fluor, Chlor, Schwefel, Kohlenstoff, Kohlendioxyd und nicht flüchtigen oxydierbaren oder reduzierbaren (MnO_2) Bestandteilen, kann der Gewichtsverlust als ein richtiges Maass für den Wassergehalt gelten¹⁾. Es ist aber selten, dass ein Gestein alle diese Bedingungen erfüllt, besonders aber, dass es frei von Ferroeisen ist. Enthält es von den oben angeführten Stoffen nur Kohlendioxyd, so kann nach genauer Ermittlung seiner Menge der Wassergehalt durch Glühverlust richtig bestimmt werden, vorausgesetzt, dass das Kohlendioxyd aus Erdkarbonaten und nicht aus solchen des Eisens und Mangans herstammte. Von alters her ist die Auffassung üblich, man könne in Gegenwart von Ferroeisen einen genügend genauen Wasserwert erhalten, wenn man zu dem beobachteten Gewichtsverlust soviel hinzurechnet, wie Sauerstoff verbraucht würde, um alles Ferroeisen zu oxydieren. Diese Auffassung besteht zu Unrecht, denn man hat im einzelnen Falle keinerlei Gewähr, dass die Oxydation vollkommen ist, besonders, wenn es sich um leicht schmelzende Gesteine handelt. Dass ferner bei der Temperatur des Gebläses eine teilweise Reduktion höherer Oxyde stattfinden kann, ist nicht nur möglich, sondern zuweilen ganz sicher. Die Unmöglichkeit, durch einfaches Glühen eine vollständige Oxydation mit Sicherheit zu erreichen, erhellt aus dem Beispiel des Eisenhydroxyds. Wird seine Entwässerung zugleich mit der Veraschung des Filterpapiers vorgenommen und wird nicht mit sehr kleinen Mengen gearbeitet, so ist es zuweilen deutlich magnetisch. Es rührt dies vermutlich von Magneteisen her, das, besonders in grösseren Körnern, durch keine noch so hohe Temperatur oxydiert werden kann. Auch das Abrauchen mit Salpetersäure und

¹⁾ In Australian Assoc. Advancement Sci. 1907, Adelaide, (Referat in Annual Rep. Section of Mines, Victoria, 1907, 59) hat P. G. W. Bayly eine Arbeit über neuere Methoden der Gesteinsanalyse veröffentlicht. Die Arbeit selbst habe ich nicht gesehen, in dem Referat jedoch wird gesagt, dass Bayly bei der Wasserbestimmung durch Glühverlust zufriedenstellende Werte erhält, wenn die folgenden Korrekturen angebracht werden: Für etwa vorhandenes Kohlendioxyd und für Ferroeisen. Diese letzte Korrektur erhält man dadurch, dass man sowohl vor, wie nach dem Glühen seine Menge bestimmt und auf diese Weise ermittelt, wieviel sich während des Glühens oxydiert hat. Hierzu muss gesagt werden, dass bei der Unsicherheit der Ferroeisenbestimmung der auf solche Weise ermittelte Wert für Wasser mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein kann.

nochmaliges Glühen ist nicht, wie behauptet worden ist, imstande dem Oxyd seinen Magnetismus zu nehmen.

Es ist daher in den meisten Fällen geboten, das abgegebene Wasser direkt zu wägen, und von den zahlreichen hierfür allgemein üblichen und vorgeschlagenen Methoden finden sich einige im Folgenden beschrieben. In den Fällen, wo zur Erzielung genauer Werte für den Wassergehalt grobe Pulver verwendet werden müssen, wird hin und wieder bei schweraufschliessbaren Mineralien die eine oder die andere Methode sich als mehr oder minder unzureichend erweisen. Leider können zur Zeit noch keine Anweisungen gegeben werden die alle Fälle berücksichtigen. Unter allen Umständen sollten stets doppelte Bestimmungen ausgeführt werden, bis hinreichende Erfahrung erlangt ist, die eine gelegentliche Unterlassung dieser Vorsicht gestatten kann.

C. Direkte Wägung des Wassers ohne Verwendung von Absorptionsgefässen. — Penfields Verfahren.

a) Für leicht zu entwässernde Mineralien.

Wenn ausser Wasser keine anderen flüchtigen Stoffe vorhanden sind, dann lässt die schöne und einfache Methode, die zuerst von G. J. Brush angewandt und von S. L. Penfield¹⁾ ausgebaut worden ist, hinsichtlich ihrer Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Sie besteht einfach darin, dass man das Mineralpulver in einem engen einseitig geschlossenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt. Das Rohr ist am zugeschmolzenen Ende erweitert und besitzt ausserdem noch mehrere Erweiterungen in der Mitte, in denen sich das Wasser ansammeln soll, ohne dass es zurückfliessen und das Rohr an der erhitzten Stelle springen machen kann. Vor Wasserverlust nach aussen schützt ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, das mit einem Gummischlauch an das Glühröhr angesetzt wird. Dieses wird in wagerechter Lage mit der Bunsen- oder Gebläseflamme auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Durch Umwinden der kälteren Stellen des Rohres mit nassem Fliesspapier oder feuchter Leinwand erreicht man völlige Verdichtung des Wassers. Zum Schluss schmilzt man das erhitzte Ende ab, lässt das Rohr abkühlen und wägt einmal nach äusserlicher Reinigung und zum zweiten Male nach dem Vertreiben des Wassers durch einen heissen Luftstrom. Für die geringen Wassermengen, wie sie in den meisten Gesteinen vorkommen, sind Erweiterungen der Röhren in der Mitte kaum notwendig.

1) Am. Journ. Sci. [3] 48, 31 (1894); Zeitschr. anorg. Chem. 7, 22 (1894).

Verschiedene Formen solcher Röhren, wie sie Penfield benutzte, zeigt Fig. 12.

Selbst, wenn sie scheinbar trocken sind, „müssen diese Röhren immer sorgfältig von Feuchtigkeit befreit werden. Man bewirkt das am besten, wenn man sie erhitzt und mit Hilfe eines bis auf den Boden hineinreichenden Glasrohres gleichzeitig einen Luftstrom hindurchsaugt“.

Wie auch dann, wenn Kohlendioxyd zugegen ist, mit diesem einfachen Rohr befriedigende Ergebnisse erzielt werden können, wird in der angezogenen Arbeit eingehend erörtert.

Verhältnismässig wenige Gesteine sind ganz frei von anderen flüchtigen Bestandteilen, daher ist die Anwendung dieser Methode in der oben beschriebenen einfachen Anordnung nur in beschränktem

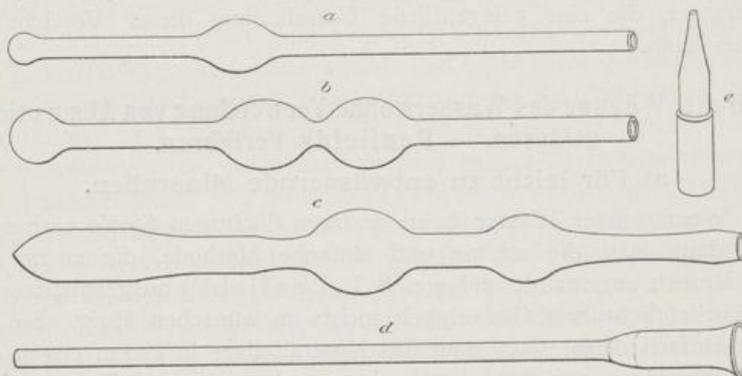


Fig. 12. Penfields Röhren zur Wasserbestimmung in Mineralien. a, b, c, verschiedene Formen solcher Röhren; d ein Füllrohr; e kapillar ausgezogenes Glasrohr als Verschluss.

Maasse möglich. Sie mag indessen verwendbar sein, wenn man mit Hilfe von Calcium-, Blei- oder Wismutoxyd dafür sorgt, dass Fluor, Chlor, Schwefel usw. zurückgehalten werden.

b) Für schwer zu entwässernde Mineralien.

Sind Mineralien zugegen, die selbst bei Gebläsehitze ihr Wasser nicht vollständig abgeben, wie Talk, Topas, Chondroit, Staurolith usw., so verwendet man Penfields, in Fig. 13 abgebildete, einfache Kombination von feuerfestem Ziegel, Holzkohle und Gebläse. Je nach den Umständen schaltet man Substanzen vor, um Fluor zurückzuhalten. Der Teil des Rohres, der erhitzt werden soll, wird durch ein am Ende eng darum gewickeltes Platinblech geschützt. Den mittleren Teil umgibt man mit befeuchteter Leinwand oder mit nassem Fliesspapier und schützt ihn mittels eines Asbestschirmes. Oben, unten und hinten

wird Holzkohle an das hintere Rohrende gelegt und die horizontal gestellte Gebläseflamme nun von vorn auf das Rohr gerichtet. Auf diese Weise kann man sehr hohe Temperaturen erzielen. Die weitere Behandlung ergibt sich aus a).

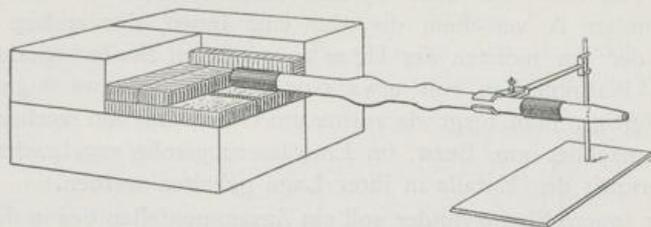


Fig. 13. Penfields Kombination zur Wasserbestimmung.

Wie der Apparat auch verwendet wird, man erhält mit ihm das Gesamtwasser, von dem, wenn es erforderlich ist, das bei 105° gesondert bestimmte abgezogen werden kann.

D. Direkte Wägung des Wassers in Absorptionsgefäßen.

a) Penfields Verfahren.

In apparativer Hinsicht die einfachste der hier in Betracht kommenden Arbeitsweisen ist die in Fig. 14 angedeutete Anordnung von

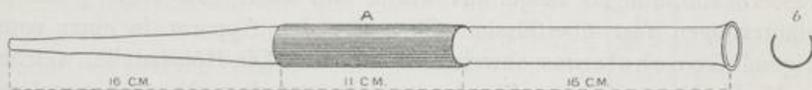


Fig. 14. Rohr zur Wasserbestimmung nach Penfield. A Platin-Schutzmäntel aussen und innen. Sie verhindern ein Zusammenfallen des Glases bei hoher Temperatur; b Platinschiffchen im Durchschnitt. Es empfiehlt sich, ein Platinschiffchen von 7–8 cm Länge und 11–12 mm Weite zu verwenden.

„Ein solches Schiffchen vermag ein Gemisch von 1 g Substanz und 5 g Natriumkarbonat bequem zu fassen. — Das Rohr wird in die von der Holzkohlenschicht gegen den feuerfesten Ziegel gebildete Ecke gelegt. Man legt Holzkohlen auf beiden Seiten des Bleches, auch oben darauf. Die Flamme wird zwischen den seitlichen Kohlen auf das Platin gerichtet. Das Rohr kann bequem auf diese Weise auf volle Weissglut gebracht werden, und wenn man einen langsamen Strom trockener Luft durch den Apparat leitet, kann man das bei der Zersetzung entstehende Kohlendioxyd fortführen und das Wasser in dem gewogenen Absorptionsrohr auffangen. Das Glas schmilzt zwischen den Platinhülsen und bei so vielen derartigen Versuchen ist bei uns das Rohr nicht ein einziges Mal gesprungen. Lässt man langsam abkühlen, so bleibt es auch nach dem Erhitzen unversehrt, jedoch kann es ein zweites Mal nicht verwendet werden. — Da bei der so hohen Temperatur das Glas natürlich sehr weich wird, müssen die Enden gut unterstützt werden. Ebenso müssen Absorptionsgefäß und Gummiverbindungen mit Asbestpappe sorgfältig vor Strahlung geschützt werden. Fertigt man sich einen Deckel für das Platinschiff an, so kann man alle durch Spritzen möglichen Verluste vermeiden und auch nach Ausführung der Wasserbestimmung den Rückstand für die weitere Analyse verwenden.“

Penfield¹⁾). Bei ihr kommt der feuerfeste Holzkohlenherd, der in Fig. 13 abgebildet ist, wieder zur Anwendung, aber ohne den halben Stein, den die Figur zeigt. Das Penfieldsche Verfahren gestattet die Bestimmung des hygroskopischen, wie auch die jedes anderen Wasseranteils. Das Rohr hat etwa 15 mm innere Weite und ist mit zwei Platinzylindern A versehen, die, der eine innen, der andere aussen, sich an der am meisten der Hitze ausgesetzten Stelle befinden. Sie sind aus Platinblechen von etwa 0.07 mm Dicke, etwa 8 zu 11 cm gross gefertigt. Man biegt sie vorher um Glasröhren von solcher Weite, dass sie nachher am, bzw. im Entwässerungsrohr angebracht, durch die Federkraft des Metalls in ihrer Lage gehalten werden.

Der innere Platinzylinder soll ein Zusammenfallen des in der Hitze erweichenden Glases verhindern. Denn wenn dies geschähe, dann würde nach beendetem Versuch das Schiff nicht aus dem Rohr herauszuziehen sein und sein Inhalt nicht mehr für andere Bestimmungen benutzt werden können.

b) Goochs Apparate.

Von den feineren Apparaten, die auch für Schmelzen geeignet sind, leistet die vortrefflichsten Dienste der von Gooch²⁾ angegebene Platintiegel mit Aufsatz. Es ist dies derjenige Apparat, mit dem im Laboratorium der Landesanstalt die bei weitem grösste Mehrzahl der Wasserbestimmungen ausgeführt wurde und wird. Die Fig. 15 macht Erläuterungen fast überflüssig. Sie zeigt den Apparat in einer vom Original Goochs etwas abweichenden Form. Die Röhrenteile, welche die Verbindung mit dem Trockenapparat und dem Absorptionsgefäss herstellen sollen, sind hier ganz aus Platin gefertigt, statt aus Bleiglas. Der in Fig. 15 abgebildete Apparat unterscheidet sich von dem im Bulletin Nr. 176 beschriebenen insofern, als die beiden Rohre stark verkürzt sind. Dadurch werden die Kosten des Apparates ermässigt und man kann ein U-Rohr mit Schliffstopfen, die beste Art von Absorptionsgefässen, anschalten. Bei den aus der Figur erkenntlichen Röhrenlängen ist durchaus keine Gefahr, dass die Enden heiss werden und die Gummiverbindungen ansengen oder erweichen.

Den Apparat vorteilhaft auszunutzen, benötigt man noch eines gewöhnlichen Eisenstativs, an dem zwei Ringe und ein mit Zuleitungen für Gas und Druckluft versehener Ringbrenner verschiebbar sind. In dem obersten Ringe befindet sich ein Dreieck aus starkem Platindraht, in dessen Mitte der Tiegel selbst, auf seinem erweiterten Rand ruhend,

¹⁾ Am. Journ. Sci. [3] 48, 37 (1894); Zeitschr. anorg. Chem. 6, 22 (1894).

²⁾ Am. Chem. Journ. 2, 247 (1880); Chem. News 42, 326 (1880).

hineinhängt. Sowohl Ringe wie Brenner können in jeder gewünschten Höhe eingeklammert werden.

Das Gesteinspulver wird in dem zylindrischen Tiegel (vergl. Fig. 15) mit höchstens 3—4 g völlig entwässerter Soda¹⁾ oder entsprechend mehr Bleichromat, wenn Kohle gleichfalls bestimmt werden soll, gemischt. Man hängt den Tiegel in das Dreieck S (Fig. 16) des oberen Ringes R, setzt den Deckel T (Fig. 15) auf und verbindet dann das Einleitungsrohr mit den Chlorcalciumtrockentürmen, vor die, wenn auch Kohlendioxyd bestimmt werden soll, eine Waschflasche mit Natronlauge geschaltet wird, und das andere Rohr mit einem Schwefelsäure enthaltenden Kugelapparat. Nun wird gepulvertes Natriumwolframat, das arsenfrei sein muss, weil sonst das Platin bald zerstört sein würde, in die am Tiegelrand befindliche Rille L (Fig. 15) geschüttet. In ihr ruht der Deckelaufsatz. Darauf schiebt man mit Hilfe des unteren Ringes R'' ein Gefäß mit kaltem Wasser an dem Tiegel soweit nach oben, bis dieser genügend weit eintaucht und richtet jetzt eine gewöhnliche Gebläseflamme gegen den Tiegelrand, damit das Wol-

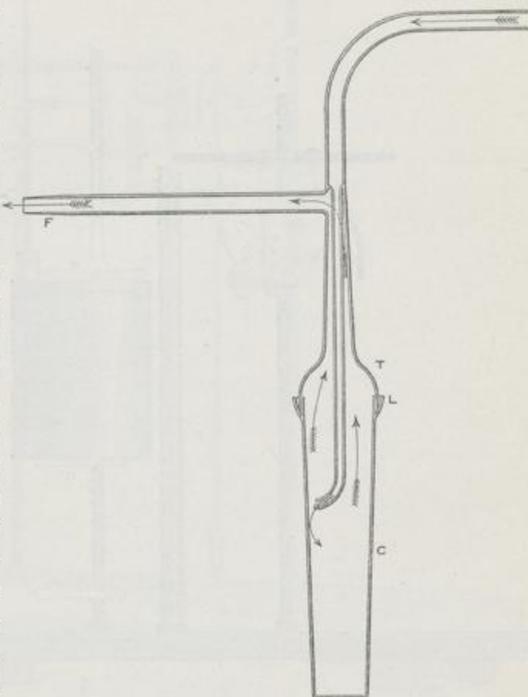


Fig. 15. Abgeänderte Form des Gooch'schen Platintiegels mit Deckelaufsatz zur Wasserbestimmung. $\frac{1}{2}$ natürlicher Grösse. Gewicht etwa 75 g.

frammat schmilzt. Sobald dies eintritt, entfernt man die Flamme. Das erstarrende Salz stellt nun einen luftdichten Verschluss des Tiegels her. Ob er zuverlässig ist, davon kann man sich, während der Tiegel erkaltet,

1) Zur Zerstörung von fast immer beigemengtem Bikarbonat wird die Soda über freier Flamme oder in einem Luftbade eine Zeitlang nahe an ihren Schmelzpunkt erhitzt. So behandelt ist sie nicht sehr hygroskopisch. Man bewahrt sie im Exsikkator auf Penfield fand, dass 2.5 g, auf einem Uhrglas der Luft ausgesetzt, in 15 Minuten nur 0.0002 g an Gewicht zunahm. Kaliumkarbonat und Kaliumnatriumkarbonat sind viel zu hygroskopisch für diesen Zweck.

durch Beobachtung des Schwefelsäurespiegels im vorgeschalteten Kugelapparat überzeugen.

Man trocknet in einem Luftstrom bei 105° zwei Stunden lang, oder nach Erfordernis kürzere oder längere Zeit. Dabei bedient man sich, wie es Fig. 16 veranschaulicht, eines Luft- oder Toluolbades. Sodann schaltet man das Absorptionsgefäß A (Fig. 17) zwischen den Platintiegel und den Kugelapparat, und, während ein langsamer Luft-

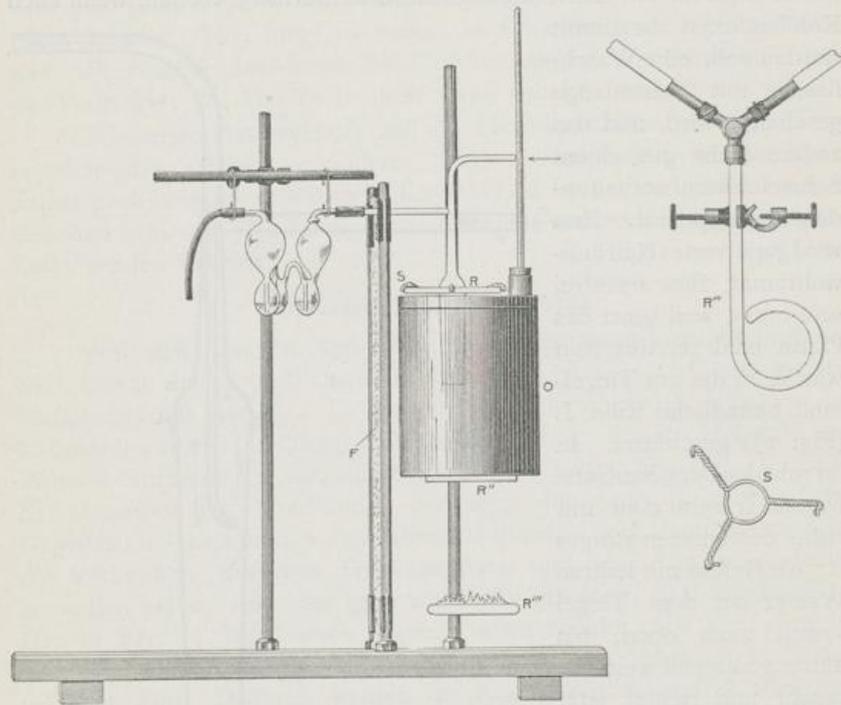


Fig. 16. Apparat zur Wasserbestimmung nach Gooch während des Trocknens. S Dreieck aus starkem Platindraht; es hängt im Ringe R und dient zur Aufnahme des Tiegels; R''' Gebläse-Ringbrenner; auf dem Ringe R'' steht das Luft- oder Toluolbad O; F Asbestschirm.

strom weiter durch das Ganze hindurchstreicht, bringt man nach langsamem Anwärmen mit dem verschiebbaren Gebläse-Ringbrenner R''' den Tiegelinhalt zum Schmelzen (vergl. Fig. 16 und 17). Eine kleine Asbestscheibe P (Fig. 17), die mit einem passenden Ausschnitt versehen ist, schützt den Natriumwolframatverschluss vor der Flamme. Den Zeitpunkt, wann die Schmelzung vollendet ist, erkennt man deutlich an dem Nachlassen des Gasstromes im vorgeschalteten Kugel-

apparat. Man unterbricht das Erhitzen und lässt im Luftstrom erkalten.

Der Apparat leidet an dem Übelstand, dass er bei hohen Temperaturen für Verbrennungsgase nicht undurchlässig ist. Man kann dem abhelfen, indem man ihn mit einem gewöhnlichen Platintiegel, der ein für alle Mal mit Soda gefüllt wird, umgibt. Dieser Schutztiegel

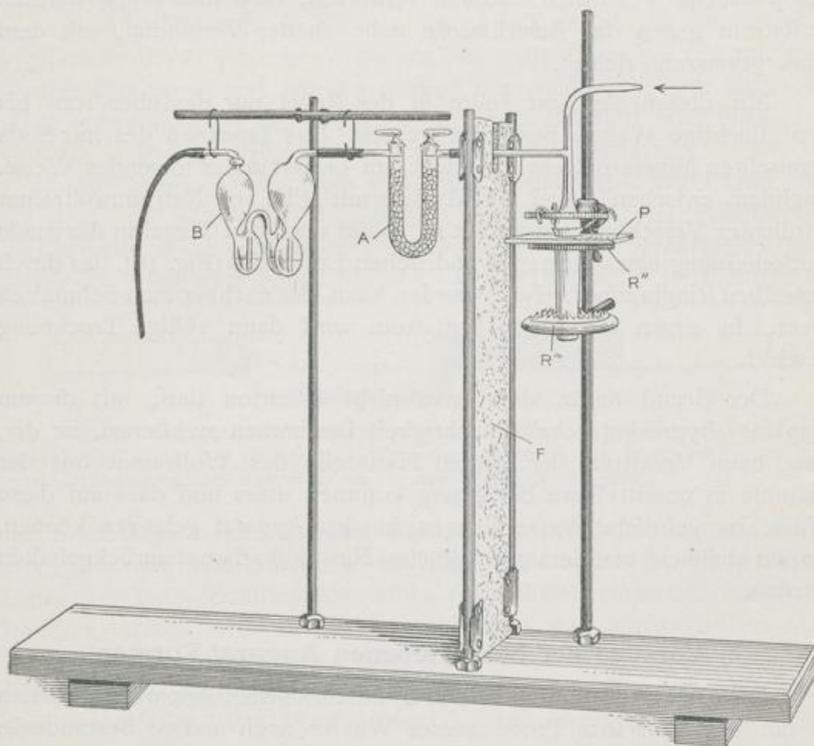


Fig. 17. Apparat zur Wasserbestimmung nach Gooch während des Schmelzens. R''' Gebläse-Ringbrenner; P Asbestschuttscheibe auf dem Ring R'' aufliegend; F Asbestschirm; A Chlorcalciumrohr; B Kugelapparat, beschickt mit Schwefelsäure, dient als Blasenähler und gleichzeitig als Feuchtigkeitsschutz für A.

wird indessen sehr bald für andere Zwecke unbrauchbar, da er durch die abwechselnde Ausdehnung und Zusammenziehung des Karbonats leidet.

Wenn die Bestimmung indes schnell ausgeführt und zum Schluss die Höchsttemperatur nur wenig Minuten lang angewendet wird, dann ist, wie festgestellt worden ist, der aus dem Eindringen von Wasserdampf entstehende Fehler unwesentlich.

Um bei so beschleunigtem Arbeiten trotzdem ganz sicher zu gehen, ist es zweckmässig, im mittleren Teile des U-Rohres feineres Chlorcalcium zu verwenden, so dass hier nur enge Luftkanäle sind. Bei diesem Apparat, und überhaupt bei allen Anordnungen, die auf ähnlicher Grundlage beruhen, sollte der Luftstrom stets hindurchgetrieben und niemals hindurchgesogen werden. Ferner kann man die Zeitdauer des Versuchs wesentlich dadurch verkürzen, dass man einen warmen Luftstrom gegen das Austrittsrohr nahe an der Verbindung mit dem Absorptionsrohr richtet.

Mit diesem Apparat sollte in der Regel nur das über 100° bis 110° flüchtige Wasser bestimmt werden. Das Trocknen des mit Soda gemischten Mineralpulvers geschieht am besten in der folgenden Weise. Nachdem zwischen Tiegel und Aufsatz mit Hilfe von Natriumwolframat luftdichter Verschluss hergestellt ist, senkt man den Tiegel in die runde Deckelöffnung eines kleinen zylindrischen Luftbades (Fig. 16), das durch denselben Ringbrenner geheizt werden kann, der nachher zum Schmelzen dient. In einem langsamen Luftstrom wird dann völlige Trocknung bewirkt.

Der Grund dafür, dass man nicht erwarten darf, mit diesem Apparat „hygroskopische“ Feuchtigkeit bestimmen zu können, ist der, dass beim Verkitten der beiden Platinteile das Wolframat mit der Flamme in unmittelbare Berührung kommen muss und dass auf diese Weise beträchtliche Wassermengen in den Apparat gelangen können, wo sie vielleicht von dem getrockneten Natriumkarbonat zurückgehalten werden.

c) Vorzüge der beschriebenen Apparat-Formen.

Die in den Abschnitten a) und b) beschriebenen Apparate gestatten in ein und derselben Probe ausser Wasser noch andere Bestandteile zu bestimmen und, bei Verwendung von Bleichromat an Stelle von Natriumkarbonat, kann man gleichzeitig mit der Wasserbestimmung diejenige von Graphit oder Kohle aus organischer Substanz ausführen.

Hat man sich einmal an den Apparat gewöhnt, und ihn mit Trocken- und Aufhängevorrichtung dauernd hergerichtet, dann wird er sich in dem oben begrenzten Anwendungsbereich wohl als das handlichste und bequemste Mittel zur Wasserbestimmung in Gesteinen erweisen. Trotz seiner hohen Anschaffungskosten im Vergleich zu den Glasröhren macht er sich im Laufe der Zeit durch seine Dauerhaftigkeit bezahlt.

d) Jannaschs Methoden.

In der Zeitschrift für anorganische Chemie und den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft hat der unermüdliche Schöpfer neuer mineralanalytischer Methoden mehrere Arbeiten veröffentlicht, die auch die Frage der Wasserbestimmung in Mineralien behandeln. Ihre Ergebnisse sind, mehr oder weniger abgeändert, in seinem Buch¹⁾ zusammengestellt.

Für die Mehrzahl der Silikate, findet Jannasch, ist entwässertes, gepulverter Borax ein sehr wirksames Flussmittel, das bei sehr mässiger Temperatur verwendet werden kann. Zur Ausführung der Schmelze dient entweder ein Platinschiffchen in einem Glasrohr oder ein Gefäss von der in Fig. 18 dargestellten Form und Ausmessung.

Bei Gesteinen, die nicht viel Fluor enthalten, schaltet man, wie bei a in der Abbildung angedeutet, eine Schicht von granuliertem Bleichromat oder von zuvor geschmolzenem und gepulvertem Bleioxyd vor. Bei c, d liegen Pfropfen von Glaswolle. Gleichgültig, ob

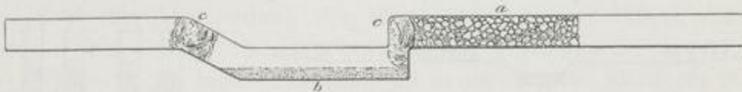


Fig. 18. Glasrohr zur Wasserbestimmung nach Jannasch. b Gemisch von Mineralpulver und Borax; c, c Pfropfen von Glaswolle; a Schicht von Bleichromat oder Bleioxyd. Gesamtlänge des Rohres 33 cm; innere Weite 12—14 mm.

das Schiffchen verwendet wird oder nicht, wird zunächst der Borax eingeführt und zusammen mit der vorgelegten Schicht in einem heissen Luftstrom unter Zuhilfenahme eines Asbestheizkastens vollständig getrocknet. Nach dem Abkühlen wird dann das Mineralpulver dazugegeben und mit dem Borax innig vermischt. Man erhitzt mit einem Breitbrenner. Das Gemisch schmilzt bald und bildet, wenn die Reaktion beendet ist, eine klare Schmelze. In aussergewöhnlichen Fällen kann man sich des Gebläses bedienen. Die vorgelegte Schutzschicht wird durch eine Hilfsflamme warm gehalten. Das Absorptionsrohr muss herausgenommen werden, bevor die Flamme unter dem Gemisch gelöscht wird, denn das Glas springt, sobald das geschieht. Wenn man an das Chlorcalciumrohr noch ein Natronkalkrohr anschaltet, kann man mit dem Wasser gleichzeitig Kohlendioxyd bestimmen. Für einhalb bis ein Gramm Silikat verwendet Jannasch anderthalb bis zwei Gramm entwässerten Borax.

Weil sie für das Gelingen der Methode wesentlich sind, besteht der Entdecker, besonders, wenn das Gebläse nicht angewendet werden

1) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig, Veit & Co., 1897, 2. Aufl. 1907.

kann, auf folgenden Forderungen: Mineralpulver und Flussmittel müssen auf das innigste miteinander vermischt und das erste muss bis zu äusserster Feinheit zerrieben sein. Diese letzte Forderung spricht schwerwiegend gegen seine Methode wegen des oben S. 49 und 65, erörterten Einflusses, den das Zerreiben auf den Wassergehalt des Materials hat.

Der Borax selbst wird so bereitet, dass reiner kristallisierter Borax erhitzt wird, bis eine kleine Menge geschmolzen ist. Das ungeschmolzen gebliebene wird gepulvert und unter stetigem Umrühren fünfzehn Minuten lang von neuem auf dunkle Rotglut erhitzt. Das Pulver wird in einem mit gut schliessendem und geschliffenem Stopfen versehenen Glasgefäss über Schwefelsäure aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit muss es wieder erhitzt werden, weil es hygroskopisch ist.

Ein anderes von Jannasch benutztes und von Dittrich empfohlenes Rohr für besondere Zwecke ist in Fig. 19 abgebildet. Mineralien, die, wie Topas, von Borax nur unvollkommen aufgeschlossen

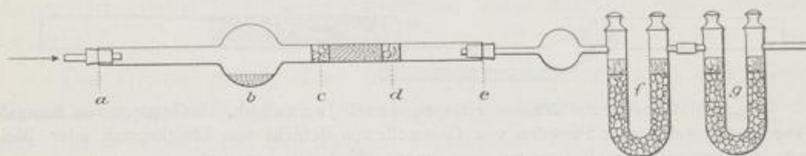


Fig. 19. Glasrohr zur Wasserbestimmung in besonderen Fällen (Jannasch). Länge von a bis e 26 cm; innerer Durchmesser etwas über 1 cm; Rauminhalt der Kugel b 25 ccm; c, d Schicht von Bleioxyd zwischen Glaswollepfropfen; f Chlorcalcium-Absorptionsrohr; g Schutzrohr.

werden und Fluor in grösserer Menge enthalten, werden in der Kugel b mit der sechsfachen Menge Bleioxyd geschmolzen. Eine zwischen c und d befindliche Schicht Bleioxyd und Bleisuperoxyd zu gleichen Teilen dient dazu, alles Fluor, das aus der Schmelze entweichen könnte, zurückzuhalten. Dittrich verwendet diese Form allgemein bei solchen Stoffen, die in den einfachsten Penfieldröhren nicht erhitzt werden können und bei solchen, die ihr Wasser schon bei einfachem Erhitzen hergeben. Er mischt die Substanz dann nicht mit Bleioxyd, behält aber natürlich zum Auffangen von Schwefel, Fluor usw. die Bleioxyd-superoxyd-Schicht bei.

Soll Kohlendioxyd gleichzeitig bestimmt werden, so muss in dem Bleioxyd erst durch Erhitzen alles Karbonat zerstört werden. Wie in der vorher beschriebenen Versuchsanordnung muss auch hier während der Bestimmung die Oxyd-Superoxyd-Schicht stets mit einer Hilfsflamme heiss gehalten werden.

6. Kieselsäure, Trennung von Aluminium usw.

A. Die verschiedenen Aufschlussmethoden.

a) Allgemeine Betrachtungen.

Das in seiner Grundlage so verlockende Verfahren, das Mineralpulver mit Flussäure und Schwefelsäure aufzuschliessen und dann Aluminium usw. nach den üblichen Methoden abzuscheiden — die Kieselsäure wird in einer besonderen Probe bestimmt —, habe ich nach sorgfältiger Prüfung verlassen. Bestimmend waren dafür die Schwierigkeiten, die sich einerseits zuweilen dadurch einstellen, dass das Fluor nicht vollständig vertrieben werden kann¹⁾ und die sich andererseits in geringerem Maasse aus dem Umstande ergeben, dass man es mit Sulfaten und nicht mit Chloriden zu tun hat. Verhältnismässig wenige Analysen wurden nach dieser Methode ausgeführt, in allen anderen Fällen fand der Sodaaufschluss Anwendung. Bei fluorreichen Gesteinen müsste man, um die grösstmögliche Genauigkeit zu erzielen, die Abscheidung der Kieselsäure so vornehmen, wie sie bei der Berzeliusschen Fluorbestimmung geschieht (s. S. 201 und S. 80, Fussnote 2), indes hat man es in der Praxis nicht oft nötig, zu diesem mühseligen Verfahren seine Zuflucht zu nehmen. Denn der Gehalt an Fluor ist meist klein, und der Verlust an Kieselsäure, den er durch Verflüchtigung von Fluorsilicium verursachen kann, wenn die Sodaschmelze ohne weiteres mit Salzsäure eingeraucht wird, kann unter keinen Umständen mehr als dreiviertel des Fluorgewichts betragen. Er ist aber vermutlich kleiner, da wohl ein gewisser Anteil des Fluors als Flussäure fortgeht. Gleichviel, der Fehler ist von verhältnismässig geringer Bedeutung, weil er stets den in grösster Menge vorhandenen Bestandteil beeinflusst.

Zur Aufschliessung der in den gewöhnlichen Säuren unlöslichen Silikate sind neben den Alkalikarbonaten verschiedene andere Schmelzmittel empfohlen worden; so die Oxyde von Blei und Wismut, Bleikarbonat, Borax und Borsäureanhydrid. Besonders tätig ist auf diesem Gebiet Jannasch mit seinen Schülern gewesen, wie das die grosse Anzahl seiner Veröffentlichungen zeigt. Einer von den Vorzügen, welche die Mehrzahl dieser Schmelzmittel den Alkalikarbonaten gegenüber hat, ist der, dass sie sich, wenn sie ihren Zweck erfüllt haben, leicht wieder entfernen lassen. Sie gestatten so eine vollkommene

¹⁾ Die Anwesenheit von Fluor macht die Fällung des Aluminiums sehr unvollständig. Vgl. auch F. P. Veitch, Journ. Am. Chem. Soc., 22, 246 (1900), F. W. Hinrichsen, Ber. Deutsch. chem. Ges. 40, 1497 (1908) und Zeitschr. anorg. Chem. 58, 83 (1908).

Abscheidung der verschiedenen Bestandteile, und man hat nicht mit der Gegenwart mehrerer Gramme fremder Salze zu kämpfen, die bei der Abtrennung der Kieselsäure, des Aluminiums, des Eisens, Kalks und der Magnesia im Gange der Analyse so sehr lästig sind.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass man mit einigen dieser Stoffe auch die Alkalien neben denjenigen Bestandteilen bestimmen kann, die sonst gewöhnlich mit der Kieselsäure zugleich ermittelt werden. Wo, wie das bei der Mineralanalyse so oft vorkommt, nur wenig Material zur Verfügung steht, ist dies ein sehr wichtiger Vorzug, der alle Bedenken gegen ihre Verwendung niederschlagen kann. Bei der Gesteinsanalyse, wo meist reichliche Mengen verarbeitet werden können, kommt er dagegen nicht in Betracht. Ferner spricht zu ihren Gunsten der Umstand, dass sie vermutlich von nichtflüchtigen Verunreinigungen leichter frei zu erhalten sind, als ein Alkalikarbonat.

Indessen erregt ihre Verwendung doch auch Bedenken. Bei einigen von ihnen muss man viel Zeit verwenden, das Mineral zu allerfeinstem Pulver zu zerreiben, was empfindliche analytische Schwierigkeiten (vergl. S. 49.) ergeben kann, und die Schmelze selbst verlangt oft ein mühseliges Pulverisieren mit der Hand. Hat man sie einmal in die Analyse hineingebracht, so muss man sie vor dem Beginn des eigentlichen Trennungsganges erst wieder entfernen, und das erfordert viel Zeit und ist immerhin eine mögliche Fehlerquelle.

Weit weniger schwerwiegend als in der Gesteinsanalyse sind diese Einwände in der Mineralanalyse, da die hier zu lösende Aufgabe — meist die Aufstellung einer Formel — den Aufwand von viel Zeit und Sorgfalt rechtfertigt. Schliesslich hat sich ergeben, dass ein paar dieser Schmelzmittel nicht allgemein anwendbar sind. Einige Mineralien werden unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen nicht völlig zersetzt, so Andalusit von Borsäureanhydrid und andere von Bleioxyd (Jannasch). Wenn daher auch die eine oder die andere dieser Methoden zur Analyse einheitlicher Mineralien sehr wohl in Aufnahme kommen mag, so ist es doch sehr unwahrscheinlich, dass sich Jannaschs Erwartung, die Borsäuremethode werde bald die Sodaschmelze sowohl in der Gesteins- wie auch in der Mineralanalyse verdrängen, so rasch erfüllen wird. Nichtsdestoweniger wird wegen ihrer unbestreitbaren Verdienste die Borsäureanhydridmethode in ihren Einzelheiten beschrieben werden, nachdem kurz eines Verfahrens Erwähnung getan ist, das erlaubt, säurebeständige Silikate ohne Anwendung irgend eines festen Stoffes in eine lösliche Form zu bringen.

Mit wenigen Ausnahmen sind die im Folgenden beschriebenen Methoden des Aufschlusses und der nachfolgenden Weiterbehandlung

der Kieselsäure sowohl für definierte Mineralspezies, als auch für vierteilige Mischungen derselben verwendbar.

b) Zersetzung schwer aufschliessbarer Silikate mit Salzsäure unter Druck.

Jannasch¹⁾ übergiesst das fein zerriebene Gesteinspulver, das sich in einem Platinrohr von etwa 26 ccm Inhalt befindet, mit schwach verdünnter Salzsäure (4 Teile Säure und 1 Teil Wasser), versieht das Rohr an seinem offenen Ende mit einer Aufsatzkapsel, die es nicht luftdicht verschliesst, und schmilzt dann diesen Platinapparat in ein gleichfalls mit der Säure beschicktes Kaliglasrohr ein. Dies schiebt er mit der Spitze nach vorn in ein geneigt stehendes Mannesmann-Stahlrohr, das zur Druckausgleichung Äther oder Benzin enthält, und kann nun auf jede gewünschte Temperatur bis 400° hinauf erhitzen.

Der Hauptnachteil scheint dabei in einer nicht ganz vollständigen Zersetzung zu liegen, die ohne Zweifel von der geneigten Lage des Rohres herrührt. Diese bedingt, dass das Pulver sich im tiefsten Teil ansammelt und nicht so vollständig zersetzt wird, wie wenn es gleichmässig in der Röhre verteilt wäre. Ferner greift die Säure das Platin stark an, wenn nicht die Luft sowohl im Platingefäss, als auch im Einschmelzrohr durch Kohlendioxyd ersetzt wird. Aber auch wenn diese Vorsicht beobachtet wurde, findet man mehrere Milligramme Platin in der Lösung.

Trotzdem aber kann die Methode dort, wo die nötigen Platin- und Stahlrohre vorhanden sind, in solchen besonderen Fällen, in denen ein Sparen mit dem Material geboten ist, gute Dienste leisten.

c) Die Borsäureanhydrid-Methode von Jannasch und Heidenreich²⁾.

a) *Bereitung des Borsäureanhydrids.* Es ist, wenn in derselben Probe zugleich mit der Kieselsäure auch die Alkalien bestimmt werden sollen, eine völlig alkalifreie Borsäure erforderlich, die man durch zwei- bis dreimaliges Umkristallisieren einer guten Handelsware erhalten kann. Die so gereinigte Kristallmasse wird entwässert und in einem grösseren Platintiegel geschmolzen. Dieser wird abge-

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 24, 273 (1891); Zeitschr. anorg. Chem. 6, 72 (1894).

²⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 12, 208 (1896). Diese Methode Gesteine aufzuschliessen und neben den anderen Bestandteilen gleichzeitig die Alkalien zu bestimmen, stammt von Sir Humphrey Davy, wie aus seiner Abhandlung „On a method of analyzing stones containing fixed alkali by means of the boracic acid“ Phil. Trans. 1805, 231; Ann. d. Chim. 60, 294 (1806); Gilb. Ann. 30, 369 (1808); Tulloch's Phil. Mag. 1806, 146 hervorgeht. Neu ist Jannasch und Heidenreichs Verfahren die Borsäure nachher zu verjagen.

schreckt, damit das Anhydrid in kleine Stücke zerspringt, die bequem zerrieben werden können. Man bewahrt sie in einem dicht verschliessbaren Glasgefäss auf und pulvert jedesmal nur soviel, wie man gerade gebraucht, weil das wasserfreie Oxyd hygroskopisch ist.

β) Behandlung leicht zersetzbarer Silikate. Jannasch und Heidenreich finden, dass von diesem Schmelzmittel nahezu alle Silikate über der gewöhnlichen Gebläseflamme zersetzt werden. Die Schmelze wird in einem grossen, 40—65 ccm fassenden Platintiegel ausgeführt, und der Zusatz von Anhydrid wird je nach der Natur des Silikats verschieden — 3 bis 8 und mehr Teile auf ein Teil Mineral — bemessen. Dies letzte muss, besonders bei schwieriger aufschliessbaren Mineralien äusserst fein zerrieben sein; die Verfasser empfehlen einhalb bis ein Gramm eine halbe bis eine ganze Stunde lang zu pulvern. Zur Vertreibung des Wassers wird fünf bis zehn Minuten lang mit kleiner Flamme erwärmt. Dann wird die Hitze allmählich gesteigert. Aufwallen und Emporsteigen der Schmelze verhindert man nach Möglichkeit durch ein Platinstäbchen, das, nicht über den Tiegelrand hinausreichend, in der Schmelze steht und als Rührer verwendet werden kann. Nachdem bei bedecktem Tiegel die Masse eine Zeitlang in ruhigem Fluss erhalten ist, lässt man Gebläsehitze einwirken. Die durchschnittliche Dauer der ganzen Schmelze beträgt zwanzig bis dreissig Minuten, hängt aber sehr von der Natur des Minerals ab.

γ) Behandlung schwierig aufzuschliessender Silikate. Bei solchen Mineralien, die, wie Andalusit, Cyanit und Topas, bei Anwendung der gewöhnlichen Gebläseflamme nicht völlig zerlegbar sind, benutzen Jannasch und Weber¹⁾ ein Sauerstoff-Gas-Gebläse. Der Brenner hat eine 2.5 mm weite Öffnung und wird von fünf bis sechs gewöhnlichen Gashähnen gespeist. Die Flamme wird breit und nichtleuchtend eingestellt. Das Mineral wird mit sehr viel mehr Schmelzmittel, 30 Teile auf 1 Teil, zunächst wie oben beschrieben erhitzt. Dann gibt man noch einige Gramme Borsäureanhydrid hinzu und erhitzt mit der Gas-Sauerstoffflamme, bis nach zehn bis fünfzehn Minuten die Schmelze einen glasklaren Fluss bildet²⁾.

1) Ber. Deutsch. chem. Ges. 23, 1670 (1899).

2) Eine bemerkenswerte und wichtige Beobachtung teilen Jannasch und Weber mit. Wendet man das Sauerstoffgebläse bei fluorhaltigen oder mit Fluoriden gemischten Silikaten an, so scheint sich alles Fluor als Borfluorid zu verflüchtigen ohne Verlust an Kieselsäure. Wenn es sich erwiese, dass das ganz allgemein gilt, so wäre endlich ein bequemer Weg gefunden, die Kieselsäure in solchen Fällen zu bestimmen, wo bei Vorhandensein von nur kleinen Mengen bisher schon ihre Auffindung Schwierigkeiten machte.

δ) Weiterbehandlung nach dem Schmelzen. Von hier an ist die Weiterbehandlung in beiden Fällen die gleiche und wird in der von Jannasch und Weber¹⁾ abgeänderten Weise wie folgt vorgenommen:

Der heisse Tiegel wird in kaltem Wasser abgeschreckt und der Inhalt in eine geräumige Porzellan- oder Platinschale gebracht. Unter dem Schutze eines Deckglases übergiesst man die Schmelze dann mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Methylalkohol²⁾. Nach Entfernung des Deckglases erhitzt man dann auf Asbestpappe mit zollhoher Flamme unter fortwährendem Umrühren zum Sieden, oder überlässt die Masse über einer noch kleineren Flamme oder auf einem nicht ganz 100° heissen Wasserbade sich selbst. Den im Tiegel verbliebenen Rest löst man in ähnlicher Weise und vereinigt ihn mit der Hauptmenge. Fügt man von Zeit zu Zeit etwas methylalkoholische Salzsäure zu, so hat sich nach zehn bis fünfzehn Minuten alles gelöst. Nachdem man dann auf ein kleines Volum eingekocht hat, bringt man den Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne. Sodann wird er auf 80 bis 85° heissem Bade zur Vertreibung der letzten Reste Bor als Borsäuremethylester drei- bis viermal mit der Esterlösung abgedampft. Dabei ist zu beachten, dass die beim Verdampfen an der Schalenwandung sich absetzende Borsäure mit der methylalkoholischen Salzsäure immer sorgfältig heruntergewaschen wird.

ε) Einwände gegen die Borsäureanhydrid-Methode. Zugunsten dieser Methode ist von Jannasch vieles geltend gemacht worden, aber bei all ihren unbestreitbaren Vorzügen sprechen doch zwei Dinge gegen sie. Der in so grossen Mengen in die Luft gejagte Borsäureester zerfällt beim Zusammentreffen mit Feuchtigkeit sofort und überzieht alles, was er trifft, auch die Innenwand des Abzuges, mit Borsäure. Daher erscheint ein besonderer Abzug für solche Abdampfungen geboten, weil sonst Borsäure immer in andere Gefässe hineinfallen und unermessliche Verwirrung anrichten kann. Das zweite Bedenken bezieht sich auf die Anwendung des Sauerstoffgebläses dann, wenn die Alkalien bestimmt werden sollen. Dass dies die Methode erlaubt, ist einer der Hauptvorteile, die Jannasch für sie in Anspruch nimmt, und doch kann nicht bezweifelt werden, dass bei der hohen Temperatur dieser Flamme Alkalien mit fortgehen. Borax kann in der gewöhnlichen Gebläseflamme langsam aber völlig

1) Ber. Deutsch. chem. Ges. 32, 1670 (1899).

2) Gewonnen durch ein- bis zweistündiges Einleiten von trockenem Salzsäuregas in gekühlten Methylalkohol.

verflüchtigt werden, daher hat man allen Grund zu der Befürchtung, dass bei dieser viel höheren Temperatur zuweilen ein bedenklicher Fehler entstehen kann.

d) Der Sodaaufschluss.

α) Vorzüge des Natriumkarbonats vor Natriumkaliumkarbonat. Mit Ausnahme von besonderen Fällen, in denen Fluor oder Chlor bestimmt werden sollen, gewährt es keinen Vorteil, das wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes viel empfohlene Kaliumnatriumkarbonat oder das äquimolekulare Soda-Pottaschegemisch oder ein solches von Natrium- und Kaliumbikarbonat zu verwenden. Wie Dittrich¹⁾ sagt, sind Kaliumsalze eher geneigt, in Niederschläge mit hineinzugehen als Natriumsalze, und es kann sein, dass der höhere Schmelzpunkt der Soda sogar ein entschiedener Vorzug ist. Denn sicherlich ist zur völligen Zersetzung mancher Gesteinsbestandteile eine weit höhere Temperatur nötig, als dem Schmelzpunkt des Doppelkarbonats entspricht.

β) Reinheit des Natriumkarbonats. Trotz angestrengtester, jahrelanger Bemühungen ist es eine Unmöglichkeit geblieben, auf dem offenen Markte wie auch durch besondere Abmachungen mit den Herstellern ein Natriumkarbonat zu erhalten, das als chemisch rein bezeichnet werden kann. Unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln kann man im Laboratorium kleinere Mengen herstellen, die weniger als 1 mg Gesamtverunreinigung auf 10 g enthalten. Im Handel aber ist ein solches Präparat nicht zu haben, und nur selten wohl wird sich im sogenannten chemisch reinen wasserfreien Natriumkarbonat nur 1 mg auf 10 g finden. Die immer wiederkehrenden Verunreinigungen sind, — abgesehen von Sand und Stroh, die sich zuweilen vorfinden — Kieselsäure, Tonerde, Eisen, Kalk, Magnesia und zuweilen Phosphorsäure. Alle gehen sie mit dem Karbonat in die wässrige Lösung. Die Hauptverunreinigungen sind gewöhnlich Kalk, Kieselsäure und Aluminium. Ein Präparat von oben angegebenem Reinheitsgrade reicht in fast allen denkbaren Fällen aus, denn bei Verarbeitung von 1 g Substanz kann selbst die ungewöhnlich grosse Menge von 10 g Schmelzmittel nur einen Fehler von 0.1% in die Analyse hineinbringen, der sich noch dazu auf mehrere Stoffe verteilt. Dieser Fehler ist sicher von derselben Grössenordnung, wie derjenige, den der während des verschiedentlichen langen Abdampfens aus der Luft einfallende Staub bedingt.

1) Anleitung zur Gesteinsanalyse, 1905, S. 5.

Man muss wissen, dass das sog. chemisch reine wasserfreie Natriumkarbonat fast immer etwas Bikarbonat enthält und daher beim Erhitzen Wasser abgibt. Das vermindert jedoch seine Brauchbarkeit keineswegs, und man braucht es für die hier in Frage kommenden Schmelzen nicht vollständig in normales Karbonat überzuführen. C. Holthof¹⁾ empfiehlt sogar sehr nachdrücklich die Anwendung des sauren Karbonats an Stelle des neutralen. Vergl. *δ*) S. 85.

γ) Die Schmelze mit normalem Natriumkarbonat. Im allgemeinen sollten 4 bis 6 Teile Schmelzmittel auf einen Teil Gesteinspulver, mit diesem sorgfältig vermischt, in einem Tiegel von 25—30 ccm Inhalt zur Verwendung gelangen. Mit den von einigen Autoren empfohlenen bedeutend grösseren Mengen zu arbeiten ist nicht ratsam, ausser wenn es sich in vereinzelt Fällen als notwendig herausstellt. Die grösseren Mengen bringen mehr Verunreinigungen in die Analyse und zwingen zu längerem Auswaschen der Niederschläge. Zunächst wird der bedeckte Tiegel einer nur mässigen Bunsenflamme ausgesetzt. Man steigert darauf die Hitze allmählich bis zu voller Flamme und erhält bei dieser Temperatur bis die Masse in Ruhe ist. Es soll keine heftige Einwirkung stattfinden. Der Tiegelinhalt ist dann bei feldspatreichen oder quarzigen Gesteinen meist zähflüssig, zuweilen fast klar, jedoch gewöhnlich mehr oder weniger trübe, und wenn man nun zum Gebläse übergeht, so findet höchstens nur noch ein geringes Aufschäumen statt. Derartige Schmelzen lösen sich in Wasser sehr leicht. Bei kieselsäureärmeren Silikaten schmilzt die Masse nicht vollständig, manchmal sogar nur zum Teil; dies ist jedoch nicht notwendigerweise ein Anzeichen unvollständiger Zersetzung des Silikats. Im allgemeinen ist es ratsam und oft sogar geboten, diese weniger flüssigen Schmelzen der Gebläsehitze auszusetzen. Dabei zeigt sich noch weiter ein sehr deutliches Entweichen von Kohlendioxyd. Der Tiegeldeckel muss dann von Zeit zu Zeit vorsichtig gelüftet werden zur Verhütung von Verlusten durch Überkochen. Dies Aufschäumen rührt nicht nur von der weiteren Einwirkung des Karbonats auf die gesteinsbildenden Mineralien her, sondern oft noch mehr von der Zersetzung der Erdalkal karbonate. Diese reagieren unter Freiwerden von Kohlendioxyd mit anderen Bestandteilen der Schmelze oder des Gesteins, und es entstehen zusammengesetzte Silikate und vermutlich auch Aluminate. Es ist ein grosser Irrtum anzunehmen, wie das Manche zu tun scheinen, dass die Erdalkalimetalle — Magnesium, Eisen und Mangan — nach einer Ge-

1) Zeitschr. anal. Chem. 23, 499 (1884).

bläseschmelze als Karbonate vorliegen. Als solche sind sie schon selten noch vorhanden, wenn nur die Bunsenflamme angewendet wurde.

Während des Schmelzens soll die Flamme nicht senkrecht gegen den Boden des Tiegels gerichtet sein, sondern in einem Winkel zu Boden und Seitenwand, auch darf sie den Tiegel nicht völlig umhüllen. Diese bisher meist vernachlässigten Vorsichtsmaassregeln sind stets zu beachten, wenn reduzierende Substanzen zugegen sind. Geschieht das nicht, so herrscht im Innern des Tiegels nicht die erforderliche oxydierende Atmosphäre, im Gegenteil, es tritt dann Reduktion ein, die schwerwiegende Folgen haben kann. Das gilt besonders dann, wenn das Gestein mehr als nur Spuren von Pyrit oder anderen Sulfiden enthält. Nach dem Ausspülen und Glühen des Tiegels verrät dann zuweilen eine etwas dunklere Färbung der inneren Tiegelwand oxydiertes Eisen, das während der Schmelze reduziert worden war und sich mit dem Platin legiert hatte. In aussergewöhnlichen Fällen kann es mehrere Milligramme an Gewicht betragen. Man kann es nur dadurch entfernen, dass man den Tiegel häufig ausglüht und zwischen-durch ausreibt oder mit Salzsäure oder Kalümbisulfat behandelt. Will man bei Pyrit haltigen Gesteinen die Anwendung von Salpeter umgehen, so tut man gut, in dem Tiegel, der zur Schmelze dienen soll, das Pulver zunächst vorsichtig zu rösten. Dabei dreht man den Tiegel mehrere Male herum, so dass von allen Seiten Luft hinzutreten kann. Bei Gesteinen mit ungewöhnlich hohem Pyritgehalt wird das Rösten zweckmässig in einem Porzellantiegel vorgenommen. Um das Pulver nachher ohne Verlust in den Platintiegel zu bringen, kann man den kleinen Rest, der mit einem Kameelhaarpinsel nicht aus dem Porzellantiegel entfernt werden kann, durch Ausspülen mit etwas Natriumkarbonat überführen.

Zuweilen geschieht es, dass die erkaltete Schmelze und auch ihre Lösung keine Manganfärbung zeigen, selbst wenn dies Element in Mengen zugegen ist, die eine starke Färbung verursachen müssten. Zwei nebeneinander unter anscheinend gleichen Bedingungen ausgeführte Schmelzen können, die eine wenig oder gar keine, die andere eine beträchtliche Manganfärbung zeigen. Diese Beobachtung ist häufig gemacht worden und lehrt, dass man aus dem Fehlen der grünen Färbung nicht auf die Abwesenheit von Mangan schliessen darf. Dieses verschiedenartige Verhalten kann ich nur darauf zurückführen, dass in einem der Tiegel eine reduzierende, im anderen eine oxydierende Atmosphäre geherrscht hat, selbst wenn dem Anschein nach die Bedingungen der beiden Schmelzen die gleichen waren. Das Auftreten der grünen Farbe kann natürlich nicht eher erwartet werden, als bis alle anderen oxydierbaren

Substanzen des Gesteins, wie Sulfide, Ferroeisen und organische Bestandteile vollständig oxydiert sind. Das pflegt indessen sehr bald der Fall zu sein, wenn die Luft zur Oberfläche der Schmelze Zutritt hat.

δ) Der Aufschluss mit Natriumbikarbonat. C. Holt-hof¹⁾, der dieses Aufschliessungsmittel eindringlich empfiehlt, verwendet davon 12 bis 15 Teile auf einen Teil Substanz. Ein Viertel dieser Menge bringt er auf den Boden des Tiegels, ein zweites Viertel mischt er in einer kleinen erwärmten Schale innig mit dem Gesteinspulver. Diese Mischung mengt er auf Glanzpapier mit dem dritten Viertel und schüttet das Ganze in den Tiegel. Mit dem letzten Teil nimmt er aus der Schale und von dem Papier die letzten Reste Substanz fort und schichtet es als Decke über die Substanz im Tiegel, der höchstens bis zur Hälfte gefüllt sein soll. Über kleiner Flamme wird erhitzt bis der Tiegelboden dunkel rotglühend ist, dann wird während fünfzehn Minuten die Hitze gesteigert, so dass das untere Viertel des Tiegels dunkle Rotglut annimmt, und bei dieser Temperatur hält man weitere fünfzehn Minuten. Dann wird mit der vollen Flamme die Masse völlig zusammengeschmolzen und eine Zeitlang im Fluss gehalten. Er behauptet, dass die Einwirkung des Karbonats auf das Silikat vor dem Schmelzen und bei niedrigerer Temperatur stattfindet, als bei Verwendung des normalen Karbonats und dass daher fast nichts an den Deckel spritzt.

ε) Weiterbehandlung nach dem Schmelzen. Nach Beendigung der Schmelze fasst man den Tiegel mit der Zange (s. Fig. 1, S. 24) und hält ihn während des Abkühlens in kreisender Bewegung. Dadurch setzt sich die festwerdende Masse in dünner Schicht an der Tiegelwandung und am Boden fest. Es ist das besser, als wenn sie in einem dicken Schmelzkuchen auf dem Boden erstarrt. Man spart bei der Auflösung viel Zeit, und das Loslösen von der Tiegelwand gelingt in der Regel viel leichter.

Der Tiegelinhalt wird in ein ziemlich hohes, bedecktes, etwas Wasser enthaltendes Becherglas übergeführt und verdünnte Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 allmählich im Überschuss zugegeben. Die Tiefe des schnell verschwindenden rötlichen Farbtons, der beim Zusatz der Säure aufzutreten pflegt, kann dazu dienen, die Menge des vorhandenen Mangans annähernd einzuschätzen. Man bringt das Becherglas auf das Wasserbad und wartet, unter beständigem Zerdrücken der gröberen Anteile mit einem am Ende abgeflachten Glasstabe, vollständige

1) Zeitschr. anal. Chem. 28, 499 (1884).

Lösung ab. Sodann überführt man den Inhalt des Glases in eine geräumige Platinschale, in der man ihn, auch auf dem Wasserbade, zur Trockne verdampft. Man kann auch ohne Verwendung des Becherglases den ganzen Lösungsvorgang sich in einer Platinschale vollziehen lassen, aber dann löst sich, bei der Einwirkung von Natriummanganat usw. auf die Salzsäure in unmittelbarer Berührung mit dem Platin, noch etwas mehr von dem Metall auf.

B. Weiterbehandlung.

Von diesem Punkte an wird in den meisten Fällen die Weiterbehandlung dieselbe sein, gleichgültig, ob man mit Borsäureanhydrid oder mit Soda aufgeschlossen hat.

a) Abscheidung der Kieselsäure.

α) Gründe für die endgültige Annahme der hier befolgten Arbeitsweise. Das früher allgemein übliche Verfahren, zur Entwässerung der Kieselsäure die Masse mit Salzsäure einmal abzurauchen, ist durch die Arbeiten mehrerer Forscher in Verruf gekommen. R. Bunsen¹⁾ beobachtete, dass es unmöglich ist, durch einmaliges Eindampfen die Kieselsäure abzuscheiden und er reinigte das Aluminium seiner Silikatanalysen von der Kieselsäure, die er regelmässig darin fand. Später machten E. Ludwig²⁾ und noch später C. Meineke³⁾ von neuem darauf aufmerksam und bestanden auf der Notwendigkeit den Aluminiumwert zu berichtigen. Ludwig und zuerst auch Meineke gaben sich mit einfachem Einrauchen zufrieden und behaupteten, die in Lösung gebliebene Kieselsäure werde nachher beim Eisen und Aluminium gefunden. In seiner zweiten Arbeit schreibt Meineke zweimaliges Eindampfen vor (vermutlich lässt er zwischendurch filtrieren) und verwirft die nachher beim Aluminium wiedergefundene Kieselsäure als von Verunreinigungen des Ammoniaks und aus den Gefässen, soweit diese nicht aus Platin waren, herstammend. Er macht quantitative Angaben.

Trotz dieser Veröffentlichungen behielt man das einmalige Eindampfen bei. Scheinbar ohne Kenntnis der älteren Arbeiten trat einige Jahre später Alexander Cameron⁴⁾ mit weiteren quantitativen Daten in die Erörterung ein und sprach sich für mehrmaliges Abrauchen

1) Ann. Chem. Pharm. 61, 265 (1847).

2) Zeitschr. anal. Chem. 9, 321 (1870).

3) Repert. anal. Chem. 7, 215, 757 (1887).

4) Chem. News 69, 171 (1894).

und Filtrieren dazwischen aus, anstatt den Rest der Kieselsäure aus dem Aluminium zu gewinnen. Ferner stellte er fest, was schon Ludwig behauptet hatte: dass durch mehrmaliges Eindampfen mit frischen Mengen Säure ohne Filtrationen dazwischen der Kieselsäuregehalt im Filtrat nicht vermindert wurde und ferner, dass die Gegenwart von Aluminium, Eisen und Calcium ohne Einfluss waren; weiter, dass die Entwässerung bei höherer Temperatur besser gelang, dass sie aber bei einmaligem Abrauchen durch keinerlei Änderung der Arbeitsweise vollständig gemacht werden konnte.

J. P. Gilbert¹⁾ gibt an, dass Temperaturen über derjenigen des Wasserbades keine Vorteile bieten ausser bei Vorhandensein von viel Magnesium; dann sei am besten eine Temperatur von 120°. Er fand, dass die Anwesenheit von viel Calciumchlorid die Entwässerung der Kieselsäure erleichtert, dass aber Chlormagnesium oberhalb 120° sich zersetzt, ein in Salzsäure lösliches Silikat bildet und auf diese Weise die Kieselsäure im Filtrat anreichert. Er bestätigte die ältere Meinung, dass Temperaturen oberhalb der des Wasserbades die unlöslichen Verunreinigungen der Kieselsäure vergrössern, die man dann auch durch längeres Erwärmen mit Salzsäure nicht herausnehmen könne. Ferner bestätigte er D. Lindos²⁾ Feststellung, dass man durch Einrauchen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Nebel höhere Kieselsäurewerte erhält, als beim Arbeiten mit Salzsäure. Hierzu muss aber bemerkt werden, dass im allgemeinen bei Gesteinsanalysen die Anwendung von Schwefelsäure an dieser Stelle auf das Schärfste zu verurteilen ist.

Die Versuche Camerons und Gilberts habe ich teilweise bestätigt³⁾. Dabei fand ich, dass Salzsäure selbst merklich lösend auf Kieselsäure einwirkt, wenn diese nach einem der oben erwähnten Verfahren aus der Lösung abgeschieden wurde. Daraus wird erklärlich, wie die Kieselsäure in die Filtrate gelangt, und es geht daraus hervor, dass es hoffnungslos ist, dies durch einfaches verlängertes Trocknen verhindern zu wollen. Zur Erklärung der beobachteten Löslichkeit werden gewöhnlich die Bildung löslicher Silikate durch Wechselwirkung zwischen der Kieselsäure und den anwesenden Salzen während des Trocknens verantwortlich gemacht, ferner spricht man von einer schützenden Wirkung dieser Salze. Jene müsste mit steigender Tem-

1) *Technology Quarterly*, 3, 61 (1890), im Auszug in *Zeitschr. anal. Chem.* 29 688 (1890).

2) *Chem. News* 60, 14 (1889).

3) „Common errors in the determination of silica“: *Journ. Am. Chem. Soc.* 24, 262 (1902), *Chem. News* 86, 79, 89 (1902). Dort sind Einzelheiten über die hier und im Folgenden erwähnten Versuche nachzulesen.

peratur merkbarer werden, was jedoch aus Gilberts Arbeit nicht hervorzugehen scheint, ausgenommen bei Anwesenheit grösserer Mengen Magnesia.

C. Friedheim und A. Pinagel¹⁾ schreiben vor, man solle die Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure waschen anstatt mit heissem Wasser, das, wie sie finden, beträchtliche Mengen aufzulösen vermag. Indes haben mich eigene Versuche gelehrt, dass dies Verfahren nicht zum Ziele führt; mit ihm wurden sogar schlechtere Ergebnisse erhalten, als bei Verwendung von reinem Wasser als Waschflüssigkeit.

β) Arbeitsweise bei Abwesenheit merklicher Mengen Fluor. Auf den eben geschilderten Beobachtungen beruhend, scheint bei Anwesenheit von höchstens 0.2 bis 0.3^{0/0} Fluor die folgende Arbeitsweise in der Gesteinsanalyse im allgemeinen sich als die beste zu bewähren.

Die Abdampfschale sei aus Platin und möglichst gross gewählt, damit sich die trockene Masse auf eine grosse Oberfläche verteilen kann. Ist Platin nicht zu beschaffen, so kann Porzellan verwendet werden, niemals jedoch Glas. Die Temperatur des Wasserbades genügt, ist sogar zum Wegdampfen der Hauptflüssigkeitsmenge erforderlich. Wurde die Analyse am Morgen begonnen, so kann am Spätnachmittag zum ersten Mal filtriert werden. Es gewährt keinen Vorteil, bei diesem ersten Eindampfen länger zu erwärmen, als bis die Masse trocken erscheint, denn die kleine Verminderung des löslichen Kieselsäureanteils erkauft man mit grossem Zeitverlust. Ebenso wenig bringt es grossen Nutzen den Rückstand zu Pulver zu zerstoßen, wobei obendrein die Schale leicht zerkratzt wird. Die in das Filtrat gelangende Menge Kieselsäure pflegt zwischen 1 und 3^{0/0} der Gesamtmenge zu betragen und ist nach zwanzigstündigem Trocknen nur wenig geringer als nach zweistündigem²⁾. Die trocken erscheinende Masse wird mit starker Salzsäure eben durchfeuchtet³⁾ und darauf mit einer gleichen Menge Wasser versetzt. Dann erwärmt man die bedeckte Schale unter gelegentlichem Umrühren 10 bis 30 Minuten auf dem Wasserbade. Es ist durchaus zulässig, und bisweilen sogar ratsam, das Wasser erst dann zuzusetzen, wenn die starke Säure zehn bis fünfzehn Minuten

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 45, 411 (1905).

²⁾ Vgl. Journ. Am. Chem. Soc. 24, 366 (1902).

³⁾ E. Jordis und W. Ludwig (Zeitschr. anorg. Chem. 47, 180 (1905)) warnen davor, zu dem in der Schale befindlichen Trockenrückstand Säure oder selbst Wasser, besonders heisses, plötzlich zuzusetzen, weil dabei durch Aufbrausen Verluste entstehen können. Sie empfehlen, unter dem Schutze eines Uhrglases die Masse mit kaltem Wasser vorsichtig zu durchfeuchten und dann erst Säure hinzuzufügen.

auf die Salzmasse eingewirkt hat. Dann fügt man noch mehr Wasser hinzu und filtriert. Zunächst dekantiert man und lässt nach Möglichkeit alle Kieselsäure auf dem Boden der Schale. Sie ist meistens grobkörnig und wird zweckmässig mit einem Pistill zerdrückt. Enthält das Gestein viel Eisen, so empfiehlt es sich, bevor man die Kieselsäure auf das Filter bringt, sie mit halbverdünnter Salzsäure noch einmal zu erhitzen. Es ist nicht notwendig, das Kieselsäurehäutchen, das im Innern der Schale haften bleibt und das auch zuweilen mit einer Federfahne nicht los zu lösen ist, zu entfernen. Beim zweiten Eindampfen verschwindet es von selbst¹⁾. Man wäscht zweckmässig mit kaltem Wasser, oder mit heisser verdünnter Säure, solange, bis das Verschwinden jeglicher gelblichen Färbung im Niederschlag und im Filterpapier zeigt, dass die grösste Menge des Eisens fortgewaschen ist. Gegen Ende des Waschens benutze man heisses Wasser und sauge schliesslich das Filter trocken.

Das Filtrat wird dann in derselben Schale von neuem zur Trockne gebracht. Gewöhnlich ist es am folgenden Morgen so weit. Durch Verwendung eines Luftbades von 110 bis 120° kann man gewünschtenfalls das Eintrocknen beschleunigen. Wahrscheinlich würde auch eine noch weit höhere Temperatur in der Mehrzahl der Fälle keinen Nachteil bringen, ausser dem, dass in der Kieselsäure unlösliche Verunreinigungen sich anreichern können. Wenn die Schlüsse, die aus den Versuchen 6-9 der oben erwähnten Arbeit²⁾ gezogen werden können, bindend sind, dann übt ein vollständiges Trocknen bei diesem zweiten Eindampfen eine günstige Wirkung auf die Verminderung der Kieselsäure im nächsten Filtrat aus, obwohl so kleine Mengen, wie sie dort beim Arbeiten mit reinem Quarz gefunden wurden, in der Gesteinsanalyse nicht erwartet werden können. Wenn die Zeit nicht drängt und gleichzeitig grosse Genauigkeit angestrebt wird, dann ist es gut, noch ein drittes Mal einzudampfen, denn im zweiten Filtrat pflegen noch 2 bis 4 Milligramm Kieselsäure zu bleiben. Man kann sie zwar nachher beim Aluminium noch fassen, indes nicht ganz vollständig, und daher ist es ratsam schon von vornherein sie so vollständig als möglich abzuscheiden. Die zweite, und unter Umständen eine dritte Filtration

¹⁾ In Fällen, in denen nur einmaliges Abrauchen beabsichtigt ist, kann dieses Häutchen dadurch entfernt werden, dass man mit Ammoniak erwärmt, dessen Hauptmenge vertreibt und durch Eindampfen mit Säure die Kieselsäure wiedergewinnt. F. L. Kortright, *Chemical Engineer* 5, 19 (1906); die dort angeführten Zahlen zeigen, wie bedeutend der Fehler sein kann, der aus der Vernachlässigung dieses Kieselsäureanteils oftmals entsteht.

²⁾ Vgl. *Journ. Am. Chem. Soc.* 24, 366 (1902).

erfordern mit dem, was dazugehört, weniger Zeitaufwand als die erste. Natürlich werden bei ihnen auch kleinere Filter benutzt. Bemerkenswert ist, dass diese Kieselsäureanteile deutlicher gefärbt sind als der erste und selbst dann, wenn das Gestein nur wenig Titan enthält, niemals aus reiner Kieselsäure bestehen.

Bei Mineralien wie die Zeolithe oder bei künstlichen Stoffen, wie die Portlandzemente, die in Salzsäure unmittelbar löslich sind, kann das Eintrocknen sehr beschleunigt werden dadurch, dass man die bedeckte Schale, nachdem auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft ist, auf ein Sandbad oder ein Dreieck stellt, das sich seinerseits auf einer heißen Platte befindet. Die Temperatur darf im Innern der Schale 200° betragen, ja, nach Bertram Blount¹⁾ soll sie sogar nicht niedriger sein. Nach einstündigem Erhitzen auf diese Temperatur wird vermutlich weniger Kieselsäure in das Filtrat gehen, als wenn längere Zeit hindurch auf dem Wasserbade getrocknet wurde, jedoch erkauft man das gewöhnlich mit einer stärkeren Verunreinigung der abfiltrierten Kieselsäure. Da das bei reichlich Titan führenden und bei eisenhaltigen Gesteinen und Mineralien in sehr starkem Masse der Fall ist (vgl. e), S. 93), muss man in der Anwendung hoher Trockentemperaturen vorsichtig zu Werke gehen.

γ) Behandlung von Fluorhaltigen Gesteinen und Mineralien. Dieser Gegenstand ist bei der Erwähnung der Aufschlussmethoden mit Borsäureanhydrid und Soda²⁾ gestreift worden und wird unter Fluor S. 196 ausführlich behandelt werden.

b) Das Glühen der Kieselsäure.

Um alle Feuchtigkeit aus der Kieselsäure zu vertreiben, ist es unbedingt notwendig, sie 20—30 Minuten in bedecktem Tiegel starker Gebläsehitze auszusetzen³⁾.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 21, 1217 (1902).

2) S. a) S. 77 und Fussnote 2, S. 80.

3) Dann ist sie auch nicht mehr hygroskopisch. Man muss wissen, dass bei langem Glühen im Gebläse einige Platintiegel, und nicht nur neue, sondern gerade schon lange im Gebrauch befindliche, eine stetige und merkbare Gewichtsabnahme zeigen. Leidet ein Tiegel an diesem Übelstand, so muss von Zeit zu Zeit die Abnahme festgestellt und in Anrechnung gebracht werden oder aber das Leergewicht des Tiegels wird nicht vor, sondern nach dem Glühen des Niederschlages bestimmt. (Vergl. darüber R. W. Hall, Journ. Am. Chem. Soc. 22, 494, (1900)). Die Hoffnung, dass mit der Einführung elektrischer Glühöfen für derartige Erhitzungen diese Fehlerquelle verschwinden würde, wurde getäuscht. Denn es fand sich bald, dass Tiegel mittlerer Größe bei 1250° , der mit den Öfen der Landesanstalt erreichbaren Höchsttemperatur, in der Stunde annähernd 1 mg an Gewicht einbüßten. Ähnliche Zahlen sind seitdem auch von anderen beobachtet und veröffentlicht worden. Die Verluste scheinen hauptsächlich davon herzuführen, dass

Die Notwendigkeit einer so starken Erhitzung behufs Vertreibung allen Wassers ist von G. Lunge und C. Millberg¹⁾ auf Grund von Versuchen bestritten worden, die sie mit Kieselsäure, gewonnen durch Zersetzung von Fluorsilicium mit Wasser, angestellt haben. Es ist indessen gezeigt worden²⁾, dass das, was sie sagen, wohl für eine so bereitete Kieselsäure gilt, nicht aber für ein Material, wie man es bei der Zersetzung eines Alkalisilikats durch Säure erhält. Dass die nach den zwei verschiedenen Verfahren gewonnenen Kieselsäurepräparate sich verschieden verhalten, hat F. P. Treadwell bestätigt. Er hält aber die Anwendung des Gebläses für unnötig, wenn an Stelle des Bunsenbrenners eine Tecluflamme benutzt wird. Hiermit stimmen meine Erfahrungen nicht überein³⁾.

Wenn auch die oben angegebene Zeitdauer bei Verwendung eines starken Gebläses gewöhnlich ausreicht und für kleine Mengen Kieselsäure, wie man sie meist in Kalksteinen oder in Zementen findet, wesentlich verkürzt werden kann, so muss sie doch andererseits bei genauerem Arbeiten gelegentlich verlängert werden bis Gewichtskonstanz erreicht ist oder ein weiterer Verlust nur noch der Gewichtsabnahme des leeren Tiegels selbst entspricht⁴⁾.

Iridium aus der Platinlegierung herausdestilliert. Einmal verblüffte eine Gewichtszunahme von derselben Grössenordnung, bis sich herausstellte, dass der Platindraht am Boden des Ofens durchgebrannt war. Als an dem kältesten Teile des Ofens hatte sich dann am Tiegel etwas Metall niedergeschlagen, das sich aus den seitlichen Drähten verflüchtigt hatte.

1) Zeitschr. angew. Chem. 1897, 425.

2) W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 372—373 (1902).

3) Es schien mir nicht undenkbar, dass möglicherweise eine Beobachtung, über die E. Jordis und E. H. Kanter in Zeitschr. anorg. Chem. 35, 16 (1903) berichten, hiermit in Zusammenhang stehen könnte. Sie behaupten, dass künstlich bereitete Kieselsäure beim Digerieren mit Salzsäure Chlor aufnimmt und dies in einer chemischen Verbindung festhält, die beim Glühen nur unvollständig zerstört wird. Zur Nachprüfung dieser Behauptung wurde gefällte Kieselsäure mit Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure eingedampft. Die abgeschiedene Kieselsäure wurde mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser nur noch eine ganz schwache Spur Chlor zeigte, und bei mässiger Hitze entwässert. Im Gegensatz zu der grossen Menge Chlor, die Jordis und Kanter angeben, fand sich in dieser Kieselsäure nicht mehr von diesem Element, als Blindversuche mit den verwendeten Reagentien ergaben. Auch Natrium war nicht in wägbaren Mengen vorhanden. Die Prüfung auf Chlor wurde so ausgeführt, dass die Kieselsäure (in Gegenwart von Silbernitrat) in chlorfreier Flusssäure gelöst wurde, und auch in der Weise, dass man sie mit chlorfreiem Natriumkarbonat schmolz, in Wasser löste, mit Salpetersäure ansäuerte und dann Silbernitrat hinzusetzte.

4) Ausführliches siehe bei W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 24, 373 (1902). — Die Wirksamkeit seines Gebläses oder seines Glühofens zu prüfen kann dem Analytiker nicht dringend genug zur Pflicht gemacht werden. In manchen Fällen rühren Unstimmigkeiten zwischen Ergebnissen und Folgerungen verschiedener Beobachter davon

c) Berichtigung des Kieselsäurewertes.

Immer muss die Kieselsäure auf ihre Reinheit geprüft werden, da Verunreinigungen fast nie fehlen. Man dampft zu dem Zweck mit Schwefelsäure und Flussäure ein und glüht je nach der Menge des Rückstandes höchstens eine Minute. Es ist fehlerhaft dann eine zweite Wägung zu unterlassen, auch wenn ein Rückstand unsichtbar ist. Dass er unwägbare war, hat der Verfasser nie beobachtet; und ausserdem fällt der Fehler, der durch eine Gewichtsabnahme des Tiegels selbst entstehen kann, heraus, wenn diese zweite Wägung ausgeführt wird. Bevor man die Flussäure hinzusetzt, befeuchte man die Kieselsäure mit etwas Wasser, wenngleich die so hoch erhitzte nicht so heftig angegriffen wird wie die nicht so behandelte. Bei Gesteinen mit 60 bis 80% Kieselsäuregehalt genügen ein bis zwei Tropfen halbverdünnter Schwefelsäure. Bei kieselsäureärmeren dagegen muss man mehr anwenden, und zwar nicht nur deswegen, um sicher zu gehen, dass alle basischen Fremdbestandteile völlig in Sulfate übergeführt sind, sondern auch um Verluste an Titan durch Entweichen von Titanfluorid zu verhüten. Denn der Prozentgehalt an Titan im Rückstand wächst gern mit der basischen Natur des Gesteins.

Gefällte Kieselsäure kann durch einfaches Eindampfen mit einer hinreichenden Menge Flussäure leicht verflüchtigt werden. Wenn dagegen Quarz anwesend ist, so ist das nicht der Fall; er löst sich nur langsam, und mehrfaches Abrauchen kann notwendig werden.

In demselben Tiegel, in dem diese Reinheitsprobe der Kieselsäure vorgenommen ist, wird später der Niederschlag des Aluminiums usw. geglüht.

d) Genauigkeit der Kieselsäurebestimmung.

Nach den eben beschriebenen Regeln — es sind das der Gebrauch von Platin, wiederholtes Eindampfen und Filtrieren, tüchtiges Glühen im Gebläse und Reinheitsprobe — ausgeführt, ist die Bestimmung der Kieselsäure, die bis dahin ein Schmerzenskind war, jetzt eine der genauesten geworden, die ich kennen gelernt habe. Es ist vorausgesetzt, dass, wie im Folgenden beschrieben, der unvermeidlich zum Aluminium gehende Anteil dort bestimmt wird. Bei sorgfältigem Arbeiten gehören Abweichungen von 0.1% zwischen zwei Analysen der gleichen Art schon zu den Ausnahmen.

her, dass sie verschiedene Glühtemperaturen verwandten. Ein wirklich gutes Gebläse soll einige Zentigramme Orthoklas-Pulver, die sich auf dem Boden eines Platintiegels von etwa 15 ccm Inhalt befinden, leicht zum Schmelzen bringen. Das entspricht etwa einer Temperatur von 1200°.

e) Zusammensetzung des Rückstandes.

Die qualitative Zusammensetzung des Rückstandes wechselt bei verschiedenen Gesteinen weniger als seine Menge. Er pflegt ständig Aluminium, Eisen, Titansäure und Phosphorsäure zu enthalten. Sind in dem Gestein die letzten drei, besonders die letzten zwei Bestandteile nur in kleinen Mengen vorhanden, dann ist er meist klein, gelegentlich geringer als 1 mg an Gewicht. Gewöhnlich viel grösser ist er und kann dann bis zwei, sogar drei Prozent ausmachen, bei Gesteinen mit sehr viel Titan und Phosphor. Es ist aber ein grober Fehler anzunehmen, wie einige Chemiker noch zu tun scheinen, das gesamte oder doch fast alles Titan befinde sich bei der Kieselsäure. Höchstens ein Drittel der Gesamtmenge kann dort sein.

Nimmt bei der Reinigung der Kieselsäure, gegen Ende des Eindampfens, wenn nach Verflüchtigung der Flussäure die Sulfate sich in fester Form abzuschcheiden beginnen, der Rückstand ein eigentümlich milchiges oder emailartiges Aussehen an, so kann daraus auf viel Titan und Phosphor geschlossen werden, obwohl möglicherweise die Erscheinung auf der Gegenwart von Zirkon neben den genannten Elementen beruht. Sie ist zwar nur bei einer einzigen Gesteinsserie¹⁾ beobachtet worden, war aber so ungewöhnlich und auffallend, dass ich sie der Erwähnung für wert hielt.

Man könnte annehmen, dass bei Gesteinen, die Barium neben Schwefel oder Sulfaten enthalten, sich dies Element seiner Hauptmenge nach in diesem Rückstand finden müsste. Dem ist nach meinen Erfahrungen nicht so. Nur wenn der Gehalt an SO_3 denjenigen an BaO beträchtlich überwiegt, pflegt von dem letzten etwas im Rückstand aufzutreten, in der grössten Mehrzahl der Fälle jedoch ist es überhaupt nicht darin enthalten. Es rührt dies her von der merklichen Löslichkeit des Bariumsulfats in heisser Salzsäure und ausserdem von dem Umstand, dass das Barium sich nur in so untergeordnetem Maasse an der Zusammensetzung der meisten Gesteine beteiligt. Sollte sich im Rückstand doch eine kleine Menge finden, dann ist es nicht nötig, sie an dieser Stelle herauszuarbeiten und zu bestimmen. Bequemer findet man es später bei dem Kieselsäureanteil, der in den Niederschlag des Aluminiums usw. geht.

Ganz selten wird Calcium in dem Rückstand beobachtet, wenn von vornherein die Zersetzung des Gesteins eine vollständige war. Häufig habe ich gefunden, dass der Rückstand, nachdem er in Lösung gebracht ist, mit Ammoniak in Gegenwart von Ammonsalz quantitativ

1) Vgl. die Fussnote 2 auf S. 106.

wieder ausgefällt wird. Bei der Analyse von Tonen fand W. R. Bloor¹⁾ stets Calcium, Magnesium und Alkalien in diesem Rückstande zu Beträgen, die mit Rücksicht auf die kleinen Prozentmengen dieser Elemente in Tonen überraschend gross waren. Inzwischen habe ich diesen Gegenstand hinsichtlich des Calciums und Magnesiums genau nachgeprüft und von jenem nichts und von diesem, wenn es überhaupt vorhanden war, nur 0.2—0.3 mg gefunden.

f) Platin in den Filtraten.

Die Filtrate der Kieselsäureabscheidung enthalten immer bemerkenswerte Mengen Platin. Dies kommt weniger während der Schmelze hinein, wenn nicht Salpeter zugesetzt wurde, als vielmehr durch die Einwirkung von Natrium-Manganat, -Vanadat und zuweilen -Chromat auf die Salzsäure; ferner bei Anwesenheit von viel Eisen in nicht geringem Maasse durch Reduktion des Ferrichlorids durch das Platin der Schale. Diese Reaktion ist bis vor kurzem wenig beachtet worden, findet sich jedoch bei Gmelin-Kraut²⁾ erwähnt und kann durch Eindampfen von Ferrichlorid in einer Platinschale leicht gezeigt werden. Das Platin vor der Fällung des Aluminiums und Eisens zu entfernen, ist nicht notwendig. (Vergl. jedoch die Fussnote 1 auf S. 107). Man würde dabei kostbare Zeit verlieren, weil man alles Eisen nachher wieder oxydieren und den Überschuss des Oxydationsmittels durch Kochen beseitigen oder zerstören müsste. Das Eisen ist während der Schmelze schon völlig oxydiert und bedarf in dieser Hinsicht keiner Nachhilfe. Nichtsdestoweniger ist, wenn die Zeit nicht knapp ist, doch zu empfehlen, mit Schwefelwasserstoff das Platin wegzunehmen. In der folgenden Beschreibung jedoch wird angenommen, dass es an dieser Stelle nicht entfernt wird.

7. Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe.

Irgend bemerkenswerten Mengen derjenigen Metalle, die mit Schwefelwasserstoff gefällt werden können, begegnet man in den meisten Gesteinen so selten, dass ihre Abhandlung hier unnötig ist. Für den Fall, dass man sie hier doch einmal niederschlagen muss, ist es gut zu wissen, dass dabei leicht etwas Titan mitausfallen kann. Es ist in solchem Falle auch anzuraten, das Unlöslichmachen der Kieselsäure zur Vermeidung von Platin in Porzellangefässen vorzunehmen, besser noch aber, diese Stoffe in einer besonderen, mit Flussäure und Schwefel-

1) Journ. Am. Chem. Soc. 29, 1603 (1907).

2) Handb. der anorg. Chem. 6. Aufl. 3, 359 (1875).

säure aufgeschlossenen Probe zu bestimmen. Es mag an dieser Stelle noch einmal davor gewarnt werden, bei der Vorbereitung der Probe Kupfer- oder Messingsiebe zu verwenden, wenn Kupfer oder Kupfer und Zink bestimmt werden sollen.

8. Aluminium. — Gesamteisen.

A. Indirekte Aluminiumbestimmung. (Titan.)

a) Vorbemerkungen.

Die Schwierigkeiten, den im nun folgenden Abschnitt der Analyse zu verarbeitenden vierteiligen Niederschlag zweckmässig herzustellen und weiter zu behandeln, sind sehr grosse. Es wird durchaus nicht verkannt, dass man gegen einzelne Teile der im Laboratorium der Landesanstalt üblichen Arbeitsweise Einwände erheben kann, indessen gilt das auch von allen anderen bekannten Verfahren, einschliesslich des von Dittrich bevorzugten. In den richtigen Händen, wird angenommen, führt die Methode der Landesanstalt, die sich in ihren Grundzügen an alte und wohlbekanntere Verfahren anschliesst, besser zum Ziele, als irgend eine andere.

Im Laboratorium der Landesanstalt ist es üblich, das Aluminium als Rest zu bestimmen, indem man von dem mit Ammoniak oder essigsauerm Salz gefällten Niederschlag die Summe der einzeln bestimmten anderen Oxyde abzieht, die er ausserdem enthält. Von ihnen werden nur Ferrieisen, Titansäure und die Spur Kieselsäureverunreinigung in dieser Probe bestimmt (vgl. auch die Fussnote 1. S. 107), während Phosphor, Vanadin, Chrom, Zirkon seltene Erden und zuweilen Mangan in anderen Gesteinsproben aufgesucht werden. Dabei fallen auf das Aluminium sämtliche Fehler der Einzelbestimmungen; sie können sich indessen ausgleichen und der wahrscheinliche Fehler ist unter allen Umständen kleiner, als wenn das Aluminium selbst gewogen würde. Denn es macht erstens grosse Schwierigkeiten es von allen Beimengungen zu befreien, zweitens aber würde die einzelne Analyse dann unverhältnismässig viel Zeit in Anspruch nehmen.

b) Fällung von Aluminium, Eisen usw. ohne Mangan.

α) Fällung mit Ammoniak. Gewöhnlich genügen zwei Fällungen mit Ammoniak in Siedehitze vollständig, um Eisen, Aluminium¹⁾,

1) Man darf nicht vergessen, dass in Gegenwart von Fluor das Aluminium durch Ammoniak nur sehr unvollständig ausgefällt wird. Siehe auch F. P. Veitch, Journ. Am. Chem. Soc. 22, 246 (1900) und F. W. Hinrichsen, Ber. Deutsch. chem. Ges. 40, 1497 (1907), Zeitschr. anorg. Chem. 58, 83 (1908).

Phosphor, Vanadin, Chrom, Titan und Zirkon von Nickel, Mangan, den alkalischen Erden und Magnesium zu trennen, vorausgesetzt, dass genügend viel Ammoniumsalz zugegen ist. Dies ist besonders für Magnesium von Wichtigkeit, und wenn ältere und zuweilen auch neuere Analysen höchst unwahrscheinliche Aluminiumwerte zeigen, so liegt hier unzweifelhaft die Ursache, zumal da man sich früher oft mit einfacher Fällung begnügte. Das nötige Chlorammonium stellt man besser aus wässriger Lösung von reinem Ammoniak und Salzsäure selbst her, anstatt das feste, selten reine Salz zu verwenden. Der Analytiker sollte sich davon überzeugen, wieviel Ammonsalz nötig ist, um die in dem gerade vorliegenden Gestein im höchsten Falle möglicherweise vorhandene Magnesiummenge bei Gegenwart von Ammoniak in Lösung zu halten. Bei Magnesium haltigen Gesteinen ist allgemein eine dritte Fällung erforderlich, und zuweilen findet sich danach eine kleine Menge Calcium im Filtrat.

Die Fällung wird in einer Flüssigkeitsmenge von 300—400 ccm bei Siedetemperatur vorgenommen; wenn möglich in einer Platinschale, sonst aber in einem Jenaer- oder Nonsol-Borosilikat-Becherglas. Das Ammoniak muss nach Möglichkeit frei von Karbonat sein, darf keine nicht flüchtigen Bestandteile enthalten und nicht in irgend grösserem Überschuss verwandt werden. Einen solchen durch Kochen vollständig zu entfernen, ist unnötig, wie Genth und Penfield gezeigt haben, da scheinbar nicht das freie Ammoniak, sondern das Auswaschen mit reinem Wasser kleine Mengen Aluminium in das Filtrat führt. S. L. Penfield und D. N. Harper¹⁾ empfehlen verdünntes wässriges Ammoniumnitrat (im Liter 20 ccm Salpetersäure mit Ammoniak neutralisiert) als Waschflüssigkeit. Um das Auswaschen abzukürzen, lösen sie, weil dann das Chlorid nicht erst entfernt zu werden braucht, den ersten Niederschlag schon in Salpetersäure anstatt in Salzsäure. Beides sind ausgezeichnete Vorschläge²⁾.

Aus dem unter e) S. 103 erwähnten Grunde kann, wie Dittrich³⁾

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 32, 112 (1886).

²⁾ Es kann dagegen nur ein einziges, und zwar ein praktisches Bedenken geltend gemacht werden. Es ist nicht angängig, in einer Platinschale Filtrate zu verdampfen, die Chloride neben Nitraten enthalten, noch weniger, ein Gemisch der Ammoniumsalze beider Säuren in Platinefassen zu verjagen. Bei Gegenwart von viel Eisen ist die endgültige Fällung aus salpetersäurehaltiger Lösung ein entschiedener Vorteil, das gilt weniger für völlig oder fast eisenfreies Aluminium. Obwohl das vielfach behauptet und auch allgemein geglaubt wird, sind keine Verluste an Aluminiumchlorid zu befürchten, wenn der Niederschlag gegläht wird, noch bevor alles Chlorammonium entfernt ist.

³⁾ Anl. zur Gesteinsanalyse 1905, S. 10, 11, 14; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 1840 (1904).

empfiehlt, die endgültige Fällung in Gegenwart von zu Brei zerkochem Filterpapier vorgenommen werden.

Wenn nur wenig oder gar kein Mangan, auch wenn kein Eisen zugegen ist, verdient die Ammoniakmethode vor der im folgenden Abschnitt beschriebenen Acetatfällung bei weitem den Vorzug. Gelegentlich aber kann auch gerade bei ganz kleinen Mengen Mangan die Scheidung unvollständig bleiben. Die Unsicherheit dieser Trennung hat mich veranlasst, wenn Mangan anwesend ist, und das ist es meist, bei der ersten Fällung stets die Acetatmethode anzuwenden, obwohl dann zuweilen das Aluminium weniger vollständig gefällt wird, als mit Ammoniak und ungeachtet einiger anderer Nachteile. Es neigt z. B. der Niederschlag dazu, beim Auswaschen durch das Filter zu gehen¹⁾.

Die einfachste Erklärung für das hartnäckige Zurückbleiben kleiner Mengen Mangan in den mit Ammoniak oder Acetaten erzeugten Niederschlägen auch bei mehrfacher Fällung scheint die zu sein, dass ein Teil des Mangans zur Mn_2O_3 -Stufe oxydiert wird, in der er bei der Wiederauflösung bleibt und in der er dann auch wieder gefällt wird.

β) Die Acetatmethode. Obwohl die meisten Autoren bei diesem Verfahren die Anwendung von essigsauerm Natrium vorschreiben, oder vorziehen, ausser wenn die Anwesenheit eines fixen Alkalis Umständlichkeiten im Gefolge hat, so ist doch kein triftiger Grund einzusehen, warum essigsaueres Ammoniak nicht dieselben Dienste leisten könnte, da es doch obendrein den Vorzug hat, sich im Notfall leicht entfernen zu lassen. Ebenso ist vermutlich kein vernünftiger Grund vorhanden, weshalb zur Neutralisation der salzsauren Lösung vor dem Zusatz des Acetats unbedingt die Karbonate verwendet werden müssen anstatt der entsprechenden Hydroxyde. Als einziger kann gelten, dass sie früher, als die Methoden aufgefunden wurden, leichter einigermaßen aluminium- und kieselsäurefrei zu erhalten waren und jetzt noch zu erhalten sind, als jene. Man muss wissen, dass bei Vorhandensein von wenig Eisen und viel Aluminium die Trennungen weniger vollständig gelingen, als wenn das Verhältnis umgekehrt ist. In Gesteinen herrscht Aluminium gewöhnlich vor, oft so stark, dass keine

¹⁾ Es darf nicht vergessen werden, dass bei Anwendung der Acetatmethode einige der seltenen Erden vollständig in das Filtrat übergehen. Erscheint dann, wenn die vereinigten Filtrate ammoniakalisch gemacht werden, ein unerwarteter Niederschlag, so muss er sorgfältig auf seine Bestandteile hin untersucht werden. Bei der Analyse eines Piedmontits von Maryland trennten sich quantitativ über 2% seltener Erden, Cer und nicht näher untersuchte andere Erden, auf diese Weise von Eisen und Aluminium.

von den Abänderungen der Acetatfällung, die das Vorhandensein beträchtlicher Mengen freier Essigsäure bedingen, verwendbar ist, weil sich Aluminiumhydroxyd in dieser Säure löst, auch wenn sie sehr verdünnt ist.

Die kalte, nicht zu saure und nicht mehr als 100 ccm betragende Lösung wird in einem Jenaer- oder Nonsol-Glas zunächst durch tropfenweisen Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Natriumkarbonat neutralisiert. Sobald die Flüssigkeit dunkler wird, verlangsamt man die Zusätze und rührt zwischen der Zugabe der einzelnen Tropfen längere Zeit um. Wenn nun der nach jedem Tropfen entstehende Niederschlag sich nur noch ganz langsam löst, setzt man erst nach dem völligen Klarwerden der Lösung einen weiteren Tropfen hinzu. Es ist das nicht schwer zu erkennen, selbst wenn die Lösung sehr dunkel gefärbt ist. Die Tiefe des Farbtons hängt vom Eisengehalt und von der Verdünnung ab. Daher ist die Gefahr, den Endpunkt zu übersehen, grösser bei kleinen Eisenmengen als bei grossen. Wenn trotz starken Rührens nach Zusatz eines Tropfens die Trübung sich eher zu vermehren als zu vermindern scheint, setzt man einen oder nötigenfalls zwei Tropfen Säure hinzu. Klärt sich darauf die Flüssigkeit nicht, dann ist es am besten leicht anzusäuern und von neuem zu neutralisieren.

Jetzt gibt man zwei bis drei Gramm essigsäures Natrium, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt mit kochendem Wasser bis auf 400 ccm. Dann wird zum Sieden erhitzt und ein paar Minuten gekocht. Sofort nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird filtriert. Im allgemeinen ist es besser, hier die Pumpe nicht anzuwenden und ein Filter zu benutzen, das den Niederschlag bequem fasst. Das Auswaschen geschieht mit heissem Wasser, dem ein wenig Natriumacetat zugesetzt wurde, weil sonst unvermeidlich die Flüssigkeit trüb abläuft.

Hat man dann den Niederschlag mit der Saugpumpe trocken gesogen, so löst man ihn wieder mit Salzsäure, fällt ihn wie in **a**) mit Ammoniak, wäscht ihn und trocknet ihn durch Absaugen. Man behandelt ihn weiter nach **e**) (S. 103), nachdem man, wie in **d**) (S. 101) beschrieben, die möglicherweise in die Filtrate gegangenen Anteile Aluminium und Eisen wiedergewonnen hat¹⁾.

¹⁾ Mittaschs Arbeitsweise bei der Acetatfällung zur Trennung von Eisen und Mangan. — A. Mittasch, Zeitschr. anal. Chem. 42, 492 (1903), hat die Bedingungen untersucht, unter denen kleine und grosse Mengen Mangan bei einmaliger Fällung von Eisen vollständig getrennt werden können. Er arbeitet mit Ammoniumacetat

c) Fällung des Eisens, Aluminiums usw. zusammen mit Mangan.

α) Mit Ammoniak und Ammoniumpersulfat. Die Methode bezweckt, die Arbeitsweise durch Mitfällen des Mangans zu vereinfachen. Sie lässt jedoch im Stich, wenn das Gestein einigermaßen merkliche Mengen Barium oder Strontium enthält oder sehr calciumreich ist. Denn von den ersten beiden ist es sicher, dass sie dann teilweise als Sulfate mit ausfallen, und beim Calcium ist es immerhin möglich. Es ist wahrscheinlich, dass Calcium bei fast allen Silikatgesteinen bei doppelter Fällung vollständig in Lösung gehalten werden kann. Bei Kalkgesteinen ist das nicht so ganz sicher, ein Punkt, der noch nicht näher untersucht ist. Wenn weder Strontium noch Calcium in solchen Mengen vorhanden sind, dass sie im Niederschlag zurückgehalten werden könnten, so steht der Anwendung der Methode nichts

und gibt die folgende Arbeitsvorschrift. Man darf indes nicht vergessen, dass die Methode für Aluminium haltige Stoffe nicht verwendbar ist.

Die nicht viel freie Salzsäure enthaltende, am besten kalte Lösung, deren Volum nicht mehr als 100 ccm betrage, wird in einem Becherglas mit konzentrierter Ammoniumkarbonatlösung (200 g im Liter, etwa zweifach molar) neutralisiert. Wenn dabei der entstehende Niederschlag beginnt, sich nur langsam zu lösen, verwendet man eine schwächere Lösung, etwa einzehntel molar, zur weiteren Neutralisation bis trotz Rührens der Niederschlag im Laufe einiger Minuten nicht verschwindet. Dann fügt man je nach der Menge dieses Niederschlages doppelt normale Essigsäure hinzu und zwar 3—5 ccm, wenn das Handelspräparat, das annähernd dem sauren Salz $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ entspricht und 10 ccm, wenn das normale Salz verwendet wurde. Dies kann man durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniak herstellen. Man verdünnt die Lösung auf etwa 400 ccm und erhitzt bis nahe zum Sieden. Unbekümmert um einen möglicherweise entstehenden Niederschlag setzt man 20 ccm der halbmolaren Lösung des sauren oder 5 ccm Essigsäure und 10 ccm einer molaren Lösung des normalen Acetats zu und kocht noch etwa eine Minute. Die Fällung ist zwar schon bei 60° vollständig, indessen filtriert sich der Niederschlag besser, wenn aufgeköcht wurde. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, beginnt man mit dem Filtrieren. Als Waschflüssigkeit dient zuerst heisses Wasser, dem man dann später etwas Acetat und ein wenig Essigsäure zusetzt. Im Glase haften bleibende Teilchen löst man in Salzsäure und fällt sie mit Ammoniak zurück. Gibt man sie dann auf das Filter zu dem Hauptteil, so muss dieser vorher vollständig ausgewaschen sein, weil sonst noch darin vorhandenes Mangan durch das Ammoniak gefällt werden könnte.

Die Abtrennung des Eisens als basisches Acetat von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt nach Brunck-Funk. — Die im Folgenden beschriebene von Brunck (Chem. Ztg. 28, 514 [1904]) herrührende und von Funk (Zeitschr. anal. Chem. 45, 181 [1906]) weiter ausgebaut Methode soll bei einmaliger Fällung vollständige Trennung gestatten. Ihre Anwendbarkeit auf Aluminium haltige Stoffe ist noch nicht erprobt, und dass sie bei Phosphor und Titan haltigen Gesteinen benutzt werden kann ist sehr unwahrscheinlich.

Von anderen Spielarten der Natriumacetatmethode unterscheidet sie sich darin, dass das immerhin nicht sehr sichere Neutralisieren umgangen wird durch Wegdampfen

entgegen, denn das Barium kann, wie in f) β) S. 106 beschrieben ist, wiedergewonnen werden. Im Laboratorium der Landesanstalt ist die Methode zu wenig erprobt worden, als dass sie unbedingt empfohlen werden könnte. In dem eben begrenzten Anwendungsbereich benutzt, wird sie wie folgt ausgeführt:

Das in einer Platinschale befindliche und etwa 100—200 ccm betragende Kieselsäurefiltrat wird mit soviel Salzsäure versetzt, dass, nachdem es mit Ammoniak alkalisch gemacht ist, alles Mangan in Lösung bleibt. Vgl. b) α) S. 95. Man erwärmt und fügt etwa 1 g Ammoniumpersulfat¹⁾ hinzu, das von allen schädlichen Verunreinigungen frei ist. Sobald die Flüssigkeit zu sieden beginnt, setzt man vorsichtig Ammoniak hinzu, bis durch den Geruch ein deutlicher Überschuss erkennbar wird und unterhält das Kochen einige Minuten. Man gibt dem Niederschlag Zeit sich abzusetzen, filtriert ihn rasch, wäscht drei- bis viermal mit heissem Wasser aus und saugt ihn an der

der überschüssigen Säure und zwar unter Zusatz von Chlorkalium. Dieses verhindert durch die Bildung eines Doppelsalzes von Kaliumeisenchlorid, dass sich während des Eindampfens basische Salze ausscheiden. So wie sie von Funk für säurelösliche Stoffe angewendet wird, ist die Arbeitsweise wie folgt: Die in einer grossen Schale befindliche Chloridlösung versetzt man mit Chlorkalium (etwa 0.35 g auf 0.1 g Eisen). Dann verdampft man, ohne jedoch alle freie Säure zu vertreiben, bis annähernd zur Trockne. Der Rückstand wird oberflächlich zerstoßen und auf dem Wasserbade 5—10 Minuten weitergetrocknet. Dann nimmt man ihn mit 10—20 ccm Wasser auf, in dem er sich klar lösen soll. Es ist notwendig, dass beim Verdampfen eine kleine Menge freier Säure im Rückstand verbleibt, damit nachher aus dem Acetat Essigsäure in Freiheit gesetzt werden kann. Nun gibt man das Aderthalb- bis Zweifache der theoretisch erforderlichen Menge Natriumacetat (3 Moleküle $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf ein Atom Eisen) in wässriger Lösung hinzu, die, wenn sie alkalisch reagiert, mit einigen Tropfen Essigsäure schwach angesäuert wird. Nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser (bei 0.2 g Eisen auf 400—500 ccm) wird die Lösung unter Umrühren allmählich bis zur Ausscheidung des Niederschlages (bei 60—70°) erhitzt. Man lässt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser aus.

¹⁾ Das käufliche Salz muss gereinigt werden. Jannasch (Leitfaden der Gewichts-analyse 2. Auflage 1904 S. 179) gibt dafür folgende Vorschrift: Zu einer gesättigten, nicht über 95° warmen Lösung setzt man Ammoniak, bis sie schwach danach riecht. (Man muss nach und nach mehr Ammoniak zusetzen, weil der allmähliche Zerfall des Persulfats freie Schwefelsäure entstehen lässt. — W. F. H.). Hat sich der Niederschlag von Aluminium usw. abgesetzt, filtriert man so rasch als möglich im Porzellantrichter über Asbest. Die konzentrierte Lösung greift Papier und Glas merklich an. Das klare, bis auf etwa 30° abgekühlte Filtrat giesst man in das doppelte Volumen Alkohol ein und kühlt von aussen mit Eis weiter. Nach einer halben Stunde wird das Kristallmehl des Persulfats auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Alkohol muss sorgfältig entfernt werden. Eine auf diese Weise von mir (W. F. H.) gereinigte Handelsware enthielt dann keine störenden Verunreinigungen mehr, war aber nicht alkalifrei.

Strahlpumpe trocken. Es ist bisher nicht untersucht, ob so verdünnte Persulfatlösungen Glas irgendwie merkbar angreifen; wie es scheint tun sie es nicht, wenigstens soweit meine geringe Erfahrung reicht. Man löst den Niederschlag dann in wenig Salzsäure, der ein paar Tropfen schwefliger Säure zugesetzt sind, gibt fein zerkochtes Filtrierpapier hinzu und fällt genau wie das erste Mal. Dann wäscht man drei- bis viermal mit heissem Wasser aus, das einige Tropfen Ammoniak enthält, verascht ohne den Niederschlag vom Filter abzusondern, glüht und wägt die Oxyde Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , TiO_2 und P_2O_5 . Alles im Gestein vorhandene Chrom soll sich, vom Persulfat völlig oxydiert, in den Filtraten finden; man erhält es bei der Spur Aluminium, die in das Filtrat gegangen ist, wieder (vgl. d), γ , S. 102) und gibt es zweckmässig zu dem Hauptniederschlag. Der Versuch, das Chrom im Filtrat kolorimetrisch zu bestimmen, ist nicht anzuraten.

β) Mit Ammoniak und Ammoniumsulfid. Obgleich diese alte Fällungsmethode in besonderen Fällen gelegentlich angewendet werden kann, ist sie doch im allgemeinen bei Silikatgesteinen nicht recht brauchbar. Sie wird daher in diesem Zusammenhange nicht beschrieben.

d) Wiedergewinnung von Aluminium und Eisen aus den Filtraten.

α) Nach vorangegangener Ammoniakfällung. Die Filtrate werden am besten in Platingefässen auf ein kleines Volumen eingengt. Sind Ammoniumsalze in grosser Menge vorhanden, so dampft man die Filtrate zweckmässig getrennt ein. Das zweite bringt man völlig zur Trockne. Seinen fast nur aus Ammonsalz bestehenden Eindampfrückstand erhitzt man zur Vertreibung der Salze. Den kleinen nicht flüchtigen Rest nimmt man mit Salzsäure auf und gibt ihn, gleichgültig, ob er sich völlig löst oder nicht, zu dem anderen, auf ein kleines Volumen eingedampften Filtrat. Dies dampft man nach Zusatz von soviel Ammoniak, dass es wieder alkalisch wird, weiter ein. Es flockt sich dann die kleine Menge Tonerde, meist auch Eisenoxyd, die sich regelmässig hier vorfindet, aus. Man sammelt sie auf einem kleinen Filter. Die ablaufende Lösung fängt man in einem Kolben von 150—200 ccm Inhalt auf, wenn Mangan bestimmt werden soll, sonst in einer für die Calciumfällung hinreichend geräumigen Platinschale. Den geringen Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser aus, verascht ihn und gibt ihn zur Hauptmenge.

β) Nach einer Acetatfällung. Um es von der überschüssigen Essigsäure zu befreien, verdampft man das erste Filtrat

völlig oder fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit der eben zur Lösung notwendigen Menge heissen Wassers aufgenommen und noch eine Weile auf das Dampfbad zurückgestellt. Der Niederschlag, der gewöhnlich bedeutend grösser ist als der in α) erhaltene, wird auf ein kleines Filter (7 cm) gebracht und das Filtrat in einem 150—200 ccm fassenden Kolben aufgefangen. Das zweite, ammoniakalische Filtrat, das inzwischen unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak gegen Ende des Eindampfens gesondert auf ein kleines Volumen gebracht ist, dient als erste Waschflüssigkeit für die Schale und den Niederschlag des anderen Filtrats. Schalen und Niederschlag wäscht man zuletzt mit heissem Wasser. Das ammoniakalische Filtrat enthält genug Ammonsalze, um eine Fällung des Magnesiums bei der Vereinigung beider zu verhüten.

Hat sich Mangansuperoxyd an der Schale abgesetzt, so löst man es mit Salzsäure und ein bis zwei Tropfen schwefliger Säure auf, gibt diese Lösung heiss durchs Filter und fängt das Filtrat in einem kleinen Becherglase auf. Dann wird mit Ammoniak zurückgefällt. Den Niederschlag sammelt man auf demselben Filter und die abfliessende Lösung in demselben Kolben, die das Hauptfiltrat aufnahm. Bei Anwesenheit von viel Mangan kann natürlich eine zweite Fällung des geringen Niederschlages mit Ammoniak notwendig werden. Man hat in solchen Fällen keine Schwierigkeit alles Mangan in das Filtrat zu bringen.

γ) Nach einer Fällung mit Ammoniak und Ammoniumsulfat. Die Filtrate werden wie in α) verdampft. Das zweite wird völlig eingetrocknet und durch Glühen von den Ammonsalzen befreit. Der Rückstand wird mit wenig Salzsäure behandelt und zum ersten Filtrat gegeben. Wenn eine schwach gelbliche Färbung die Anwesenheit von Chrom erkennen lässt, fügt man ein paar Tropfen schwefliger Säure hinzu. Dann werden durch einen schwachen Überschuss von Ammoniak, Aluminium, Chrom und die Spur Eisen ausgefällt, die sich auf dem Dampfbad völlig zusammenflocken. Man filtriert durch ein kleines Filter (7 cm) und wäscht mit heissem Wasser. Soll auf Nickel oder Zink geprüft werden, so fängt man das Filtrat wie in α) und β) auf, sonst aber zur Weiterbehandlung nach 10. S. 120 in einer geräumigen Platinschale.

Der Niederschlag wird in Salzsäure wieder gelöst, in kleiner Flüssigkeitsmenge mit Ammoniak zurückgefällt und schliesslich mit dem in ϵ) S. 99 gewonnenen vereinigt.

e) Verglühen der Oxyde des Eisens, Aluminiums usw.

Die vereinigten nach a), b) oder c) und d) erhaltenen Niederschläge werden ohne vorheriges Trocknen in demselben Platintiegel verbrannt, der den bei der Reinheitsprobe der Kieselsäure (6. B, c), S. 92) hinterbliebenen Rückstand enthält. Nur wenn beträchtliche Mengen Eisen vorhanden sind, wird der Niederschlag getrocknet, nach Möglichkeit vom Papier getrennt und dies wird dann für sich verascht, damit nicht Eisenoxyd teilweise reduziert werden kann. Das ist besonders nötig, wenn die Niederschläge ohne Filterpapier-Brei hergestellt wurden. In solchen Fällen ergeben sie beim Verglühen einzelne Klumpen, und etwa entstandenes Magneteisen kann dann weder durch Glühen noch Behandeln mit Salpetersäure vollständig wieder oxydiert werden. (Vgl. 5. B, S. 66.) Sie lassen sich dann auch schwer weiter behandeln. Ein Niederschlag dagegen, der nach Dittrich unter Zusatz von breiigem Filterpapier gefällt wurde, liefert beim Glühen ein feines Pulver. Bei dieser feinen Zerteilung ist die Oxydation von etwa reduziertem Eisen leicht, und ausserdem wird die Zeitdauer der späteren Wiederauflösung in sehr erfreulichem Maasse abgekürzt.

In den Mengen, mit denen man es gewöhnlich zu tun hat, kann Aluminiumhydroxyd durch die volle Bunsenflamme nicht völlig entwässert werden. Es gebraucht 5—10 Minuten Gebläseschitze. Bei Gegenwart grosser Mengen Eisen muss dieses so geschehen, dass die Luft freien Zutritt zum Tiegelinnern hat. (S. 84.)

Beim Glühen derartiger Niederschläge, die einer längeren Erhitzungsdauer nicht bedürfen, ist ein elektrischer Ofen ausserordentlich vorteilhaft, weil er keine reduzierende Atmosphäre schafft. Voraussetzung ist, dass seine Temperatur nicht so hoch ist, dass durch die Hitze allein schon Ferrioxyd zu Magneteisen reduziert wird.

Das Leergewicht des Tiegels, das sich seit dem Glühen der Kieselsäure verändert haben kann, erhält man, wenn der Inhalt nach der im folgenden Abschnitt gegebenen Vorschrift behandelt ist.

f) Wiedergewinnung der Kieselsäure und unter Umständen des Bariums aus dem Aluminiumniederschlage.

a) Kieselsäure. Der gewogene Niederschlag wird so vollständig wie möglich in einen anderen Tiegel von etwa 30 ccm Inhalt übergeführt. Der kleine haftenbleibende Rest, hauptsächlich aus dem ursprünglichen Kieselsäureniederschlag herstammend, wird mit einigen Körnchen Natrium- oder Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Dies nimmt nur wenige Minuten in Anspruch und darf nicht über die eben not-

wendige Zeitdauer ausgedehnt werden. Es ist nämlich dann unmöglich, nach dem Reinigen und Ausglühen des Tiegels sein wahres Gewicht zu ermitteln, das er nach dem Glühen des Aluminiumniederschlags besass¹⁾. Die geschmolzene Masse giesst man zur Hauptmenge des Niederschlages in den anderen Tiegel und schmilzt nach Zusatz von mehr Pyrosulfat²⁾ (bis 7 gr im ganzen) von neuem solange, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man kann dies, auch falls die Flüssigkeit dunkelrot und undurchsichtig ist, bei Verwendung des Kaliumsalzes immer leicht erkennen, wenn man den Tiegel vom

1) Es sei daran erinnert (vgl. S. 90, Fussnote 3), dass langdauerndes Erhitzen der Kieselsäure im Gebläse oder Glühofen das Gewicht des Tiegels merklich vermindert haben kann; daher ist es notwendig, an dieser Stelle sein Leergewicht genau festzustellen.

2) Von vielen wird gegen die Verwendung eines Alkalibisulfats zum Aufschliessen dieses Niederschlages eingewendet, es erfordere so viel Sorgfalt, das Schäumen und Überkochen des Salzes bei der Schmelze zu verhindern; dies zwingt zu sehr vorsichtigem Erhitzen und mithin zu Zeitverlust. Der Einwand ist berechtigt, wenn das Bisulfat verwendet wird, jedoch hinfällig, wenn man dies zuvor in das Pyrosulfat verwandelt. Dieses liegt nämlich stets vor, wenn beim Schmelzen das Schäumen des Salzes aufgehört hat. Man braucht also nur eine grössere Menge Bisulfat in einer geräumigen Platinschale solange zu schmelzen, bis das Spritzen aufhört und weisse Dämpfe zu entweichen beginnen. Giesst man das Salz dann in andere Schalen, so kühlt es in dünner Schicht ab und kann dann bequem zerkleinert und für den Gebrauchsfall fertig in Flaschen gefüllt werden. Mit so vorbereitetem Salz verläuft die Schmelze stets ruhig und die Einwirkung auf das Aluminiumoxyd usw. geht heftiger und schneller vonstatten als bei Verwendung des gewöhnlichen Bisulfats. Ist im Handel ein reines Salz nicht zugänglich, so braucht man nur das normale Salz mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure zu erhitzen, bis die Hauptmenge des Wassers aus der Säure verjagt und die Umwandlung in Pyrosulfat vollendet ist.

Neuerdings ist J. Lawrence Smiths Rat, (Am. Journ. Sci. [2] 40, 248 [1865]) statt des Kaliumsalzes das Natriumsalz zu verwenden, mit Vorteil befolgt worden. Das Salz wirkt schneller ein und bildet mit dem Aluminium eine leichter lösliche Verbindung, hat jedoch den kleinen Nachteil, dass das Fortschreiten der Aufschliessung nicht so bequem verfolgbar ist, weil das Natriumsalz eine grössere Neigung hat sich mit einer Kruste zu überziehen.

Weiter wird eingewendet, dass das Pyrosulfat den Tiegel angreift und dass dann aufgelöstes Platin wieder entfernt werden muss. Dies zu umgehen und um gleichzeitig einen leichteren Aufschluss der Oxyde zu erreichen, schmilzt E. Deussen, Zeitschr. anorg. Chem. 44, 423—426 (1905), die fein gepulverten Oxyde mit saurem Kaliumfluorid (etwa 1 g). Über kleiner Flamme schmilzt die Masse zunächst, um dann fest zu werden. Man löst und vertreibt durch Abdampfen mit Schwefelsäure die Hauptmenge des Fluors, reduziert mit Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure und titriert das Eisen. Indessen ist der Gebrauch des Fluorids mit genauem Arbeiten in der Silikatanalyse unvereinbar, da die Kieselsäure in dem geglühten Niederschlag der Oxyde auf diese Weise nicht bestimmt werden kann. Dazu kommt, dass die Oxyde fein gepulvert sein müssen und daher nur ein bestimmter Teil der Schmelze unterworfen werden kann. Des weiteren müsste die Vertreibung des Fluors vollständig gemacht werden, wenn in der Lösung nachher Titan bestimmt werden soll.

Feuer nimmt und bei hellem Licht während des Abkühlens betrachtet. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird dann die erkaltende Schmelze klar und lässt den Tiegelboden sehen. Beim Natriumsalz ist das weniger der Fall.

Ist alles aufgeschlossen¹⁾, wird die geschmolzene Masse in eine geräumige trockene Platinschale ausgegossen. Das dabei in den beiden Tiegeln haftenbleibende entfernt man mit verdünnter Schwefelsäure und gibt diese Lösung zusammen mit der Spülflüssigkeit in die Schale. Dann kocht man nach Zusatz von bedeutend mehr Schwefelsäure bis sich alles gelöst hat. Die Flüssigkeit wird, soweit es angeht, auf dem Wasserbade eingedampft und dann allmählich weiter erhitzt, bis reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen. Oft färbt dabei durch Reduktion ausgeschiedenes Platin die Masse dunkel. Hat man die Menge der Schwefelsäure richtig bemessen, so ist das Salz nach dem Erkalten nicht fest, sondern breiig und löst sich leicht, wenn man nun Wasser hinzufügt und erhitzt. Es geht dies beim Natriumsalz viel glatter vonstattens als beim Kaliumsalz.

Nun bringt man die Schale auf das Wasserbad, und bald werden dann auf ihrem Boden die Kieselsäureflocken sichtbar. Man filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit heissem Wasser gut aus, verascht, glüht und wägt im Platintiegel. Da die Kieselsäure selten ganz rein ist, prüft man sie durch Abrauchen mit ein paar Tropfen Flussäure und einem einzigen Tropfen Schwefelsäure und wägt zum zweiten Male. Der geringe, im Tiegel verbleibende Rückstand wird mit Pyrosulfat in Lösung gebracht und mit der Hauptmenge vereinigt. Die vereinigten Filtrate werden nach **B**, S. 106 weiter behandelt, nachdem von möglicherweise vorhandenem Barium, vgl. β) S. 106, abfiltriert ist.

Die auf diese Weise noch gewonnene Menge Kieselsäure schwankt zwischen 2 und 4 Milligramm, wenn man den Hauptniederschlag zweifach behandelt hatte, und ist natürlich zu diesem hinzuzufügen.

Nur so kann der in den Aluminiumniederschlag hineingegangene Kieselsäureanteil vollständig wiedererhalten werden²⁾. Als diesen sprach man früher gewöhnlich nur dasjenige an, was beim Aufnehmen der Pyrosulfatschmelze mit Wasser oder verdünnter Säure unlöslich zurückblieb. Dies ist aber nur ein kleiner Teil der mit dem Aluminium gegangenen Kieselsäure, der grössere Anteil hat während der Schmelze Alkalisilikat gebildet, geht dann mit in das Filtrat und wird erst wieder durch die eben beschriebene Arbeitsweise unlöslich abgeschieden.

1) Sollte eine kleine Menge Niederschlag nicht aufgeschlossen sein, so ist dies kein grosser Schaden. Die Weiterbehandlung wird davon nicht betroffen.

2) Ausführliches siehe Journ. Am. Chem. Soc. 24, 368—370 (1902).

Die so herausgearbeitete Kieselsäure stellt indessen nicht die gesamte Kieselsäure dar, die vorher beim Eindampfen mit Salzsäure nicht unlöslich gemacht werden konnte. Ein kleiner Teil (ungefähr 1 bis 2 Miligramm bei der einzelnen Fällung und im ganzen 1 Zentigramm Kieselsäure in den an anderer Stelle beschriebenen Versuchen¹⁾ wird mit dem Aluminium auch nicht gefällt und geht trotz allem verloren. Es leuchtet daher ein, warum eine vollständige Abscheidung der Kieselsäure mit einem Mal so dringend wünschenswert ist.

β) Barium. Sollte der Niederschlag des Aluminiums doch einmal Bariumsulfat enthalten haben, was bei Gesteinen mir in meiner Erfahrung nicht begegnet ist, ausser bei Verwendung von Persulfat (siehe c), α , S. 99), so findet es sich als Verunreinigung der nach der Pyrosulfatschmelze wiedergewonnenen Kieselsäure. Hat man diese mit Flusssäure und Schwefelsäure vertrieben, so wird der gewogene Rückstand mit einigen Körnchen Pyrosulfat aufgeschlossen (etwa vorhandenes Platin löst sich nicht). Die erkaltete Schmelze löst man in verdünnter Schwefelsäure. Alles Barium hinterbleibt dann als Sulfat²⁾ und kann von dem schwereren Platin durch Schlämmen abgetrennt werden.

B. Bestimmung des Eisens im Niederschlag von Aluminium usw.

a) Ohne Rücksicht auf Vanadin.

α) Reduktion des Eisens. In das kalte, stark saure, in einem Becherglase befindliche Filtrat, das nach f), α), β) S. 103—106 erhalten wurde, leitet man Schwefelwasserstoff. Das Eisen wird dabei in die Ferrostufe übergeführt und das aus der Pyrosulfatschmelze herrührende Platin scheidet sich aus. Dies letztere geschieht vollständig, wenn während

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 24, 369 (1902).

²⁾ Vor mehreren Jahren wurde bei einer Analysenreihe von Gesteinen der Leucite Hills in Wyoming an dieser Stelle, als, wie damals üblich, die Schmelze vorläufig mit kaltem Wasser aufgenommen wurde, — es geschah das zur Fällung der Titansäure durch Kochen der neutralisierten Schwefelsäurelösung in Gegenwart von Schwefeldioxyd —, ein weisser mehr oder weniger flockiger Rückstand erhalten. Er betrug 1—3% des Gesteins und wurde zuerst als ein Gemisch von Tantal- und Niobsäure angesehen. Schliesslich stellte sich heraus, dass er offenbar weiter nichts enthielt, als TiO_2 und P_2O_5 und vielleicht ein wenig ZrO_2 . Durch wiederholtes abwechselndes Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat und Auslaugen mit kaltem Wasser konnte er allmählich in Lösung gebracht werden. Gerade diese Gesteine lieferten das auffälligste Beispiel für jene eigenartig milchigen Sulfatrückstände, die aus der geglühten Kieselsäure erhalten wurden und auf S. 93 Erwähnung fanden.

Knop, Zeitschr. Kryst. 10, 73 (1885) scheint bei der Analyse von Mineralien des Kaiserstuhls in Baden ein ähnliches Gemenge erhalten zu haben. Dessen Natur wurde jedoch nicht aufgeklärt; es wurde angenommen, es bestehe, wenn nicht aus Kieselsäure, aus Niob haltiger Titansäure.

des Einleitens die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt¹⁾ wird, wobei gleichzeitig der Schwefel sich zusammenballt und gut filtrierbar wird. Erst nachdem die Lösung etwas abgekühlt ist, unterbricht man das Einleiten. Dann filtriert²⁾ man warm in einen Halbliterkolben und leitet von neuem ein paar Minuten lang Schwefelwasserstoff ein. Hierbei entsteht, wenn während des Filtrierens sich etwas Eisen oxydiert hat, eine leichte milchige Trübung. Sodann verbindet man den Kolben mit einem schon einige Zeit tätigen Kohlendioxydentwickler und erhitzt zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes zum Sieden. Ein kräftiger Kohlendioxydstrom führt rasch zum Ziel³⁾. Das Entweichen des Schwefel-

¹⁾ Es sei erwähnt, dass die Fällung von Platin aus heisser schwefelsaurer Lösung viel schneller und glatter gelingt als aus salzsaurer. Des weiteren soll, nachdem das Platinsulfid in demselben Tiegel gegläht worden ist, der zur Pyrosulfatschmelze gedient hat, dessen Gewicht das gleiche sein, wie vor dem Glühen des Hauptkieselsäureniederschlag; mit anderen Worten, das Gewicht des mit Schwefelwasserstoff wiedergewonnenen Platins soll den Gewichtsverlust ausgleichen, den der Tiegel durch die Einwirkung des Pyrosulfats erlitt. In ziemlich seltenen Fällen erhält man statt dessen ein Mehr an Platin, das bis zu 1 mg betragen kann. Wie besondere Versuche gezeigt haben, rührt dies nicht davon her, dass Platin von dem Hauptniederschlag des Aluminiums usw. zurückgehalten wird. Es kann daher nur darauf zurückzuführen sein, dass während des Einrauchens und beim Zerreiben der Kieselsäure vor der Filtration von der Schale etwas Platin mechanisch losgelöst wurde, oder dass sich während des Eindampfens und Trocknens der Kieselsäure eine unlösliche Platinverbindung bildete. Auch kann es ganz oder teilweise herkommen von einer Verunreinigung durch reduziertes Platin beim Eindampfen des Filtrats von der Acetatfällung. Es sei daran erinnert, dass aus diesem Filtrat eine kleine Menge Eisen und Aluminium wiedergewonnen und mit der Hauptmenge vereinigt wurde. Bei genaueren Arbeiten ist es daher immer gut, das Sulfid zu sammeln, im ursprünglichen Tiegel das Platin zu wägen und jeglichen Überschuss über das alte Gewicht vom Aluminiumwert abzuziehen, oder aber vor der Fällung des Aluminiums usw. das Platin durch Schwefelwasserstoff zu beseitigen. (S. 7., S. 94.)

²⁾ Man braucht nicht zu filtrieren, wenn keine Sulfide in der Lösung suspendiert sind, sondern nur Schwefel ausfiel, denn dieser wirkt, wie H. A. Wells und W. L. Mitchell und vor ihnen andere gezeigt haben, auf kalte Permanganatlösung nicht reduzierend ein. Die genannten Forscher benutzen das Verfahren Ferri-Eisen zu reduzieren bei Titan-eisenerzen. (Journ. Am. Chem. Soc. 17, 78 [1895]; Chem. News 73, 123 [1896]). A. Coppadoro's Beobachtung (Gazz. chim. ital. 31, II, 217 [1901]), dass bei der Reduktion von Ferri-Eisenlösungen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff sich im Niederschlage, auch in stark saurer Lösung und nach gründlichem Waschen, etwas Eisen als Sulfid befindet, verdient nicht ernste Beachtung. Er scheint mit Lösungen gearbeitet zu haben, die in Vergleich mit den hier in Frage stehenden sehr konzentriert gewesen sind.

³⁾ Bei jeder neuen Lieferung Marmor muss das daraus entwickelte Gas sorgfältig auf Schwefelwasserstoff untersucht werden. Selbst rein weisser Marmor enthält oft lösliche Sulfide, meist Magnetkies, Zinkblende oder Bleiglanz, und ihre Menge kann gross genug sein, bei der Titration den Eisenwert merklich zu beeinflussen. Man schützt sich zweckmässig durch Vorlegen eines mit Glasstücken und Kupfersulfatlösung gefüllten grossen U-Rohres.

wasserstoffes verfolgt man durch öftere Proben mit Bleiacetat-Papier¹⁾. Ist der Endpunkt erreicht, so entfernt man die Flamme und lässt die Lösung im Kohlendioxidstrom abkühlen. Dies wird beschleunigt, wenn der Kolben in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt wird.

β) Titration des Eisens. Das Einleitungsrohr wird in den Kolben hinein abgespült. Ohne die Flüssigkeit, deren Menge etwa 100—200 ccm betragen soll, weiter zu verdünnen, lässt man unter Umschwenken des Kolbens aus einer inzwischen hergerichteten Bürette eingestellte Permanganatlösung zufließen. An die Halswandung des Kolbens fallende Tropfen wäscht man mit dem Strahl der Spritzflasche hinunter. Die Permanganatlösung sei zweckmässig nur so stark, dass ein Kubikzentimeter 0.0025 g Eisen entspricht, denn die zu bestimmenden Eisenmengen sind nicht grosse und oft sogar sehr kleine.

Die Ergebnisse sind, in den durch den folgenden Abschnitt gegebenen Begrenzungen, völlig genaue, wenn für die vollständige Entfernung des Schwefelwasserstoffes Sorge getragen wurde. Das Verfahren ist der Zinkmethode weit überlegen, da es keine fremden Stoffe einführt, die das Ergebnis schädlich beeinflussen könnten, da ferner das immer vorhandene Titan nicht stört und das Vanadin nicht unter die V_2O_4 Stufe reduziert wird; Wasserstoff im Entstehungszustande, dagegen, wandelt es, zum Teil wenigstens, in V_2O_2 um²⁾.

1) Die Probe ist sehr empfindlich, wenn der Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen und Zu- und Ableitungsrohren versehen ist. Zur Schärfe der Probe kann eine enge Ausströmungsöffnung des Ableitungsrohres beitragen, weil dann das entweichende Gas beim Auftreffen auf das Papier auf kleinem Raum zur Wirkung kommt. Da die Gefahr vorliegt, dass durch die Einwirkung des heissen Dampfes aus dem Stopfen organische Bestandteile in die Lösung gelangen, ist es sicherer, eine Kappe aus Platinblech zu verwenden, die zwei Öffnungen für die Einleitungs- und Ableitungsrohre besitzt.

Ist die Lösung vor dem Einleiten des Kohlendioxids nicht milchig trüb, dann dauert das Vertreiben des Schwefelwasserstoffes nicht mehr als 10—20 Minuten; sonst währt es länger bis die letzten Spuren entfernt sind. Die unmittelbare Wirkung der Kochhitze auf eine wenig getrübe Lösung ist, dass sie unter Zusammenballen des Schwefels völlig klar wird. Ein Teil des Schwefels verflüchtigt sich mit dem Dampf, ein weiterer Teil aber scheint Schwefelwasserstoff zu bilden, der, solange noch irgend Schwefel vorhanden ist, eine schwache Bleipapier-Reaktion verursacht. Das ist vermutlich der Grund, warum Washington (Manual of the Chemical Analysis of Rocks 1904, S. 112) vorschreibt, etwa zwei Stunden zu kochen. Denn nach seiner Arbeitsweise, bei welcher der Schwefel nicht zum Zusammenballen gebracht wird, entstehen immer sehr trübe Filtrate.

2) Das im vorhergehenden Absatz bezüglich der Überlegenheit des Reduktionsverfahrens mit Schwefelwasserstoff Gesagte bedarf einer Einschränkung, wenn die neuerdings von F. A. Gooch und H. D. Newton (Am. Journ. Sci. 23, 365 [1907]) vorgeschlagene Methode auch bei sorgfältiger Prüfung keine Nachteile zeigt. Diese Forscher finden, dass man nach einer Reduktion mit Hilfe von Zink das Titan durch Oxydation

γ) Weiterbehandlung der Lösung nach der Titration. Die Lösung wird wieder in eine Schale gegeben, hierbei ist Porzellan gestattet, und bis auf ein Volum weit unter 100 ccm eingeengt, wenn das Gestein schätzungsweise weniger als 1% Titan enthält. Für jedes weitere Prozent Titangehalt kann die Lösung je 100 ccm mehr betragen. Sie wird je nach Bedarf in einen Messkolben von 50, 100, 200 oder mehr ccm Inhalt übergeführt und mit soviel von Fluoriden freiem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, dass alles Titan oxydiert wird. Man füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch und bestimmt das Titan kolorimetrisch (s. S. 132).

b) Mit Berücksichtigung von Vanadin.

Bei Anwesenheit von Vanadin ist der Eisenwert fehlerhaft um den Betrag des Permanganats, das zur Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 ¹⁾ verbraucht worden ist. Dieser ist verschieden, je nachdem die Eisenlösung mit Schwefelwasserstoff oder mit Wasserstoff reduziert wurde. Ist das erste der Fall, und es sollte wegen des stets vorhandenen Titans die Regel sein, so ist das Vanadin zu V_2O_4 reduziert. Dies entspricht in seiner Wirkung auf Permanganat zwei Molekülen FeO. Bei Verwendung von Wasserstoff hingegen geht die Reduktion weiter. Wenn in der Flüssigkeit die erste vorübergehende schwachrosa Färbung auftritt, dann pflegt das langsamer einwirkende Vanadin den Zusatz von ein paar weiteren Tropfen Permanganat zu erheischen, bis eine vergleichsweise beständige Färbung eintritt.

Kennt man den Vanadengehalt des Gesteins, so kann man eine Korrektur anbringen in der Annahme, dass praktisch alles Vanadin sich an dieser Stelle befindet. Ob das richtig ist, bedarf noch weiterer Untersuchung. Verschiedene Forscher versichern, es sei zugleich mit dem Aluminium durch Ammoniak und Ammoniumacetat fällbar, während Carnot²⁾ findet, dass es durch wiederholte Fällung mit Ammo-

in den vierwertigen Zustand überführen kann mit Kupferoxyd oder Wismutoxyd und dass diese Oxyde Ferroeseisen nicht zu oxydieren vermögen. Sie reduzieren daher die Titan und Eisen enthaltende Lösung, versetzen die in einem Kolben befindliche, von metallischem Zink befreite Flüssigkeit mit einer geringen Menge jener Oxyde (am besten Wismutoxyd), schwenken vorsichtig um, filtrieren schnell und titrieren mit Kaliumpermanganat. Die Ergebnisse, die sie erhalten, sind sehr zufriedenstellend.

¹⁾ Dies gilt auch für das in der vorstehenden Fussnote erwähnte Verfahren von Gooch und Newton, denn die Oxyde von Kupfer und Wismut führen nach meinen Versuchen das V_2O_4 nicht in V_2O_5 über. Neulich teilte mir Newton mit, dass das mittels Wasserstoff reduzierte Vanadin durch Wismutoxyd in der Kälte bei Gegenwart von 10% Schwefelsäure nur bis zur V_2O_3 -Stufe oxydiert wird. In der Wärme oder bei geringerer Säurekonzentration geht die Oxydation etwas weiter.

²⁾ Comptes rendus 104, 1803 (1887); Zeitschr. anal. Chem. 32, 223 (1893).

niak, Ammoniumkarbonat oder Ammoniumsulfhydrat vom Eisen getrennt werden kann. Meine Erfahrungen an sehr vanadinreichen Erzen zeigen, dass es zusammen mit Eisen und Aluminium nur teilweise fällt. Ridsdale¹⁾ hat bestimmt, bis zu welchem Grade es mit verschiedenen Metallen zugleich ausfällt und zeigt mit zahlreichen Belegen, dass unter den bei der Analyse von Eisenschlacken obwaltenden Bedingungen annähernd 90% so mit herausgehen. Das übrige bleibt in den Filtraten und erscheint zum kleinen Teil beim Kalk, in grösserem Maasse im Magnesiumphosphat. Für alle gewöhnlichen Zwecke ist es wohl statthaft, anzunehmen, dass die geringen gelegentlich in Gesteinen angetroffenen Mengen Vanadin sich vollständig im Aluminiumniederschlag befinden.

Kennt man den Vanadinegehalt des Gesteins nicht, und strebt man sehr grosse Genauigkeit an, so muss man bei der Bestimmung des Gesamteisens sehr vorsichtig zu Werke gehen. Sie hätte entweder in einer besonderen Probe, oder aber wie folgt, nach neuerlicher Fällung aus der vorerwähnten Lösung zu geschehen. Man schmilzt mit Soda, zieht mit Wasser aus, bringt den Rückstand in schwefelsaure Lösung, reduziert und titriert diese wie oben beschrieben. Wenn man jedoch hierbei nicht mit einer gewissen Vorsicht verfährt, dann fällt man leicht in einen Fehler, der grösser ist als derjenige, den man vermeiden will. Obwohl allgemein das Gegenteil angenommen wird, geht, wie ich durch besondere Versuche festgestellt habe, mit dem wässerigen Auszug der Sodaschmelze ein kleiner, aber sehr merkbarer Bruchteil von 1% des Eisens mit fort. Durch Neutralisieren der alkalischen Lösung nach den üblichen Methoden kann dieses Eisen mit dem Aluminium (und wenn sie vorhanden, der Kieselsäure) gefällt werden, und man kann es herausarbeiten, wenn man diesen Niederschlag mit Alkalihydroxyd behandelt, oder von neuem mit Soda schmilzt und mit Wasser auslaugt; es bleibt dann völlig oder zum grössten Teil ungelöst. Daher ist es nötig dieses Eisen aufzusuchen und vor der Titration mit der Hauptmenge zu vereinigen.

c) Bestimmung des wahren Wertes für Ferrieisen.

Hat man in dem Gestein auf die eine oder andere Weise das Gesamteisen bestimmt, so ist von diesem Wert die dem Ferroeisen entsprechende Menge Eisen abzuziehen und oft noch ausserdem diejenige des vorhandenen sulfidischen Eisens. So erst erhält man den wahren Wert für das Ferrieisen. Dass dieser dann oft nur angenähert

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Industry 7, 73 (1888).

ist, erhellt aus den Schwierigkeiten, die die Anwesenheit von Vanadin mit sich bringt, und dem meist unbestimmbaren Einfluss, den die Sulfide auf die Ferroeisenbestimmung üben (vergl. S. 174).

C. Verfahren, die eine mehr oder weniger direkte Bestimmung des Aluminiums anstreben.

a) Nach Entfernung des Eisens als Sulfid.

Sollte aus irgend einem Grunde eine wirkliche Abscheidung des Aluminiums für sich wünschenswert sein, so kann das noch am besten in der Weise geschehen, dass nach der Pyrosulfatschmelze (f), S. 103) das Eisen¹⁾ in Gegenwart von weinsaurem Ammoniak mit Ammoniumsulfid gefällt wird. Man dampft das Filtrat ein, schmilzt den Rückstand mit Soda und Salpeter und laugt mit Wasser aus. Titan und Zirkon bleiben als Natriumsalze auf dem Filter, während Chrom und Vanadin als Chromate und Vanadate zusammen mit Aluminium und Phosphor in das Filtrat gehen. Die Trennung dieser beiden von Chrom und Vanadin ist unter „Phosphor“ (B. S. 148) geschildert. Weiter kann man die Abscheidung nicht treiben und das Aluminium ist nur so zu bestimmen, dass man vom Gesamtgewicht $Al_2O_3 + P_2O_5$ dasjenige des P_2O_5 abzieht. Hier muss man im Auge behalten, dass ein Verlust an P_2O_5 möglich ist durch Verflüchtigung²⁾ während des Bisulfataufschlusses. Und wenn das statthat, dann gibt das Gesamtgewicht von $Al_2O_3 + P_2O_5$ nicht alles P_2O_5 mehr mit an.

Von mehreren Seiten ist empfohlen worden, die geglühten Oxyde von Aluminium, Eisen usw. in Salzsäure zu lösen. Das ist indes, wenn der Niederschlag im Gebläse erhitzt worden ist, und das sollte er stets, fast unausführbar.

b) Durch Extraktion mit Alkalihydroxyd.

Ein in mehreren Ländern Europas bevorzugtes Verfahren war das, den geglühten Niederschlag der Oxyde Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 usw. oder, nach Abtrennung des Eisens mit Ammoniumsulfid in weinsaure Lösung, die Oxyde Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 usw. mit Ätznatron im Silbertiegel zu schmelzen. Oder aber man kochte das frisch gefällte

¹⁾ Das Eisen wird zunächst in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff in die Ferroform übergeführt, damit nicht etwas Titan mit ausfallen kann, was sonst leicht der Fall ist. (Cathrein, Zeitschr. Kryst. 6, 246 [1882] und 7, 250 [1883]).

²⁾ H. Rose spricht von einem solchen Verlust beim Abrauchen von Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorsäure (Handb. Quant. Anal. herausgeg. v. Finkener 2, 575 [1871]). Dass ein solcher Verlust bis zu sehr merkbarem Grade stattfinden kann, ist im Laboratorium der Landesanstalt bestätigt worden.

Gemenge mit Natriumhydroxyd. Man nahm an, dass Titansäure dabei völlig unlöslich blieb und von Aluminium getrennt wurde. Dass dies nur teilweise der Fall ist, hat schon vor langer Zeit F. A. Gooch¹⁾ aufgedeckt. Er zeigte, dass reine Titansäure bei der einen, wie bei der anderen Arbeitsweise sich zu merklichem Betrage löst. Versuche, die ich selbst anstellte, um die Grösse des dadurch verursachten Fehlers zu erfahren, hatten folgendes bemerkenswerte Ergebnis:

Als 0.045 gr Titandioxyd für sich mit Natron geschmolzen wurden, ergab die kolorimetrische Untersuchung des klaren wässerigen Auszuges einen Gehalt von 0.0031 g TiO_2 , d. i. 7⁰/₁₀. Wurde frisch gefällte Titansäure verwendet und mit der Natronlauge gekocht, so war die Löslichkeit geringer. Nach dem Schmelzen mit Natriumkarbonat fanden sich in der Lösung nur unbestimmbare Spuren, die erst nach starkem Einengen entdeckt werden konnten. Als Titansäure mit einem grossen Überschuss von Tonerde zusammen der Natronschmelze unterworfen wurde, war die Löslichkeit noch sehr merklich, jedoch geringer als bei Abwesenheit von Aluminium. Nach einer Schmelze mit grossem Überschuss an Eisen, mit oder ohne Aluminium, konnte im nicht eingengten Filtrat kein Titan gefunden werden.

Es scheint also, dass die Alkalischemelze nach der Entfernung des Eisens einen Fehler in die gewichtsanalytische Bestimmung des Aluminiums sowohl als des Titans hineinbringt, der nicht auftritt, wenn das Eisen vorher nicht beseitigt wurde.

c) Kombiniertes Verfahren nach Dittrich.

Augenscheinlich um die den in a) und b) erwähnten Methoden anhaftenden Fehler auszuschalten hat Dittrich ein Verfahren ausgearbeitet, das sie beide vereinigt und ausserdem die Bestimmung von Titan und Zirkon ermöglicht. Da es erheblich umständlicher ist als das oben im einzelnen beschriebene, und im Ausgleich wenig Vorzüge hat ausser der kolorimetrischen Titanbestimmung in Abwesenheit von Eisen, genügt es, den Leser nur darauf hinzuweisen²⁾.

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci. 12, 436 (1885) Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 27, 16, 17 (1886).

²⁾ M. Dittrich. Anleitung zur Gesteinsanalyse 1905, S. 9–31. — In neueren Veröffentlichungen (Zeitschr. anorg. Chem. 56, 337 und 348 [1907]) haben Dittrich und Freund noch andere Verfahren zur Trennung des Titans und Zirkons, auch des Thors, vom Eisen vorgeschlagen, indes muss deren Anwendbarkeit in der Gesteinsanalyse noch durch mehr Belege, als sie die Verfasser bieten, erwiesen werden, bis sie ohne Vorbehalt angenommen werden können.

d) Direkte Fällung des Aluminiums mit Phenylhydrazin.

Ein neues und viel versprechendes Verfahren zur „direkten Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium“ ist das von Hess und Campbell¹⁾; nur werden, wie bei dem oben angeführten Verfahren, auch bei diesem am Schluss Aluminium, Phosphor und Titan zusammengewogen. Man fällt mit Phenylhydrazin, nachdem man zuvor die am besten salzsaure Lösung mit Ammoniak neutralisiert und das Eisen mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumbisulfit reduziert hat. Phenylhydrazin „fällt das Aluminium aus seinen Lösungen vollständig als Hydroxyd aus, ohne dass sich im Überschuss des Fällungsmittels eine Spur des Niederschlages wieder auflöst.“

E. T. Allen hat im Laboratorium der Landesanstalt das Verfahren nachgeprüft²⁾. Er bestätigt im allgemeinen die Angaben der obengenannten Forscher, findet indessen, dass zwei Fällungen erforderlich sind, um den Aluminiumniederschlag völlig vom Eisen zu befreien. „Die Methode leistet ausgezeichnete Dienste bei der Trennung sehr kleiner Mengen Aluminium, 1 mg oder sogar noch weniger, von sehr viel Eisen, und das ist von bedeutendem praktischem Werte.“

Wenngleich diese Bedingungen in der Gesteinsanalyse gewöhnlich nicht erfüllt zu sein pflegen, sei hier doch das von Allen ein wenig abgeänderte Verfahren wiedergegeben:

Je nach der Menge des niederzuschlagenden Aluminiums betrage die Flüssigkeit 100 bis 200 ccm. Sie wird erhitzt und zur Reduktion des Eisens mit gesättigter Ammoniumbisulfitlösung versetzt. Man braucht dazu, entsprechend der Menge des vorhandenen Eisens 5 bis 20 Tropfen. Wenn sich die Lösung (durch Ferrisulfit) tief rot färbt, ein Zeichen, dass sie nicht sauer genug ist, so setzt man noch einige Tropfen Säure dazu, denn das Sulfit selbst reduziert Ferrisalze nicht, wenigstens nicht schnell. Dann neutralisiert man rasch mit Ammoniak und fügt mehrere Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu. Geschieht das zu langsam, dann veranlasst der Luftsauerstoff die Bildung von etwas Eisenhydroxyd, das sich nicht immer leicht in der verdünnten Säure löst. Schliesslich versetzt man mit Phenylhydrazin³⁾ je nach der Menge des zu fällenden Aluminiums, mit 1 bis 3 ccm. Das Filtrat

1) Journ. Am. Chem. Soc. 21, 776 (1899); Chem. News 81, 158 (1900).

2) Journ. Am. Chem. Soc. 25, 421 (1903).

3) Natürlich muss das Reagens von anorganischen Verunreinigungen, die das Ergebnis schädlich beeinflussen könnten, frei sein. Allen fand ein Präparat, das ständig zu hohe Werte lieferte und schliesslich sich als Zinn haltig erwies. Wahrscheinlich war dies Metall bei seiner Herstellung verwendet worden.

prüft man auf Vollständigkeit der Fällung. Man rührt bis der Niederschlag genügend grossflockig ist und lässt absitzen. Die überstehende Flüssigkeit ist nun Lakmus gegenüber deutlich sauer. Eine bräunliche Färbung des Niederschlages ist nicht besorgniserregend, sie rührt nicht von mitgefälltem Eisenhydroxyd her, sondern von organischer Substanz, die in jedem nicht frisch destillierten Phenylhydrazin enthalten ist. Setzt man die Flüssigkeit zu lange der Luft aus, so vermehren sich diese Oxydationsprodukte, und auf der Oberfläche und an den Gefässwandungen erscheint ein brauner, unlöslicher Schaum, der eher störend ist. Innerhalb kurzer Zeit verändert sich die Lösung wenig. Die Gefässe dürfen keineswegs länger als eine Stunde stehen. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht mit Phenylhydrazinsulfit. Dies gewinnt man durch Versetzen von ein wenig Phenylhydrazin mit so viel kalt gesättigter Schwefligsäurelösung, dass das zuerst entstehende kristallisierte Sulfit sich im Überschuss löst. Die Flüssigkeit hat dann saure Reaktion. 10 ccm davon auf 100 ccm Wasser geben die Waschflüssigkeit.

9. Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink.

A. Schwierigkeiten einer genauen gewichtsanalytischen Bestimmung des Mangans.

Die gewichtsanalytische Bestimmung kleiner Mengen Mangan scheint für die Mehrzahl der Analytiker eine schwierigere Klippe zu sein als die Bestimmung fast aller anderen in der Gesteinsanalyse häufiger vorkommenden Bestandteile. Meist liegt das daran, dass vorher Elemente nicht vollständig abgeschieden wurden und dann später zusammen mit dem Mangan ausfallen. Der Fehler ist daher gewöhnlich ein Mehr und oft beträgt er das Vielfache der wirklich vorhandenen Menge Mangan. Es erhellt daraus, wie wichtig eine völlige Abscheidung der in den vorhergehenden Abschnitten abgehandelten Bestandteile ist, besonders da in den Händen des unerfahrenen Analytikers sehr kleine Mengen des als höherwertiges Oxyd gefällten Mangans ein gut Teil Aluminium oder andere ungefärbte Niederschläge verdecken können¹⁾.

Wenn indessen die oben beschriebene Arbeitsweise sorgfältig befolgt wird, dann ist eine Verunreinigung des Manganniederschlages durch

¹⁾ Für den Anfänger in der Gesteinsanalyse hält es aus diesen Gründen Washington für besser, eine Manganbestimmung nicht erst zu versuchen, sondern den dann entstehenden Fehler sich auf Tonerde, Kalk und Magnesia verteilen zu lassen. Dies Teilungsverhältnis ist von George Steiger im Laboratorium der Landesanstalt bestimmt worden

Aluminium und auch durch Magnesium, wenn man hier sich durch genügend viel Ammonsalz schützte, nicht zu befürchten. Jedoch muss man mit der etwas ferner liegenden Möglichkeit immerhin rechnen, dass seltene Erden zugegen sein können. Da sie durch die Acetatfällung nicht niedergeschlagen wurden (s. d. Fussnote S. 97), erscheinen sie dann unter Umständen an dieser Stelle.

B. Fällung der ganzen Gruppe und Abtrennung der einzelnen Glieder.

a) Das Schwefelammoniumverfahren.

α) Seine Vorteile und Nachteile. Die Schwierigkeit der Manganbestimmung liegt andererseits auch darin, dass die üblichen Methoden es von den alkalischen Erden und dem Magnesium mit Brom oder mit Ammoniumsulfid zu trennen, unvollkommen sind. Zum Teil rührt das daher, dass sie unvollständige Abscheidung des Mangans selbst ergeben oder dass die eben genannten Stoffe mit dem Mangan ausgefällt werden. Das erste ist zwar nur in geringem Maasse der Fall, ist aber in seinen Folgen bei Gesteinsanalysen wahrscheinlich schlimmer als das zweite. In Hinsicht auf Vollständigkeit der Fällung bietet Brom dem Ammoniumsulfid gegenüber keinen Vorteil, und dies hat zudem das für sich, dass zu gleicher Zeit Nickel, Kobalt, Kupfer und, wenn es vorhanden ist, Zink von den alkalischen Erden und Alkalien

gelegentlich einer Analysenreihe von Kalksteinen mit zum Teil hohem Kieselsäuregehalt. Das Ergebnis ist lehrreich. Es wurde stets doppelt gefällt und Eisen und Aluminium wurden mit Ammoniak niedergeschlagen.

Verteilung des Mangans bei gewichtsanalytischer Bestimmung.

Nr.	Gehalt an			Kolorimetrisch ermittelter Manganengehalt			
	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Im ganzen MnO	Davon befanden sich beim		
					Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ (aus d. Diff.)	CaO	Mg ₂ P ₂ O ₇
957	2.03	10.60	6.30	0.193	0.085	0.011	0.097
973	9.35	11.84	2.81	0.311	0.036	0.023	0.252
974	4.80	50.51	1.04	0.700	0.301	0.087	0.312
975	12.71	11.98	4.30	0.442	0.088	0.016	0.338
1126	0.58	30.54	20.41	0.281	0.030	0.030	0.221
1128	0.98	29.69	19.07	0.245	0.019	0.055	0.171
1130	3.49	3.99	0.92	0.016	0.016	0	0
1131	1.00	28.04	19.11	0.574	0.032	0.101	0.441

Die Versuche 974 und besonders 1130 zeigen, dass, wenn es einmal mitgerissen wird, das Mangan gern beim Aluminium bleibt, vermutlich nachdem es höher oxydiert wurde.

getrennt werden. Die Befürchtung, Nickel oder Kupfer zu übersehen, ist grundlos, sie werden unter den obwaltenden Umständen nicht in der Lösung zurückgehalten. Hauptsächlich aus dem Grunde verdient das Ammoniumsulfidverfahren den Vorzug. Die kleine Menge Mangan, die der Fällung entgeht, wird nachher beim Magnesium als Pyrophosphat gewogen und kann leicht nach kolorimetrischer Ermittlung (S. 118) in Anrechnung gebracht werden.

Die von P. Jannasch und E. v. Cloedt¹⁾ empfohlene Methode, das Mangan in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd zu fällen, schien zwar einfach und genau zu sein, ausserdem eine gleichzeitige Trennung von Zink zu ermöglichen, ist jedoch von C. Friedheim und E. Brühl²⁾ als wertlos erwiesen worden.

β) Fällung mit Ammoniumsulfid und Scheidung des Mangans und Zink von Nickel, Kobalt und Kupfer. Die im Kolben befindliche, Mangan, die alkalischen Erden usw. enthaltende Flüssigkeit (8. A, d), α , β , S. 101) wird mit zwei bis drei Kubikzentimetern Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink und ein kleiner Teil des aus der Schale losgelösten Platins fallen aus. Dann fügt man eine der vorigen gleiche Menge Ammoniak hinzu, füllt den Kolben bis zum Hals, verschliesst und überlässt ihn wenigstens 12, besser 24 Stunden oder noch länger sich selbst. Man filtriert durch ein kleines Filter, wäscht mit Ammoniumchlorid und schwefelammoniumhaltigem Wasser und zieht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff enthaltender verdünnter Salzsäure (1 Teil Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.11 und 5 Teile Schwefelwasserstoffwasser) aus. Mangan und etwa vorhandenes Zink gehen in Lösung.

(Über die Weiterbehandlung des Schwefelammoniumfiltrats s. 10, S. 120).

b) Mangan und Zink.

Man verdampft das salzsaure Filtrat zur Trockne und zerstört die Ammonsalze durch Eindampfen mit ein paar Tropfen Sodalösung. Überschüssiges Karbonat zu zerstören und ausgefälltes Mangan in Lösung zu bringen, fügt man Salzsäure und einen Tropfen schwefliger Säure hinzu. Nach dem Verjagen der Salzsäure fällt man in Siedehitze das Mangan mit Natriumkarbonat. Ist Zink anwesend, so kann man es nach der Wägung von Mangan abtrennen. Für die kleinen Mengen Mangan, mit denen man es gewöhnlich zu tun hat, ist die Natrium-

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 10, 405 (1895).

²⁾ Zeitschr. Anal. Chem. 38, 681 (1899).

karbonatmethode der Fällung mit Brom oder Natriumphosphat als die bei gleicher Genauigkeit zur Zeit sicherste vorzuziehen.

Das Mangan wird als Mn_3O_4 gewogen und als MnO in Rechnung gesetzt, oder es wird, wenn es reichlicher vorhanden ist, vorteilhafter als Sulfat¹⁾ gewogen, oder schliesslich, noch besser man bestimmt es, wenn Manganmengen vorliegen, wie sie in der Silikatanalyse üblich sind, bedeutend sicherer kolorimetrisch, wie in C, S. 118 beschrieben ist. Will man das tun, so kann man, in Abwesenheit von Zink, die salzsaure Lösung des Sulfids, nachdem man mit Salpeter- oder Schwefelsäure die Salzsäure verjagt hat, zur kolorimetrischen Untersuchung verwenden.

c) Nickel, Kobalt, Kupfer.

Man verbrennt das Filter, auf dem sich Nickel, Kobalt und Kupfer befinden, in einem Porzellantiegel, löst die Asche mit ein paar Tropfen Königswasser und dampft mit Salzsäure ab; in der Wärme werden Kupfer und Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus dem ammoniakalisch gemachten Filtrat werden Nickel und Kobalt ebenfalls mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Nach dem Einleiten des Gases macht man dann diese Lösung schwach essigsauer und lässt sie eine Zeitlang stehen. Nach dem Filtrieren wird das Nickelsulfid ohne weiteres verbrannt und als NiO gewogen. Seine Menge ist stets sehr gering, sehr selten über 0.3 bis 0.4 mg. Dann prüft man es in der Boraxperle auf Kobalt. Die Gegenwart oder Abwesenheit von Nickel und Kobalt erkennt man leicht an der Färbung der letzten Tropfen Salzsäure, wenn man das Königswasser zerstört hat und dann eindampft. Es ist immer gut, an dieser Stelle mit Ammoniak eine kleine Spur etwa vorhandenen Eisens zu entfernen, wieder anzusäuern und mit Schwefelwasserstoff wie oben zu behandeln.

Es ist einigermassen unsicher, Spuren Kupfer, die man hier findet, als wirklich an der Zusammensetzung des Gesteins beteiligt anzusehen, wenn man, wie meist üblich, mit kupfernen Dampf- oder Wasserbädern gearbeitet oder Wasser verwendet hat, das aus einem, wenn auch inwendig verzinneten Kupferkessel destilliert wurde. Wenn seine Gegenwart mit Sicherheit festzustellen ist, dann ist es aus diesem Grunde und ferner auch deswegen, weil es hier mit etwas Platin verunreinigt ist, besser, das Kupfer in einer besonderen Probe zu bestimmen. (Vergl. 7. S. 94.) Das soeben vom Kupfer Gesagte gilt vornehmlich dann, wenn Kupfer- oder Messingsiebe bei der Herrichtung der Probe verwendet waren.

¹⁾ J. Volhard, Ann 198, 329 (1879); F. A. Gooch und Martha Austin; Am. Journ. Sci. (4) 5, 209 (1898); Zeitschr. anorg. Chem. 17, 264 (1898).

C. Kolorimetrische Bestimmung des Mangans.

a) Vorbehandlung.

Wie oben S. 114 ausgeführt ist, gibt die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans oft zu groben Irrtümern Veranlassung, auch wenn mit grosser Sorgfalt verfahren wurde. Es wurde dies auf verschiedene Ursachen zurückgeführt, auf unvollständige Trennung von Aluminium und Eisen, unvollkommene Fällung mit Schwefelammonium und Verunreinigung durch andere Stoffe. Wegen der kleinen Mengen, um die es sich handelt, können diese Fehler verhältnismässig sehr grosse sein und man kann sich nicht darauf verlassen, dass sie sich gegenseitig ausgleichen. Es wäre daher von grossem Vorteil, wenn in einer besonderen Probe das gesamte Mangan bestimmt werden könnte; in der Hauptmenge würde man dann nur das aufsuchen, das in dem Magnesiumpyrophosphat mitgewogen wird und das nur zur Richtigestellung des Magnesiumwertes. Eine solche Anordnung ist leicht durchführbar bei Karbonatgesteinen, die gewöhnlich in wenigen Minuten in eine für die Bestimmung geeignete Form gebracht werden können, ohne dass man eine Schmelze oder eine Abscheidung der Kieselsäure vorzunehmen hat; bei Silikatgesteinen ist das umständlicher. Die Bestimmung selbst jedoch gibt, kolorimetrisch ausgeführt, ebenso genaue Werte wie bei den Karbonatgesteinen.

Die Vorbehandlung geschieht in folgender Weise. Man zersetzt in einer kleinen Platinschale oder in einem geräumigen Tiegel (mit Hilfe des in Fig. 2, S. 24 abgebildeten Luftbades) ein oder einhalb Gramm des Gesteinspulvers mit Flussäure und Schwefelsäure. Hat sich alles gelöst, so verjagt man die Flussäure durch wiederholtes Eindampfen mit kleinen Anteilen Schwefelsäure. Dann bringt man mit chlorfreier Schwefel- oder Salpetersäure und mit Wasser so viel als möglich von dem Rückstand in Lösung. Das ungelöst bleibende ist gewöhnlich Barium- und Calciumsulfat. Von diesen giesst man durch ein kleines Filter ab, fängt die Lösung in einem kleinen Becherglas oder Kolben auf und bestimmt das Mangan auf die in den folgenden Abschnitten beschriebene Weise.

b) Kolorimetrische Bestimmung des Mangans nach Behandlung mit Ammoniumpersulfat¹⁾.

Gegenüber dem Bleisuperoxydverfahren hat dieses den Vorzug, dass man, wenn in der Lösung Chloride nicht vorhanden sind, nicht

¹⁾ H. E. Walters, Chem. News. 84, 239 (1901); Proc. Eng. Soc. West. Pa. 17, 257 (1901).

zu filtrieren braucht. Zwei Lösungen sind notwendig: eine Silbernitratlösung, 2 gr AgNO_3 im Liter enthaltend, und eine Mangansulfat- oder -nitratlösung, deren Stärke 2 mg MnO auf 10 ccm entspricht. Diese zweite kann man bequem aus einer Permanganat-Vorratslösung herstellen: man säuert sie an, reduziert mit schwefliger Säure und verdünnt bis zum verlangten Gehalt. Handelt es sich nur um geringe Manganmengen, so kann eine Permanganatlösung unmittelbar zur Farbvergleichung dienen. Ferner gebraucht man festes Ammoniumpersulfat. Die Handelsware bedarf hierbei meist keiner weiteren Reinigung.

Die Lösung muss stark salpeter- oder schwefelsauer sein und soll, wenn der Mangengehalt 1 mg nicht übersteigt, weit unter 100 ccm betragen. Man setzt für jedes Milligramm Mn 10 ccm Silberlösung hinzu und gibt die Lösung in einen Messkolben von entsprechender Grösse. Erscheint eine Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber, so schüttelt man bis zur Klärung und filtriert dann in den Messkolben hinein. Jetzt fügt man etwa 1 g festes Ammoniumpersulfat hinzu. Setzt man dann den Kolben auf das Wasserbad oder eine heisse Platte, so erscheint bald die rote Permanganatfärbung. Sobald sie sichtbar wird, nimmt man den Kolben vom Bade, und wenn sie sich nicht mehr verstärkt, kühlt man durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Ist der Farbton sehr tief, dann muss man die Lösung in einen grösseren Messkolben überführen, mit Wasser wieder zur Marke auffüllen und gut durchmischen.

Je nach der Tiefe des Farbtons gibt man nun in einen anderen Messkolben von 100 ccm oder weniger Inhalt 10 ccm (oder ein Vielfaches) von der Manganlösung, und richtet es so ein, dass nach der Oxydation der Farbton der Vergleichslösung tiefer ist, als derjenige der zu untersuchenden. Die Vergleichslösung oxydiert man jetzt unter Zusatz von Silberlösung in genau der gleichen Weise mit Persulfat wie die andere. Man kühlt ab, füllt zur Marke auf, schüttelt durch und gibt sie in eine Bürette. 10 ccm lässt man in einen der Vergleichszylinder fließen, die in Fig. 5 auf S. 27 abgebildet sind, und verdünnt durch Zusatz von Wasser aus einer Bürette bis der Farbton mit demjenigen der Analysenlösung übereinstimmt. Diese befindet sich ganz oder zum Teil im anderen Kolorimetergefäss. Die Messungen führt man genau in der auf S. 28 angegebenen Weise aus. Bei Verwendung des in Fig. 6 abgebildeten Kolorimeters ist natürlich die Verdünnung der Vergleichslösung unnötig. An Stelle der beschriebenen Kolorimeterformen können Nessler-Zylinder verwendet werden. Die Ergebnisse sind sehr genau.

Sollte sich während der Oxydation der Vergleichslösung etwa ein

brauner Niederschlag bilden, ein Zeichen, dass zu wenig Silbersalz verwendet wurde, so ist es zuweilen notwendig, mit einer neuen Lösung den Versuch zu wiederholen, oft indessen ist es möglich, den Fehler dadurch gut zu machen, dass man mehr Silbersalz zusetzt und eine Zeitlang erhitzt. Versagt dies Verfahren bei der zu untersuchenden Lösung, so muss man den Niederschlag mit ein wenig schwefliger Säure in Lösung bringen, mehr Silbersalz zufügen und die Oxydation mit Persulfat wiederholen.

10. Calcium und Strontium (Barium).

A. Trennung von Magnesium.

a) Die Oxalate von Calcium und Strontium werden gemeinschaftlich gefällt und geglüht.

Das gesamte, während der Kieselsäureabscheidung von der Schale losgelöste Platin befindet sich bis auf den kleinen, zusammen mit dem Mangansulfid ausgefallten Anteil, nun im Schwefelammoniumfiltrat. (9. B, a), β , S. 116.) Seine Abscheidung an dieser oder anderer Stelle ist völlig überflüssig. Auch ist gewöhnlich die Entfernung des Chlorammoniums nicht notwendig, denn meist ist es nicht in übermässiger Menge vorhanden, wenn die erste Fällung mit Ammonium- oder Natriumacetat vorgenommen wurde¹⁾. Daher fällt man, ohne das Schwefelammonium erst zu zerstören, in Siedehitze mit Ammoniumoxalat das Calcium und Strontium aus. Den von ausgeschiedenem Platinsulfid oft dunkel gefärbten Niederschlag löst man nach dem Glühen wieder in Salzsäure, kocht mit Ammoniak um zuweilen vorhandenes Aluminium herauszunehmen und fällt wie vorher, nur in kleiner Flüssigkeitsmenge. Die gewogenen Oxyde führt man in ein Kölbchen von 20 ccm Inhalt über, löst in verdünnter Salpetersäure, dampft zur Trockne, zuletzt bei 150 bis 160°, und trennt Calcium und Strontium mit Äther-Alkohol²⁾, wie unten beschrieben (B, S. 121).

Das dann ermittelte Gewicht des Strontiumoxydes zieht man vom Gesamtgewicht beider Oxyde ab und erhält so die Menge des Kalkes. Die Weiterbehandlung der Filtrate ist unter „Magnesium“ (II. S. 125) geschildert.

¹⁾ Gingen zwei oder drei Fällungen mit Ammoniak allein voraus, so verdampft man das zweite und dritte Filtrat rasch zur Trockne und entfernt durch Glühen die Ammonsalze.

²⁾ Über neuerliche Verbesserungen dieser Trennung in ihrer Anwendung bei grösseren Mengen s. R. Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. 32, 189, 312 (1893).

b) Bemerkungen über doppelte Fällung, Auswaschen und Glühen der Oxalate.

Zur Trennung des Calciums vom Magnesium muss gesagt werden, dass für die Erzielung genauer Werte zwei Fällungen mit Ammoniumoxalat wesentlich sind. Es ist nicht nur zu befürchten, dass Magnesium zum Teil mitgefällt wird, sondern auch dass Natrium zurückbleibt. Denn man weiss jetzt allgemein, dass durch Calciumoxalat Natriumverbindungen gern zurückgehalten werden. Dieser Gegenstand ist von T. W. Richards, C. T. McCaffrey und H. Bisbee¹⁾ genau untersucht worden. Sie warnen auch vor zu langem Auswaschen mit heissem Wasser wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Calciumoxalats. Dieser Punkt verdient ernstere Beachtung, als ihm von den Analytikern gewöhnlich geschenkt wird.

Niederschlag und Filter werden nass verbrannt. Nachdem das Papier verkohlt und verascht ist, erhitzt man bei bedecktem Tiegel in schräg stehender Gebläseflamme. Es ist ganz verkehrt, bei Verwendung eines wirklich guten Gebläses anzunehmen, das Gewicht werde erst nach längerem 'Glühen konstant. Für die Kalkmengen, die man antreffen kann, genügen 5 Minuten in der Regel vollauf. Bei gewöhnlichen Mengen genügt genau genommen sogar die volle Hitze eines guten Bunsenbrenners, denn ich selbst konnte innerhalb von 50 Minuten 3 g Calciumkarbonat in Oxyd umwandeln, und zwar so weitgehend, dass nachfolgendes Glühen im Gebläse das Gewicht nur noch um 1 mg verminderte. Das Erhitzen erfolgte natürlich im bedeckten Tiegel. Länger als eine halbe Stunde sollte das Calciumoxyd nicht im Exsikkator belassen werden, weil es bei längerem Verweilen darin beträchtlich an Gewicht zunimmt.

B. Trennung des Strontiums (Bariums) vom Calcium.**a) Mit Äther-Alkohol.**

Die in **A, a)** erhaltenen und sorgfältig getrockneten Nitrate werden mit soviel (höchstens 2 ccm) eines Gemisches aus gleichen Teilen absolutem Alkohol und Äther übergossen, als zur Lösung des Calciumsalzes eben nötig ist. Man unterstützt sie durch gelegentliches Umschwenken. Den verschlossenen Kolben lässt man über Nacht stehen, sammelt den unlöslichen Teil auf einem möglichst kleinen Filter und wäscht mit dem Lösungsgemisch aus. Nach dem Trocknen gibt man einige Kubikzentimeter heissen Wassers durch das Filter, auf dem zuweilen ein Rückstand von wenigen Zehntelmilligrammen zurückbleibt.

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci. 36, 375 (1901); Zeitschr. anorg. Chem. 28, 71 (1901).

Er besteht in der Regel weder aus Calcium noch einer anderen alkalischen Erde und sein Gewicht ist daher vom Kalk abzuziehen, falls er nicht aus dem Kölbchen selbst her stammt, in dem die Nitrate von Calcium und Strontium eingedampft wurden. Die Lösung des Strontiumnitrats wird in einem kleinen Becherglas mit ein paar Tropfen Schwefelsäure, dann mit dem eigenen Volumen Alkohol versetzt. Das Strontium scheidet sich als Sulfat aus. Nach zwölfstündigem Stehen bringt man es zur Wägung und prüft es schliesslich mit dem Spektroskop auf die Abwesenheit von Calcium und Barium.

b) Mit Amylalkohol.

Weil das Strontiumnitrat in Amylalkohol etwas löslich ist, scheint Brownings Methode¹⁾ zur Trennung der kleinen Mengen Strontium, die man in Gesteinen meist nur antrifft, vom Calcium nicht geeignet zu sein. Anders ist das im Falle des Bariums, dessen Nitrat nach Browning in absolutem Amylalkohol ganz unlöslich ist.

C. Verhalten des Bariums.

Nur wenn es in Mengen über 3 bis 4 mg ursprünglich im Gestein enthalten ist, und sehr oft auch nur dann, wenn es sehr viel reichlicher vorhanden ist²⁾, findet sich in dem geglühten Niederschlag von Calcium und Strontium ausser in spektroskopischen Spuren jemals Barium. Es wird dann durch Äther-Alkohol oder Amylalkohol zusammen mit Strontium abgeschieden. Das Gemisch beider behandelt man wie unten beschrieben, mit Ammoniumchromat zur Ermittlung des Strontiumwertes. Das Barium bestimmt man am besten in einer besonderen Probe. (Vergl. „Barium“ 13. S. 140.)

D. Trennung des Strontiums von Barium.

Auf den Erfahrungen von R. Fresenius und Anderen fussend haben A. Skrabal und L. Neustadl³⁾ den Weg gezeigt, auf dem man allein eine weitgehend angenäherte Abtrennung des Bariums vom Calcium und Strontium erreichen kann. Man gebraucht dazu folgende Lösungen:

Ammoniumbichromat, 100 g im Liter,
Ammoniumacetat a 300 g neutralisiert mit Ammoniak im Liter,
Ammoniumacetat b 20 ccm Lösung a auf 1 Liter verdünnt.
Die Acetatlösungen sollten eher alkalisch als sauer reagieren.

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 43, 50, 314 (1892).

²⁾ W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 16, 83 (1894); Chem. News 69, 147 (1894).

³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 44, 742 (1906).

Für die Mengen, wie sie von den genannten Forschern verwendet wurden (0.135 g BaO als Chlorid und ebensoviel SrO), ist die Arbeitsweise die folgende:

Die neutrale oder ganz schwach saure Lösung wird mit überschüssigem Ammoniumacetat versetzt (10 ccm von Lösung a). Dann erhitzt man sie zum Sieden und fügt unter starkem Umschwenken etwa 5 ccm der Bichromatlösung hinzu. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung durch ein Filter von dem völlig abgesetzten Niederschlag abgossen. Diesen wäscht man durch Dekantieren mit Ammoniumacetat (Lösung b), bis die abfließende Lösung keine gelbe Färbung mehr erkennen lässt (die gesamte Waschflüssigkeit betrage 100 ccm). Jetzt löst man den auf dem Filter befindlichen Teil des Niederschlages wieder in das Becherglas hinein durch Übergießen mit warmer verdünnter Salpetersäure und wäscht das Filter aus. Dann bringt man durch weiteren Säurezusatz den Rest des Chromats auch in Lösung und fügt Ammoniak hinzu bis der wiedererscheinende Niederschlag nicht mehr verschwindet. Nun gibt man von neuem Ammoniumacetat (10 ccm von Lösung a) hinzu, erhitzt unter lebhaftem Umschwenken zum Sieden und lässt langsam erkalten. Der Niederschlag wird durch Dekantieren mit Ammoniumacetatlösung b ausgewaschen. Man trocknet das Bariumchromat, verascht das Filter für sich, glüht und wägt als $BaCrO_4$.

Nach dem Einengen in Gegenwart von etwas Salpetersäure kann man aus den vereinigten Filtraten mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat das Strontium fällen und als Karbonat bestimmen, oder man löst das Karbonat wieder, versetzt mit Schwefelsäure und Alkohol und wägt das Sulfat.

Vermutlich würde bei dem geringen Bariumgehalt, den man in Gesteinen antrifft, eine einzige Bichromatfällung ausreichen; sobald aber irgend beträchtliche Mengen abzuschcheiden sind, ist das nicht der Fall.

E. Andere Verfahren, das Gewicht des Calciums zu ermitteln.

Allgemeines.

Andere, mehr oder weniger beliebte Verfahren, das Calcium nach der Fällung als Oxalat zu bestimmen, sind das maassanalytische mit Kaliumpermanganat und dann die Umwandlung des Oxalats entweder in das Karbonat, Sulfat oder Fluorid. Keins von ihnen mit Ausnahme des zweiten, ist in der Gesteinsanalyse verwendbar, wenn Strontium bestimmt werden soll, alle aber geben scheinbar gute Werte in den Fällen, in denen auf dies Element keine Rücksicht zu nehmen ist.

Sie sind indessen im Laboratorium der Landesanstalt nicht nachgeprüft worden, obwohl O. Brunck¹⁾ durch Vergleichung der verschiedenen gewichtsanalytischen Bestimmungsweisen findet, dass sie alle bei Doppelanalysen besser unter sich stimmende Werte ergeben als die Oxydmethode. Sie sind daher, ebenso wie die maassanalytische Bestimmung im Folgenden kurz beschrieben.

Zu Bruncks Ausführungen indessen über die Wägung als Oxyd muss gesagt werden, dass solche Abweichungen, wie er sie findet, im Laboratorium der Landesanstalt nie beobachtet worden sind. Unsere Doppelanalysen stimmen ebensogut untereinander überein, wie es die seinigen bei Verwendung der anderen Methoden tun. Dass er beim Oxydverfahren zu hohe und voneinander abweichende Werte erhält, liegt vermutlich daran, dass er mit senkrecht anstatt mit schief gerichteter Flamme glüht. Die Überführung des Oxydes in das Sulfat, mit Schwefelsäure direkt oder über das Fluorid hinweg, vollzieht sich nach meiner Meinung, die sich auf die Erfahrung bei der Umwandlung von Bleichlorid in Bleisulfat stützt, unter keinen Umständen leicht. Wenn bei der Einwirkung der betreffenden Säure sogleich eine unlösliche Verbindung entsteht, dann wird immer zu befürchten sein, dass kleine Anteile des ursprünglichen Niederschlages für die Säure unzugänglich werden und der Umwandlung entgehen, selbst wenn zweimal oder häufiger mit neuen Mengen Säure eingedampft wird.

Ferner ist zweifelhaft, ob der Gewichtsverlust des Tiegels durch Verflüchtigung von Platin, wenn man Kalk im Gebläse glüht, wirklich so gross ist, wie Brunck meint. Dass Bariumoxyd, in Berührung mit Platin erhitzt, dieses stark angreift, ist bekannt, und gewiss tut es auch Kalk in geringerem, aber merklichem Maasse. Man kann das leicht zeigen, wenn man Calciumoxyd, das eine halbe Stunde im Platintiegel Gebläseshitze ausgesetzt war, in Salzsäure löst und das gelöste Platin ausfällt und wägt. Seine Menge pflegt nahezu, und zuweilen völlig, dem Gewichtsverlust des Tiegels gleich zu sein.

a) Maassanalytisches Verfahren.

Das ausgewaschene Oxalat spült man in ein Becherglas und laugt das Filter in dasselbe Glas hinein mit heisser verdünnter Schwefelsäure aus. Dies Ausziehen darf nicht unterlassen werden, weil einfaches Spülen nicht alles Oxalat aus den Filterporen fortnimmt. Wenn nötig, gibt man mehr Säure hinzu und setzt den Inhalt des Glases mässiger Wärme aus, bis man vollständiger Zersetzung sicher sein kann. Dann titriert man bei etwa 70° mit Permanganatlösung. Diese stellt

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 45, 77 (1906).

man am besten gegen reinen isländischen Doppelspat ein, der in Salzsäure gelöst und durch Fällung in Oxalat umgewandelt wurde.

b) Wägung als Karbonat.

Das Oxalat wird durch vorsichtiges Glühen in Karbonat verwandelt und dies dann mit ein paar Tropfen Ammoniumkarbonatlösung erwärmt. Die Flüssigkeit dampft man behutsam fort, glüht den Rückstand gelinde bis zu eben sichtbarer Rotglut und wägt. Die Behandlung mit Ammoniumkarbonat usw. wiederholt man, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert.

c) Wägung als Sulfat.

Das durch starkes Glühen des Oxalats gewonnene Oxyd löscht man vorsichtig mit Wasser ab und gibt Schwefelsäure in geringem Überschuss hinzu. Nachdem die Flüssigkeit durch Abdampfen eingeeengt ist, vertreibt man die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade (Fig. 2 S. 24). Das trockene Sulfat erhitzt man (kurze Zeit auf schwache Rotglut) und wägt es. Die Behandlung mit Säure usw. wird bis zum Eintreten unveränderlichen Gewichts wiederholt.

d) Wägung als Fluorid.

Das stark geglühte, dann mit Wasser gelöschte Oxyd wird mit Flussäure übergossen, deren Überschuss auf dem Wasserbade entfernt wird. Der kurze Zeit geglühte Niederschlag wird gewogen. Durch Wiederbehandlung mit Säure usw. erreicht man Gewichtskonstanz. Nach Brunck ist dies Verfahren einfacher als die Karbonat- und die Schwefelsäuremethode und liefert in den Händen des Ungeübten bessere Werte, während er für den erfahrenen Analytiker die Bestimmung als Sulfat als die beste ansieht.

II. Magnesium.

A. Fällung.

a) Bedingungen für die Erzielung eines normalen Niederschlages.

Ungeachtet der ungeheuren Menge von Einzeluntersuchungen, die über den Gegenstand ausgeführt sind, gibt es doch wenige analytische Verfahren, über die eine so grosse Unsicherheit geherrscht hat und auch noch herrscht, wie gerade über die Fällung des Magnesiums als Ammoniummagnesiumphosphat. Die Arbeit von H. Neubauer¹⁾, von

¹⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1896, 435.

F. A. Gooch und Martha Austin¹⁾ teilweise bestätigt und ergänzt, schien das Gebiet erfreulich zu klären. Neubauer fand, dass die Fällung eine vollständige ist auch in Gegenwart grosser Mengen von Ammoniumsalzen, einschliesslich des Oxalats, dass aber die Zusammensetzung des Niederschlages durch Ammonsalze und auch durch die Art seiner Herstellung stark beeinflusst wird. Gooch und Austin zeigten, dass die grosse Menge Ammoniaks vom spez. Gew. 0.96, die gewöhnlich vorgeschrieben wird (ein Drittel des ursprünglichen Lösungsvolumens) nicht nur unnötig, sondern sogar schädlich ist, wenigstens solange, bis sich der Niederschlag völlig gebildet hat. Die genannten Forscher stimmen darin überein, dass nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen — Abwesenheit eines grossen Überschusses an Fällungsmittel, an Ammoniumsalzen und an Ammoniak — ein Niederschlag von normaler Zusammensetzung erhalten werden kann. (Siehe unten.) Ein solcher entsteht nicht, scheint aus den Arbeiten klar zu sein, wenn in der üblichen Weise die ammoniakalische Analysenflüssigkeit mit der fällenden Phosphatlösung versetzt wird. Diese sollte vielmehr zu der sauren Magnesiumlösung hinzugefügt werden, und dann erst sollte man Ammoniak in geringem Überschuss dazugeben.

Der in der gewöhnlichen Weise hergestellte Niederschlag weicht in seiner Zusammensetzung von dem normalen Salz ab, insofern er mehr Ammonium im Verhältnis zum Magnesium enthält; er kann z. B. eine Beimischung eines Salzes der Formel $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ haben. Das hat, wenn dann in der üblichen Weise geglüht wird, den Erfolg, dass man zu viel Magnesium findet, weil sich etwas Metaphosphat gebildet hat. Um diesen Fehler auszuschliessen, hält es Neubauer für unbedingt nötig, den Niederschlag eine halbe Stunde lang zu glühen und dann nach erneutem halbstündigem Erhitzen auf Gewichtskonstanz zu prüfen. Das Phosphat ist dann vollständig in Pyrophosphat verwandelt, das gegen weiteres Erhitzen im Gebläse völlig beständig ist. (Vergl. jedoch **B, a**), S. 128). Das Metaphosphat hat bei dieser hohen Temperatur unter Verflüchtigung von P_2O_5 auch Pyrophosphat gebildet: $2 Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5$. Neubauer arbeitet mit dem üblichen Überschuss an Ammoniak, das er zugibt, nachdem sich die Hauptmenge des Niederschlages ausgeschieden hat, und es bleibt zu untersuchen, ob bei der Arbeitsweise von Gooch und Austin der Niederschlag immer genau genug der Formel $Mg(NH_4)PO_4$ entspricht, um ein Glühen im Gebläse überflüssig zu machen. Gooch und Austin weisen auf eine Abänderung hin, die schon vor langer Zeit

¹⁾ Am. Journ. Sci. (4) 7, 187 (1899); Chem. News 79, 233, 244, 255 (1899); Zeitschr. anorg. Chem. 20, 121 (1899).

Walcott Gibbs¹⁾ vorgeschlagen hat, und bei der das Phosphat und das Magnesiumsalz in neutraler Lösung zunächst wenige Minuten gekocht und erst dann nach dem Erkalten mit Ammoniak versetzt werden. Die Ergebnisse sollen sehr genau sein, doch versichert K. K. Järvinen²⁾ das Gegenteil. Er erhält einen richtig zusammengesetzten Niederschlag nach zwei eigenen Verfahren, von denen er das Folgende als das bequemere und zuverlässigere ansieht, weil dabei Ammoniumsalze ohne Einfluss auf das Ergebnis sind. Es ist ebenso anwendbar bei der Fällung von Phosphorsäure mit Magnesiamischung.

Die heisse Magnesialösung, die wenigstens 2–3 g Ammoniumsalze (damit kein Magnesiumhydroxyd ausfällt), und 20–30 ccm 10%iger Ammoniakflüssigkeit auf je 0.4 g $Mg_2P_2O_7$ enthält, wird zum Sieden erhitzt und allmählich mit dem Fällungsmittel versetzt. Dann gibt man mehr Ammoniak hinzu und lässt erkalten. Es bildet sich ein grobkörniger Niederschlag, der, wie behauptet wird, durchweg aus Magnesiumammoniumphosphat besteht. Diese Arbeitsweise von Järvinen wurde befolgt, wenn nur eine Fällung des Magnesiums beabsichtigt war. Für eine zweite scheint sie nicht geeignet zu sein. Da aber doppelte Fällung bei der Gesteinsanalyse stets erforderlich ist, so erscheint es nicht vorteilhaft, sein Verfahren für unsere Zwecke zu übernehmen.

b) Die Fällung.

a) Erste Fällung. Sie wird im ersten Filtrat der Calciumabtrennung (s. S. 120) ohne weitere Vorsichtsmaassregeln mit saurem Natrium-Ammoniumphosphat³⁾ vorgenommen. Es kann ein deutlicher Überschuss von Ammoniak vorhanden sein, der jedoch nicht an die sonst vorgeschriebenen Mengen heranreichen soll. Nur wenn sehr wenig Magnesium vorliegt, ist es vorteilhaft, die Ammonsalze vorher zu vertreiben und das auch nur um eine raschere Ausscheidung des Niederschlages zu erreichen. Dass grosse Mengen dieser Salze die Fällung verzögern, und, ebenso wie auch die Herstellungsweise, die Zusammensetzung des Niederschlages beeinflussen, kommt nur bei einmaliger Fällung oder bei der letzten von zwei und mehreren in Betracht.

Durch einen mechanischen Rührer die Flüssigkeit dauernd in Bewegung zu halten empfiehlt sich; die Zeit, bis der Niederschlag sich

1) Am. Journ. Sci [3] 5, 114 (1873).

2) Zeitschr. anal. Chem. 44, 335 (1905).

3) Der Einwand, der von einer Seite gegen den Gebrauch dieses Salzes zu Gunsten des sauren Dinatriumphosphats gemacht worden ist, entbehrt, soweit unsere Erfahrung zeigt, jeglicher Begründung.

völlig ausgeschieden hat, wird dadurch bedeutend abgekürzt. Sie ist im allgemeinen umso kürzer, je mehr Magnesium vorhanden ist.

β. Zweite Fällung. Der Niederschlag ist gewöhnlich stark mit Platinsulfid verunreinigt. Dies schadet jedoch nichts, denn es bleibt auf dem Filter, wenn man das Phosphat wieder in Salzsäure löst. Hierzu sollte nicht mehr als die eben nötige Menge verwendet werden. Die so erhaltene Lösung wird mit der des geglühten Eindampfrückstandes vom zweiten Calciumfiltrat (10. A, a), S. 120) vereinigt und wenn nötig verdünnt. Man gibt wenige Tropfen Natrium-Ammoniumphosphat hinzu und versetzt dann tropfenweise mit einem geringen Überschuss von Ammoniak. Unter Umrühren wartet man die völlige Ausscheidung des Niederschlages ab. Erst wenn das geschehen, fügt man mehr Ammoniak hinzu.

B. Sammeln und Glühen des Niederschlages.

a) Gewöhnliche Arbeitsweisen.

Es wäre vorteilhaft, den Niederschlag in einem Gooch-Tiegel zu sammeln, vorausgesetzt, dass der verwendete Asbest sich dazu eignet und nicht die serpentinarartige Varietät ist, die man so oft im Handel findet. Da aber der Niederschlag nach dem Glühen auf Verunreinigungen geprüft werden muss, so ist doch am besten, einen gewöhnlichen Platintiegel zu verwenden. Neubauer trocknet, verascht im Tiegel das Filter, ohne den Niederschlag davon abzutrennen und verwendet das Gebläse erst, wenn aller Kohlenstoff verbrannt ist¹⁾. Die Gefahr, dass beim Erhitzen des Niederschlages in Gegenwart von Papier das Platin angegriffen wird, ist ausserordentlich gering, obwohl in unserer Erfahrung es ein oder zweimal vorgekommen ist, dass ein Tiegel dabei zerstört wurde. Warum in diesen Fällen und nicht den hunderten der übrigen eine Reduktion eintrat, ist nicht bekannt.

Den in das feuchte Filter eingewickelten Niederschlag trocknet man am besten im Tiegel selbst und verkohlt dann das Papier vorsichtig, wobei man ein Entflammen verhindert. Über nach und nach gesteigerter Flamme brennt man die Kohle fort und glüht dann schliesslich lange Zeit in schwacher Gebläseflamme. Dies wiederholt man bis zu gleichbleibendem Gewicht, damit man sicher sein kann, dass jegliches P_2O_5 verflüchtigt ist, das etwa über den für das Pyrophosphat erforderlichen Wert hinaus anwesend sein sollte. (Vergl. A, a), S. 126).

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 33, 362 (1894).

Eine Zeit lang sprachen in der Landesanstalt die Erfahrungen der Chemiker entschieden dagegen, Pyrophosphat-Niederschläge, gleich ob aus Magnesium- oder aus Phosphatlösungen erhalten, nach der Vorschrift Neubauers zu glühen. Bei kleinen Mengen schmolz das Salz teilweise oder ganz und dann schien heftige Reduktion stattzufinden; der Tiegel war, wie sich nach dem Herauslösen des Pyrophosphats durch die Verminderung seines Leergewichtes herausstellte, ziemlich stark angegriffen. Vermutlich rührte das daher, dass das verwendete Gebläse eine höhere Temperatur besass als dasjenige Neubauers, der ganz ausdrücklich versichert, dass weder reines Pyrophosphat noch der Tiegel, auch bei stundenlangem Glühen, den geringsten Gewichtsverlust erleiden. Das scheint zuzutreffen bei Anwendung eines Gebläses, das nur mässige Wirkung besitzt und den Tiegelinhalt nicht bis 1100° erhitzt. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluss geringe Mengen fremder Phosphate auf die Schmelzbarkeit des Magnesiumpyrophosphats ausüben. Järvinen fand, dass die nach der Gibbs'schen Arbeitsweise hergestellten Niederschläge leicht schmolzen und zu hohe Werte gaben und dass ferner $Mg_2P_2O_7$ ein wenig P_2O_5 in der Gebläsehitzte abgibt.

b) Abänderung von Ulbricht.

Eine Zeit lang wurde das zuerst von R. Ulbricht, später von K. Brookmann und auch von L. L. de Koninck empfohlene Verfahren angewendet. Dies besteht darin, dass man das Ammoniummagnesiumphosphat mit Salpetersäure vom Filter in einen gewogenen Tiegel hineinlöst, zur Trockene dampft¹⁾ und darauf glüht. Es wird dabei angenommen, dass der Glührückstand Pyrophosphat ist. Bald wurde jedoch beobachtet, dass die erhitzte Masse, besonders wenn grosse Mengen vorlagen, sich nicht immer vollständig in Salzsäure löste, sondern dass dabei zuweilen kleine Körner eines weissen Rückstandes blieben, der scheinbar in Säuren völlig unlöslich ist. Er enthält keine Kieselsäure, sondern nur die Bestandteile eines Magnesiumphosphats und könnte ein eigentümliches Metaphosphat sein. Ob seine Entstehung auf eine falsche Zusammensetzung des ursprünglichen Magnesiumniederschlags oder auf eine denkbare Veränderung durch die Salpetersäure während des Eindampfens im Tiegel zurückzuführen ist, bleibt noch zu untersuchen. Bis dies nicht geschehen ist, kann diese Arbeitsweise nicht empfohlen werden.

¹⁾ Dabei tritt, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, fast immer eine mehr oder weniger starke Rotfärbung auf, ein sehr empfindlicher Hinweis auf die Spuren Mangan, die sich stets der Fällung mit Schwefelammonium oder Brom entziehen.

C. Entfernung von Verunreinigungen an Barium, Calcium und Mangan.

a) Barium.

Im zweiten Magnesiumniederschlage pflegt Bariumphosphat als Verunreinigung nicht enthalten zu sein, es sei denn, dass beträchtliche Mengen Barium im Gestein vorliegen. In diesem Falle wird es vor der endgültigen Fällung des Magnesiums mit Schwefelsäure entfernt.

b) Calcium.

Calcium indessen fehlt wohl selten; man kann es in folgender Weise bestimmen und in Anrechnung bringen:

Das geglühte Pyrophosphat wird in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst. Man versetzt mit soviel absolutem Alkohol, dass dieser schliesslich 90—95% der endgültigen Lösung ausmacht. Nach dem Verlaufe mehrerer Stunden wird der zuweilen fast unsichtbare Niederschlag von Calciumsulfat auf ein kleines Filter gebracht, durch Auswaschen mit Alkohol von der Phosphorsäure befreit, getrocknet und in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst. Dann versetzt man die ammoniakalisch gemachte, heisse Lösung mit einigen Kristallen Ammoniumoxalat und erhitzt weiter, bis ein Niederschlag sichtbar wird. Nach kurzer Zeit kann man diesen filtrieren; man glüht ihn und wägt als Calciumoxyd. Sein Gewicht, durchschnittlich ein halbes Milligramm betragend, rechnet man zu dem bereits gefundenen Kalk hinzu und zieht es als Tricalciumphosphat (nicht Pyrophosphat) vom Magnesiumpyrophosphat ab, um den wahren Magnesiumwert zu ermitteln. Das alkoholische Filtrat wird eingedampft, zur Zerstörung der organischen Bestandteile geglüht und, wie weiter unten in c) angegeben, auf Mangan geprüft.

Ein anderer, weniger zuverlässiger Weg, das Calcium aus dem Pyrophosphatniederschlag abzutrennen, der aber oftmals erlaubt, im Verlaufe der Analyse möglicherweise vorher der Fällung entgangene, kleine Mengen Aluminium und Eisen wiederzugewinnen, ist der Folgende:

Das geglühte Pyrophosphat wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit macht man mit Ammoniak alkalisch und gibt tropfenweise Essigsäure hinzu, bis die Lösung, die zweckmässig 10—30 ccm beträgt und nicht heiss ist, klar wird. Hin und wieder bleiben einige kleine Flocken ungelöst. Man filtriert sie ab, glüht und wägt und zieht ihr Gewicht von dem des Magnesiumphosphats ab, wenn sie sich als magnesiumfrei erweisen; oft sind sie jedoch magnesiumhaltig

(s. c), unten). Meist bestehen sie ganz oder teilweise aus Phosphaten des Aluminiums, Eisens oder Mangans und häufig zeigen sie nach dem Glühen eine rötliche Färbung. Ist ein Überschuss von Essigsäure verwendet worden, so wird er vorsichtig mit Ammoniak fortgenommen. Dann gibt man ein bis zwei Tropfen Ammoniumoxalatlösung hinzu und setzt das Bechergläschen nach Bedarf 12 Stunden beiseite. Fast immer erscheint schon bald ein geringer Niederschlag, der, wenn er feinkörnig ist, und nicht an der Glaswand haftet, als reines Calciumoxalat angesehen werden darf; sonst enthält er, oder ist sogar grösstenteils, Magnesiumoxalat. In diesem Falle wird filtriert, gegläht, wiedergelöst und von neuem gefällt. Sein endgültiges Gewicht, durchschnittlich etwa ein halbes Milligramm betragend, rechnet man zu dem bereits gefundenen Kalk hinzu und zieht es als Tricalciumphosphat (nicht Pyrophosphat) vom Magnesiumpyrophosphat ab, um den wahren Magnesiumwert zu ermitteln. Wenn dieses Reinigungsverfahren zufriedenstellende Werte ergeben soll, so muss es mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden.

c) Mangan.

Eine Trennung des Eisens, Aluminiums und Mangans voneinander in dem unter Methode 2 in b) oben erwähnten geringen flockigen Niederschlage verlohnt der Mühe nicht, wenn in den vorhergehenden Abschnitten der Analyse mit Sorgfalt verfahren wurde. Die ersten beiden Bestandteile, die möglicherweise erst nach der schon ausgeführten Abtrennung des Eisens und Aluminiums hineinkamen, sind hier in Beträgen vorhanden, die nur einen sehr kleinen Teil ihrer Gesamtmenge im Gestein ausmachen. Das an dieser Stelle gefundene Mangan jedoch kann ein merklicher Anteil der insgesamt vorhandenen Menge dieses Elements sein, wenn nicht vorher im Verlauf der Analyse durch Brom oder Ammoniumpersulfat für seine Entfernung Sorge getragen wurde. Man bringt daher den Niederschlag in salpetersaure oder schwefelsaure Lösung. Aber auch die in b) erhaltene Lösung des Magnesiumpyrophosphats ist manganhaltig. Sie wird daher zur Trockne verdampft und durch Glühen von Ammonsalzen befreit. Den Rückstand dampft man mehrfach mit wenigen Tropfen Salpetersäure oder einmal mit Schwefelsäure ein, um sicher alles Chlor zu vertreiben und vereinigt ihn mit der oben erwähnten Lösung. Das Mangan wird nun nach 9. C, b), S. 118 kolorimetrisch bestimmt und zu dem bereits gefundenen hinzugerechnet, wenn man es nicht vorgezogen hat, die Gesamt-manganmenge in einem besonderen Teil der Probe zu ermitteln. In jedem Falle muss die hier gefundene Menge, wenn sie irgend

in Betracht kommt, vom Gewicht des Magnesiumpyrophosphats abgezogen werden.

Die Verteilung des Mangans zwischen Aluminium, Calcium und Magnesium, wenn zur Fällung des Aluminiums Ammoniak verwendet und eine Abtrennung des Mangans überhaupt nicht versucht wurde, zeigt die Tabelle auf Seite 115.

D. Die Durchschnittsmagnesiumbestimmung ist leicht mit einem Fehler behaftet.

Bei Bestimmung kleinerer Mengen Magnesium, wie sie in Kalksteinen und Portlandcementen vorkommen, findet, wie die Erfahrung gezeigt hat, die Mehrzahl der Analytiker mit grosser Regelmässigkeit bedenklich fehlerhafte, zu hohe Werte. Dem, der die vorhergehenden Seiten aufmerksam durchgelesen hat, werden die Ursachen erklärlich sein. Stets sollte man, wie beschrieben, auf Verunreinigungen prüfen, und sei es nur, um sich zu überzeugen, dass sie selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten nicht zu vermeiden sind.

12. Titan.

A. Kolorimetrische Bestimmung mit Wasserstoffsperoxyd.

a) Beschreibung des Verfahrens¹⁾.

Das von Weller herrührende Verfahren besteht in der Farbenvergleichung zweier mit Wasserstoffsperoxyd vollständig oxydierter Titansulfatlösungen, der zu untersuchenden und einer solchen von bekanntem Gehalt an Titansulfat. Jedesmal beim Öffnen einer frischen Flasche des Peroxyds sollte man durch Titration mit Permanganat seinen Gehalt feststellen und nach einigen Wochen diese Wertbestimmung wiederholen, denn aus der Unkenntnis über den Grad seiner Zersetzung können ernste Fehler erwachsen.

Schon Spuren Flussäure in dem Superoxyd wie auch in der Titanlösung machen das Verfahren ungenau²⁾, daher muss man sich in dieser Hinsicht über die Beschaffenheit des Wasserstoffsperoxyds genaue Kenntnis verschaffen, wenn man nicht das ausgezeichnete Perhydrol (Merck) oder ein ähnliches Präparat zur Verfügung hat; das im Handel vorkommende ist oft fluorhaltig. Über Reinheitsproben siehe S. 33. Auch darf das Peroxyd nur allerhöchstens Spuren Phosphorsäure enthalten (siehe **b**, γ).

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. **15**, 2593 (1882).

²⁾ W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. **17**, 718 (1895); Chem. News **72**, 158 (1895); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. **167**, 56 (1900).

Dunnington¹⁾ hat darauf hingewiesen, dass es nötig ist, in Lösungen, die in dieser Weise auf Titan geprüft werden sollen, für einen Gehalt von mindestens 5% Schwefelsäure Sorge zu tragen, um, wie er meint, eine Rückbildung von Metatitansäure zu verhüten. Die ihrerseits durch Wasserstoffsuperoxyd nicht gefärbt wird. P. Faber²⁾ scheint nachgewiesen zu haben, dass in Abwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure eine deutliche Färbung nicht deshalb ausbleibt, weil eine solche Rückbildung eintritt, sondern deswegen, weil sich ein nur sehr schwach gefärbtes basisches Sulfat bildet. Er zeigte, dass das normale Sulfat schon bei mässigen Temperaturen Säure abgibt und selbst in einer Bisulfatschmelze basisch wird.

Die Vorratslösung von Titansulfat³⁾, die wie in der Fussnote 3 beschrieben ist, bereitet wurde, stellt man so ein, dass sie möglichst angenähert 1 cg TiO_2 in 10 ccm enthält. Von dieser Flüssigkeit mischt man 5 ccm (oder 10, wenn es nötig ist), mit genügend viel Wasserstoffsuperoxyd (2 ccm 3%-iger Lösung sind für 10 ccm der Vergleichslösung reichlich) und füllt mit schwacher Schwefelsäure im Messkolben, je nach der angewendeten Menge, zu 50 oder 100 ccm auf. Jedes Kubikzentimeter der verdünnten Vergleichslösung entspricht dann ungefähr 0.1 mg TiO_2 .

In der Regel kann man das Titan sehr bequem in derselben Lösung bestimmen, die zur massanalytischen Ermittlung des Gesamteisens gedient hat (γ , S. 109). Sie wird, wenn nötig, auf weniger als 100 ccm eingeeengt, vollständig mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und, wenn der entstehende Farbton weniger tief ist als der der Vergleichslösung, in einem Kölbchen zu 100 ccm aufgefüllt und durchgemischt

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 13, 210 (1891).

²⁾ Chem. Ztg. 1907, 263.

³⁾ Als Ausgangsstoff eignet sich am besten Kaliumtitanfluorid K_2TiF_6 . Eine geeignete Menge hiervon wird aus kochendem Wasser ein oder mehrere Male umkristallisiert, getrocknet und in einem Glas mit Schlifstopfen aufbewahrt. Soviel wie zur Herstellung von einhalb bis ein Liter der Vergleichs-Titansulfatlösung nötig ist, wird in eine Platinschale hineingewogen und mehrfach, ohne dass die Masse trocken wird, mit konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, bis alles Fluor völlig vertrieben ist. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, das soviel Schwefelsäure enthält, dass nach dem endgültigen Verdünnen die Lösung an Schwefelsäure fünfprozentig ist. Zwei Anteile der so erhaltenen Lösung zu 50—100 ccm werden dann weiter verdünnt und in Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Man filtriert, wäscht bis zum Verschwinden des Alkalis mit heissem Wasser, verbrennt nass im Filter, glüht und wägt. Doppelanalysen müssen genau übereinstimmende Werte ergeben. Aus dem gefundenen Gehalt berechnet man dann die Stärke der Stammlösung. Den Stopfen der Vorratslösung fette man mit Vaseline ein und entnehme die jeweils nötige Menge Lösung stets mit der Pipette, nicht aber durch Ausgiessen.

oder gegebenenfalls in ganz entsprechender Weise auf ein grösseres Volumen verdünnt, so dass sie dann geringere Farbtiefe zeigt, als die andere Lösung. In eines der rechtwinkligen Glasgefässe (Fig. 5, S. 27) gibt man die zu untersuchende Flüssigkeit, in das andere aus einer Bürette 10 ccm Vergleichslösung und verdünnt diese nun aus einer anderen Bürette solange mit Wasser, bis kein Unterschied mehr in der Farbtonung beider Lösungen vorhanden ist. Man kann durch weitere Zusätze von je 10 ccm und Verdünnen bis zur Gleichheit der Färbung die Bestimmung wiederholen und aus den Einzelwerten das Mittel nehmen. Eine einfache Rechnung gibt dann den Prozentgehalt des Gesteins an TiO_2 , da die in den beiden Lösungen enthaltenen Mengen Titan sich verhalten wie ihre Volumina.

Bei Verwendung des bequemen, aber kostspieligen Kolorimeters nach Soleil-Duboscq oder der von O. Schreiner abgeänderten Form (Fig. 6, S. 29), oder der einfachen Nessler-Röhren braucht man natürlich die zu untersuchende Lösung, wenn ihr Farbton tiefer ist als der der Vergleichsflüssigkeit, nicht, wie oben beschrieben, zu verdünnen. Die Erfahrung hat indessen gezeigt, dass in stark gefärbten Lösungen Unterschiede nicht scharf wahrzunehmen sind und dass man viel bessere Werte erhält, wenn der Farbton nicht viel, oder überhaupt nicht tiefer ist als der oben angegebenen Stärke der verdünnten Vergleichslösung, das ist 0.1 mg im Kubikzentimeter, entspricht. Für die Titanmengen, die gewöhnlich in Gesteinen gefunden werden, und die meist unter 1% liegen, aber bis 3% und noch höher ansteigen können, gibt das kolorimetrische Verfahren Werte, die denen des besten gewichtsanalytischen völlig ebenbürtig sind, abgesehen davon, dass es sehr grosse Zeiterparnis mit sich bringt.

b) Berücksichtigung der Eisensulfatfarbe.

Der durch die gelbliche Farbe von Eisensulfatlösungen bedingte Fehler ist zu vernachlässigen, wenn nicht grosse Eisenmengen von etwa über 5% vorhanden sind. Ist dies doch der Fall, dann muss es, wie in **B, a)** S. 137 beschrieben ist, vor der Farbmessung entfernt werden, oder es muss eine Korrektion angebracht werden, was auf folgenden Wegen geschehen kann:

a) Man setzt die färbende Wirkung des in der Versuchslösung enthaltenen Eisens in Rechnung. Die Lösungen von Titansuperoxyd und von Ferrisulfat können auf ihre Farbtonung hin nicht unmittelbar miteinander verglichen werden, indessen haben Versuche ergeben, dass die Farbwirkung von 0.1 g Fe_2O_3 in 100 ccm fünf Prozent Schwefelsäure enthaltender Lösung ungefähr entspricht

0.2 mg mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiertem TiO_2 in 100 ccm Flüssigkeit. Dies führt zu einer Korrektur von nur 0.02% bei Verwendung von einem Gramm Gestein, das den ungewöhnlich hohen Eisengehalt von 10% Fe_2O_3 hat.

Die folgenden Wege führen bei hohem Eisengehalt vermutlich zu genaueren Werten, sind aber nicht so bequem.

β) Durch Zusatz von Eisen zur Vergleichslösung. W. A. Noyes¹⁾ setzt zur Vergleichslösung annähernd soviel Ferrisalz hinzu, dass sie nach dem Einstellen auf Farbgleichheit denselben Eisengehalt hat wie die zu untersuchende. Bei dem in Fig. 6, S. 29 abgebildeten Apparat wäre das nicht angängig, wohl aber in Nessler-Röhren. Bei Verwendung des Kolorimeters der Landesanstalt (Fig. 5, S. 27) würde es sich vielleicht am meisten empfehlen, zuerst eine angenäherte Titanbestimmung auszuführen, um das Endvolumen der Vergleichslösung nach dem Verdünnen festzustellen. Dann würde man eine genaue Bestimmung machen, nachdem man zu einer neuen Probe der Vergleichslösung, wohl am besten in der Form des Ferriammonalauns die erforderliche Menge Eisensalz hinzugefügt hat. Diese erfährt man durch die folgende Rechnung: Wenn A die Menge der zu untersuchenden Lösung in Kubikzentimetern bedeutet, a die der Vergleichslösung, b diejenige des bei der vorläufigen Bestimmung verbrauchten Wassers, p die Gramme Fe_2O_3 in A und x die Menge Eisen als Fe_2O_3 , die für jedes Kubikzentimeter Verdünnungswasser bei der endgültigen Bestimmung hinzuzusetzen ist, dann ist $x = \frac{a + b}{A \cdot b} \cdot p$. Für

alle praktischen Zwecke würde es vermutlich genügen, dann die erforderliche Menge Eisensalz in fester Form der Vergleichslösung zuzusetzen, nachdem man bis nahe zur Farbgleichheit verdünnt hat, und, nachdem es sich gelöst hat, mit dem Verdünnen bis zur endgültigen Einstellung fortzufahren. Indessen hat dies Verfahren den Nachteil, dass bei jeder Vergleichung eine besondere Probe Eisensalz abzuwägen wäre, während bei dem vorigen die betreffende Menge allein durch die Menge der verdünnten Vergleichslösung und der zu ihrer weiteren Verdünnung dienenden Ferriammoniumsulfatlösung gegeben ist. Es versteht sich, dass eine neue Analysenflüssigkeit die Herstellung einer neuen Eisenlösung erfordert, mit der die Vergleichslösung verdünnt werden soll.

γ) Durch Zusatz von Phosphorsäure zur Vergleichslösung. Die Farbe von Eisensulfatlösungen kann durch Phosphor-

¹⁾ Journ. Anal. and Appl. Chem. 5, 39 (1891).

säure beseitigt werden. Von verschiedenen Seiten ist jedoch darauf aufmerksam gemacht worden, dass diese Säure die Titan-Peroxydfärbung bedeutend abschwächt. Es ist dies kein Grund gegen ihre Verwendung an dieser Stelle, denn man braucht nur eine entsprechende Menge Phosphorsäure zur Vergleichslösung hinzuzufügen. Sie kann als freie Säure oder auch in der Form eines Alkalisalzes verwendet werden.

Zunächst gibt man vor der endgültigen Verdünnung eine bekannte, zur Entfärbung des Eisens hinreichende Menge zu der Analysenflüssigkeit und stellt dann wie oben beim Eisen in β) fest, wieviel Phosphorsäure jedes Kubikzentimeter des schliesslich zum Verdünnen der Vergleichslösung notwendigen Wassers enthalten muss. Sowohl P. Faber in der auf S. 133 erwähnten Arbeit, wie auch J. H. Walton jun.¹⁾ haben diese Methode verwendet und ausgezeichnete Werte damit erhalten. Walton gibt Zahlen, aus denen die abschwächende Wirkung wachsender Mengen Phosphorsäure auf die Titanfärbung ersichtlich ist. Aus seinen Versuchen und aus solchen, die zur Bestätigung im Laboratorium der Landesanstalt angestellt wurden, geht hervor, dass bei sehr Phosphat reichen Mineralien und Erzen deren Phosphorgehalt in Anrechnung gebracht werden muss. Der Prozentgehalt an Phosphor in Gesteinen, indessen, ist selbst in aussergewöhnlichen Fällen zu klein, um die Farbwirkung des mit Superoxyd oxydierten Titans beeinträchtigen zu können.

c) Zweites Verfahren die auf Titan zu untersuchende Lösung herzurichten.

Wie oben (S. 109, γ und S. 133 12. A, a)) gesagt, kann man sehr zweckmässig die für die volumetrische Bestimmung des Eisens benutzte Lösung zur kolorimetrischen Ermittlung des Titans verwenden. Natürlich aber kann man auch eine andere Probe des Gesteinspulvers verwenden. Eine Zeitlang war es im Laboratorium der Landesanstalt gebräuchlich, die Titanbestimmung mit derjenigen des Bariums, so wie es im Bulletin Nr. 148 beschrieben ist, zu verbinden. Das Gestein wurde mit Flussäure²⁾ und Schwefelsäure aufgeschlossen, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure³⁾ aufgenommen, das Bariumsulfat

1) Journ. Am. Chem. Soc. 29, 481 (1907).

2) Man darf nicht vergessen, dass beim Abrauchen mit Flussäure allein Verluste an Titan durch Verflüchtigung eintreten, was nicht statt hat, wenn gleichzeitig Schwefelsäure zugegen ist.

3) Bei sauren Gesteinen hat man nun eine klare oder beinahe klare Lösung, und auch bei den am stärksten basischen bleibt kein grosser Rückstand, wenn man alles in ein kleines Becherglas überführt und gelinde kocht. Das dann noch Ungelöste kann ausser

usw. durch Filtration entfernt und in der Lösung schliesslich das Titan kolorimetrisch bestimmt. Die Vertreibung des Fluors muss eine vollständige sein, sonst erhält man, wie schon bemerkt (S. 132), zu wenig Titan. Es ist nicht immer leicht alle Flussäure zu verjagen und die Zeit, die dazu nötig ist, scheint in nicht geringem Maasse von der Natur der gerade vorliegenden Fluoride abzuhängen. Längst, nachdem man geneigt sein möchte, die Vertreibung der Flussäure für vollständig zu halten, verrät sich ihre Gegenwart zuweilen doch noch, wenn die auf der Oberfläche gebildete Kruste durchstochen wird.

B. Gewichtsanalytische Verfahren.

a) Goochs Verfahren.

α) Beschreibung des Verfahrens. Wenn Titan in Mengen über 4—5 Prozent vorliegt, oder wenn aus irgend einem andern Grunde die Verwendung eines gewichtsanalytischen Verfahrens wünschenswert ist, dann ist unter den wenigen zuverlässig nachgeprüften dasjenige von Gooch¹⁾ unerreicht. Mit ein paar geringfügigen, von T. M. Chatard²⁾ herrührenden Abänderungen besteht es in Folgendem:

Jede von Kieselsäure befreite Lösung des Gesteins kann verwendet werden. Das Erste ist die Entfernung des Eisens. Diese geschieht am besten in der Weise, dass man nach Zusatz von Weinsäure das Eisen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in die Ferrostufe überführt und es dann in ammoniakalischer Lösung durch weiteres Einleiten des Gases niederschlägt. Wird das Eisen vor der Fällung nicht reduziert, dann kann teilweise Titan mitgerissen werden³⁾. Der Zusatz von Weinsäure wird nach dem Gesamtgewicht der in Lösung zu haltenden Oxyde berechnet, das Dreifache der so ermittelten Menge ist reichlich. Nachdem vom ausgeschiedenen Eisensulfid abfiltriert ist, — es genügt ein mässiges Waschen wegen des meist verhältnismässig geringen Titan-gehalts — zerstört man die Weinsäure in folgender Weise:

Man bereitet eine Lösung von Kaliumpermanganat, die das Zweieinhalbfache der angewandten Menge Weinsäure an KMnO_4 in wenig

Bariumsulfat ein wenig Calciumsulfat, Zirkon, Andalusit, Topas und möglicherweise eine Spur Titan in irgend einer Form enthalten. Man schmilzt ihn daher längere Zeit mit Soda, laugt mit Wasser aus, schmilzt mit Kaliumpyrosulfat, löst in verdünnter Schwefelsäure, filtriert und vereinigt das Filtrat mit der Hauptlösung. Der unlösliche Teil ist dann hauptsächlich Bariumsulfat, das nach 13. A. S. 141 weiterbehandelt werden kann.

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci., n. F. 12, 435; Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 27, 16 (1886); Chem. News 52, 55, 68 (1885).

²⁾ Am. Chem. Journ. 13, 106 (1891); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 78, 87 (1891); Chem. News 63, 267 (1891).

³⁾ A. Cathrein, Zeitschr. f. Kryst. 6, 243 (1882) und 7, 250 (1883).

Wasser enthält, und fügt zum ammoniakalischen Filtrat der Eisenfällung soviel Schwefelsäure hinzu, dass nach vollständiger Zerstörung des Permanganats noch ein Überschuss bleibt. Nach Vertreibung des Schwefelwasserstoffs durch Kochen setzt man nach und nach das Kaliumpermanganat zu der in einem grossen Becherglase oder Kolben befindlichen, heissen Lösung. Es tritt eine heftige Reaktion ein. Wenn ein brauner bleibender Niederschlag von Manganihydrat erscheint, ist die Weinsäure völlig zersetzt und das ausgefällte Mangan wird mit ein paar Tropfen Ammoniumbisulfit oder schwefliger Säure wieder in Lösung gebracht.

Dann gibt man Ammoniak in geringem, sofort darauf Essigsäure in beträchtlichem Überschuss hinzu und setzt das Kochen noch einige Minuten lang fort. Dabei wird das Titan von der Hauptmenge des Aluminiums und von Calcium und Magnesium, soweit sie nicht schon vorher entfernt waren, und ebenso von dem künstlich hineingebrachten Mangan befreit. Der Niederschlag wird mit Essigsäure und schweflige Säure enthaltendem Wasser gewaschen und geglüht. Dann schmilzt man einige Zeit mit Soda und zieht zur Entfernung der Phosphorsäure und der Hauptmenge des zurückgebliebenen Aluminiums mit Wasser aus. Der Rückstand wird von neuem geglüht und mit Soda geschmolzen. Zu der im Tiegel erkalteten Schmelze gibt man konzentrierte Schwefelsäure, in der sie sich bei gelindem Erwärmen leicht löst. Die Lösung giesst man in eine kleine Menge kalten Wassers hinein und fällt das mitgelöste Platin aus siedender oder nahezu siedender Lösung mit Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Filtrieren und Abkühlen fällt man das Titan mit Ammoniak gerade aus und setzt eine gemessene Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an H_2SO_4 hinzu, bis es sich eben wieder auflöst. Man fügt soviel Essigsäure hinzu, dass die Lösung schliesslich zwischen 7 und 11 % an reiner Säure enthält. Sodann versetzt man unter Umrühren mit etwas mehr festem Natriumacetat als zur Neutralisation der angewendeten Schwefelsäure nötig ist. Bringt man jetzt die Flüssigkeit schnell zum Sieden, dann scheidet sich das Titan in flockiger und leicht filtrierbarer Form aus und die Fällung ist, nachdem man eine Minute gekocht hat, vollständig. Voraussetzung ist, dass die Arbeitsvorschrift genau befolgt wurde und Zirkon abwesend ist.

Der Niederschlag wird zuerst mit 7 % iger Essigsäure und dann mit heissem Wasser gewaschen. Nach 20 Minuten langem Glühen in einem guten Brenner kann er gewogen werden, und bei weiterem Glühen im Gebläse verändert sich sein Gewicht dann nicht mehr. Bei Gegenwart grosser Mengen Titan sollte man die Sodaschmelze usw.

wiederholen. Hat man sich einmal mit dem Verfahren vertraut gemacht, so erfordert in Wirklichkeit die Ausführung aller Einzelhandgriffe viel weniger Zeit als diese ausführliche Beschreibung vielleicht glauben macht.

β) Goochs Verfahren ist auf Zirkon haltige Gesteine nicht anwendbar. Bevor die kolorimetrische Methode eingeführt wurde, verfuhr man im Laboratorium der Landesanstalt stets nach Goochs Vorschrift. Man hatte die Erfahrung gemacht, dass es gelegentlich unmöglich war das Titan rein und vollständig abzuscheiden, besonders bei einer bestimmten Reihe ziemlich titanarmer Gesteine. Eine mühsame Untersuchung zeigte, dass die Schwierigkeit auf der Gegenwart von Zirkon beruhte. Dies hemmt in merklicher Weise die Fällung des Titans aus essigsaurer Lösung unter den durch Goochs Methode gegebenen Versuchsbedingungen.

Die eben erwähnten Gesteine enthalten bis zu 0.2% ZrO_2 , und diese Menge war imstande 0.3% Titandioxyd von der Fällung auszuschliessen. Der wirklich niedergeschlagene Anteil schied sich ausserdem nicht flockig ab, wie das in Abwesenheit von Zirkon der Fall ist, sondern machte beim Filtrieren Schwierigkeiten. Nach der Entfernung jedoch des Zirkons, die in der weiter unten (14. A, S. 143) beschriebenen Weise vorgenommen wurde, konnte man das gesamte Titan mit Leichtigkeit wie gewöhnlich niederschlagen.

b) Baskervilles Verfahren.

C. Baskerville¹⁾ hat vorgeschlagen, zur Trennung des Titans von Eisen und Aluminium die neutralisierte Lösung der Chloride ein paar Minuten mit schwefliger Säure zu kochen. Die von ihm angeführten Belegtrennungen zeigen genaue Werte, auch soll einmalige Fällung zur Erzielung eines eisenfreien und gut filtrierbaren Niederschlages genügen. Dies letzte und die völlige Fällbarkeit wurde durch die Versuche des Verfassers an titanhaltigen Eisenerzen vollkommen bestätigt. Jedoch fand sich, dass, wenn auch das Titan vollständig ausgefällt wird, doch eine Kleinigkeit Eisen mit in den Niederschlag geht, zum Beispiel etwa 0.25% Fe_2O_3 auf 8—10% TiO_2 . Zirkon würde vermutlich mit niederfallen (14. B, S. 145) und Phosphor vielleicht auch, doch ist dies letzte noch nicht untersucht, wie auch die Anwendbarkeit des Verfahrens auf Aluminium haltige Gesteine noch nicht erprobt ist.

1) Journ. Am. Chem. Soc. 16, 427 (1894).

c) Verfahren von Dittrich und Pohl.

Es ist bereits (8. C, b), S. III) auf den Fehler hingewiesen worden, der entstehen kann, wenn man versucht, Aluminium von Titan zu trennen durch Behandlung mit schmelzendem oder gelöstem Ätzkali in Abwesenheit grösserer Mengen Eisen. Ist dieses zu hinreichendem Betrage zugegen, dann kann die von Dittrich¹⁾ angegebene Arbeitsweise befolgt werden. Sie besteht darin, dass man die geglühten, nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Oxyde von Aluminium, Eisen, usw. im Silbertiegel mit Ätznatron schmilzt, den unlöslich bleibenden Teil mit Salzsäure in Lösung bringt, aus ammoniakalischer, weinsaures Salz enthaltender Lösung das Eisen als Sulfid fällt, und nach Zerstörung des Tartrats Titan (und Zirkon) mit Ammoniak niederschlägt. Man wägt beide gemeinschaftlich und bestimmt dann das Titan kolorimetrisch.

C. Das kolorimetrische und das Gooch'sche Verfahren sind den älteren Methoden überlegen.

Mit Rücksicht darauf, dass das Kolorimeterverfahren in allen Fällen und dasjenige von Gooch in Abwesenheit von Zirkon so gute Werte liefern, ist es unerklärlich, warum die alte Fällungsart, stundenlang in einer nahezu neutralen Sulfatlösung in Gegenwart von schwefliger Säure zu kochen, überhaupt noch irgendwo Anhänger hat.

13. Barium (Zirkon, seltene Erden, Gesamtschwefel, Chrom).

Man kann viel Zeit und Mühe sparen, wenn man diese fünf Bestandteile in ein und derselben Probe des Gesteinspulvers bestimmt. Man nimmt dann zweckmässig 2 g in Arbeit. Wenn jedoch Vanadin berücksichtigt werden soll, ist es besser dies Element zusammen mit Chrom in einer weiteren Probe aufzusuchen. (18. C, S. 154). Oben wurde gesagt, (10. C, S. 122), dass nur in ganz aussergewöhnlichen Fällen sich Barium nach zwei- oder gegebenenfalls dreifacher Oxalatfällung beim Calcium und Strontium befindet. Es geht vielmehr mit dem Magnesium in die Filtrate und man könnte es dort mit Schwefelsäure nach Vertreibung der Ammonsalze abtrennen. Würde man dabei etwas Alkohol zusetzen, dann könnte man noch Spuren Strontium

¹⁾ Anleitung zur Gesteinsanalyse, 1905, S. 9–31; ferner M. Dittrich und R. Pohl, Zeitschr. anorg. Chem. 43, 236 (1905). Über andere Methoden vgl. auch Dittrich und Freund, Zeitschr. anorg. Chem. 56, 337 und 348 (1907).

wiedergewinnen, die bei Gesteinen, die dies Element in sehr reichlicher Menge führen, nicht mit dem Calcium gegangen waren. Es ist aber nicht sicher, dass das auf solche Weise vom Magnesium geschiedene Barium wirklich die gesamte im Gestein ursprünglich vorhandene Menge darstellt. Die so gefundenen Werte bleiben immer hinter den wahren zurück, vermutlich weil während der Analyse verschiedentlich zu kleinen Bariumverlusten Gelegenheit gegeben ist.

A. Das allgemeine Verfahren.

Man bewirkt den Aufschluss durch Schmelzen von zwei Gramm des Gesteinpulvers mit Schwefel freiem Natriumkarbonat und nur soviel Salpeter, dass der Tiegel nicht angegriffen werden kann. Man erhitzt zuerst über dem Bunsenbrenner, dann in schief gerichteter Gebläseflamme und sorgt für die Fernhaltung von Schwefel aus den Flammgasen dadurch, dass man den Tiegel in die Öffnung einer Scheibe aus Platinblech oder Asbestpappe dicht anschliessend einsetzt (s. Fig. 3 S. 25). Soll der Schwefel nicht mitbestimmt werden, so lässt man Salpeterzusatz und Scheibe fort. Nachdem durch Wasser, dem man zur Reduktion des Manganats ein paar Tropfen Methyl- oder Äthylalkohol zugesetzt hat, die Schmelze völlig zersetzt ist, filtriert man und wäscht den Rückstand mit einer sehr verdünnten Lösung von bikarbonatfreier Soda aus. Dies geschieht zur Vermeidung trüber Waschwässer. Eine gelbliche Färbung des Filtrats zeigt Chrom an.

(Die Weiterbehandlung des Filtrats findet sich unter „Schwefel“, 24. B, S. 206 und „Chrom“, 17. B, S. 150 beschrieben.)

Ohne das Filter aus dem Trichter zu entfernen wäscht man den Rückstand in ein Bechergläschen hinein und erwärmt ihn mit wenig mehr verdünnter Schwefelsäure als zur vollständigen Auflösung aller löslichen Anteile notwendig ist. (Wenn nur Barium bestimmt werden soll, wendet man mehr und stärkere Säure an.) Zur Lösung von braunem Manganhydrat gibt man wenige Tropfen schwefliger Säure hinzu. Es bleibt ein grösserer oder kleinerer Anteil ungelöst. Man muss sich hüten nicht so lange mit Säure zu erhitzen bis die aufgelöste Kieselsäure gelatiniert. Die Flüssigkeit wird durch das erste Filter in einen Erlenmeyerkolben von 100 bis 150 ccm Inhalt gegeben. Nach dem Auswaschen wird das Filter mit dem Rückstand verbrannt, dieser mit Flussäure und Schwefelsäure abgeraucht und der dann hinterbleibende Rest mit wenig heisser verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Alles Barium bleibt ungelöst, daneben etwas Strontium und möglicherweise ziemlich viel Calcium. Man gibt durch ein kleines Filter und vereinigt die Lösung mit der früheren, die nun alles enthält,

was an Zirkon und den seltenen Erden vorhanden ist. (Über ihre Weiterbehandlung s. 14. A, S. 143 und 15. A, S. 146.)

Der eben erhaltene, auf dem Filter verbliebene Rückstand wird geglüht und mit Soda aufgeschlossen. Die Schmelze laugt man mit Wasser aus, filtriert und löst den Rückstand mit ein paar Tropfen Salzsäure vom Filter. Aus dieser Lösung scheidet man das Barium durch ziemlich viel überschüssige Schwefelsäure aus. Durch einmaliges Wiederauflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Zurückfällen durch Verdünnen mit Wasser kann man das geglühte Bariumsulfat von Spuren Calcium befreien. Diese könnten möglicherweise darin zurückgehalten werden, wenn ein Calcium reiches Gestein vorliegt, während Strontium hier selten in irgend Besorgnis erregenden Mengen als Verunreinigung aufzutreten pflegt. Ist es aber doch der Fall, und das kann eintreten, wenn SrO und BaO in einem Prozentverhältnis von annähernd 0.2 zu 0.4 nebeneinander im Gestein vorhanden sind, dann ist der einzige Weg zuverlässige Werte zu erhalten der, dass man die Sulfate in Chloride verwandelt und das Gemenge der Ammoniumchromat-Trennung (nach 10. D, S. 122) unterwirft.

Die Sulfate von Barium und Strontium kann man in eine für die spektroskopische Prüfung geeignete Form bringen, indem man den Niederschlag, oder einen Teil davon, am Platindraht wenige Augenblicke in der leuchtenden Spitze einer Bunsenflamme reduziert und mit Salzsäure befeuchtet; man kann die Probe dann wie üblich prüfen.

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebene Arbeitsweise zur Bestimmung von Calcium, Strontium und Barium in Silikatgesteinen ist diejenige, die durch lange Erfahrung sich als die bei kleinstem Zeitverbrauch die zuverlässigsten Werte ergebende erwiesen hat¹⁾. Selbst wenn man sich nicht die Mühe nimmt, von dem einen die geringe Verunreinigung durch Spuren des anderen abzutrennen, hat der Fehler nicht viel auf sich. Denn ein absoluter Fehler von selbst 25% bei der Bestimmung eines nur zu 0.1 oder 0.2 im Gestein vorhandenen Bestandteils kommt gewöhnlich demgegenüber wenig in Betracht, dass man seine Gegenwart überhaupt mit Sicherheit festgestellt hat.

Obwohl es für grössere Mengen genau und auch leicht ausführbar zu sein scheint, ist es bei den kleinen Mengen Barium, die man in Gesteinen meist findet, doch zweifelhaft, ob Mars Verfahren²⁾ zur Trennung des Bariums von Calcium und Magnesium, bei dem die

¹⁾ Einzelheiten s. W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 16, 83 (1894); Chem. News 69, 147 (1894).

²⁾ Am. Journ. Sci. (3) 43, 521 (1892).

lösende Wirkung von 10 Prozent Äther enthaltender konzentrierter Salzsäure auf die Chloride benutzt wird, hier bequem angewandt werden könnte. Da es zudem vermutlich nicht gestatten würde, Verunreinigungen an Strontium zu entfernen, so bietet es keinen Vorteil.

B. Verfahren, wenn Zirkon und Schwefel nicht berücksichtigt werden.

Hat man auf Zirkon und Schwefel nicht zu achten, so ist das einfachste Verfahren das, die Gesteinsprobe mit Schwefelsäure und Flussäure aufzuschliessen (s. **A**, **c**), S. 136 unter „Titan“) und die völlige Reinigung des so erhaltenen Bariumsulfats auf die im vierten Abschnitt von **A** oben beschriebene Weise zu bewirken.

14. Zirkon.

Das Mikroskop hat gelehrt, dass dies von den Chemikern zwar selten berücksichtigte Element einer der ständigsten Gesteinsbestandteile ist. Es findet sich gewöhnlich als Zirkon und seine Menge kann dann annähernd geschätzt und eine chemische Bestimmung fast überflüssig werden; zuweilen aber kommt es in anderen Mineralien vor und ist dann unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. In ganz aussergewöhnlichen Fällen kann es zu wenigen Prozenten im Gestein vorhanden sein, selten steigt seine Menge bis 0.2%, und gewöhnlich ist sie weit unter 0.1%.

A. Verfahren des Verfassers.

In solchen Fällen und überhaupt stets dann, wenn darauf geprüft werden soll, wurde zur Entdeckung und Bestimmung des Zirkons vom Verfasser das folgende Verfahren empfohlen. Es beruht auf einer von G. H. Bailey¹⁾ verwendeten Methode und gestattet bei sorgfältiger Ausführung die geringste Spur — (0.02%) — in einem Gramm Gesteinspulver mit Sicherheit zu entdecken.

Die Vorbehandlung des Pulvers ist unter „Barium“ (13. **A**, S. 141) genau geschildert. Dort wurde die Abtrennung vom Barium und auch die Anreicherung der Zirkonerde in einer kleinen Menge sehr schwach schwefelsaurer Lösung beschrieben. Vermutlich darf diese nicht viel mehr als ein Prozent Schwefelsäure enthalten, indes ist die obere zulässige Grenze noch nicht festgestellt. Zu der in einem kleinen Kölbchen befindlichen Lösung gibt man nun zur Oxydation des Titans Wasserstoffsperoxyd und darauf ein paar Tropfen einer Orthophos-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. (London) 49, 149, 481 (1886).

phatlösung. Man überlässt sie in der Kälte 24—48 Stunden sich selbst. Verblasst die Farbe nach einiger Zeit, so setzt man mehr Wasserstoff-superoxyd hinzu. Unter diesen Versuchsbedingungen scheidet sich das Zirkon in Gestalt eines flockigen Niederschlages als Phosphat aus, das dann nicht immer schon ganz rein ist. (Über die Weiterbehandlung des Filtrats s. „Seltene Erden“ 15. A, S. 146.) Auch wenn seine Menge noch so unscheinbar ist, wird es auf ein Filter gebracht, gegläht und mit Soda geschmolzen. Man laugt mit Wasser aus, filtriert, glüht den Rückstand wiederum, und schmilzt ihn mit einigen Körnchen Kaliumbisulfat. Dann löst man in heissem Wasser unter Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, führt die Flüssigkeit in ein Kölbchen oder Becherglas von etwa 20 ccm Inhalt über, gibt von neuem Wasserstoffsuperoxyd und Natriumphosphat hinzu und lässt stehen. Titan ist nun fast niemals mehr vorhanden und das Zirkon erscheint bald als farbloser, flockiger Niederschlag, der abfiltriert und als Phosphat gewogen werden kann. Aus diesem kann man in Rücksicht auf die geringen Mengen, um die es sich meist handelt, mit hinreichender Sicherheit das Zirkon berechnen in der Annahme, dass es 50% ZrO_2 (in Wirklichkeit 51.8%) enthält. Liegt eine grössere Menge vor, so kann man das Phosphat mit Soda schmelzen, dann mit Wasser auslaugen, den Rückstand glühen, mit Kaliumbisulfat aufschliessen, mit Ammoniak wiederausfällen und als ZrO_2 wägen. Um sich zu vergewissern, dass es wirklich Zirkon ist, kann man es wieder in Lösung bringen, mit Ammoniak niederschlagen, in Salzsäure lösen, auf ein paar Tropfen einengen und mit Kurkumapapier oder mikrochemisch prüfen. Bei ganz verschwindend kleinen Mengen ergibt diese Kurkumapapierprobe keine Färbung; sie zeigt jedoch mit Leichtigkeit 1 mg, und bei einiger Sorgfalt sogar noch 0.3 mg Zirkondioxyd an. (H. N. Stokes.) Das so niedergeschlagene Zirkon kann durch kein anderes Element als höchstens noch durch Thorium verunreinigt sein.

In Baileys Versuchen wurde die Fällung nicht durch ein Phosphat hervorgerufen, sondern sollte lediglich durch das Wasserstoff-superoxyd unter Bildung eines Hydrats von Zr_2O_5 oder ZrO_3 ¹⁾ zustande kommen. Meine eigenen Versuche und diejenigen anderer, mit Wasserstoffsuperoxyd allein das Zirkon aus der Lösung seines Sulfats niederzuschlagen, waren erfolglos bis auf Fälle, wo in sehr starken Lösungen und mit 30%-igem Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet wurde. Sicherlich würde es eine grosse Verbesserung der oben beschriebenen Methode bedeuten, wenn man das Zirkon frei von Phosphorsäure erhalten könnte.

1) Chem. News 60, 6 (1889).

Dürfte man es anstatt in einer schwach sauren in einer stark sauren Lösung bestimmen, dann könnte man das in derselben Lösung tun, die zur kolorimetrischen Ermittlung des Titans gedient hat.

B. Andere Verfahren.

G. Streit und B. Franz¹⁾ geben an, man könne Zirkon von Eisen und Titan trennen durch Kochen der neutralisierten schwefelsauren Lösung beider mit einem grossen Überschuss (50 %) Essigsäure. Das Verfahren ist von Zeit zu Zeit wieder empfohlen worden, ohne dass je Zahlen für seine Brauchbarkeit angegeben worden wären. Die einzige Trennung, die Streit und Franz ausgeführt haben, war nicht annähernd vollständig gelungen.

J. T. Davis²⁾ trennte Zirkon scharf von Aluminium, aber nicht von Eisen, indem er es in Siedehitze aus der neutralisierten Lösung der Chloride in Gestalt eines Oxyjodats ausschied. Das Verfahren ist jedoch bei Gesteinsanalysen kaum verwendbar.

C. Baskerville³⁾ hat zur Trennung des Zirkons von Eisen und Aluminium eine Methode vorgeschlagen, die derjenigen ähnlich ist, mit der er das Titan von jenen beiden abscheidet (12. **B, b**) S. 139). Sie beruht auf der Fällbarkeit des Zirkons durch zwei Minuten langes Kochen der neutralisierten Chloridlösung in Gegenwart von schwefliger Säure und scheint ausgezeichnet zu sein. Da Titan stets vorhanden und vermutlich auch vollständig niedergeschlagen wird, so wären die beiden mit Wasserstoffsperoxyd voneinander zu trennen. Es ist noch nicht versucht worden, ob das Verfahren zur Abscheidung so kleiner Mengen, wie sie in der Gesteinsanalyse vorzukommen pflegen, geeignet ist.

Die Arbeitsweise von M. Dittrich und R. Pohl, das Zirkon aus der Differenz zu bestimmen, nachdem durch Wägung die Menge beider und mit dem Kolorimeter diejenige des Titans ermittelt ist, wurde auf Seite 140, Abschnitt **c**) erwähnt.

15. Andere seltene Erden.

In den Fällen, in denen es wünschenswert erscheint, ausser auf Zirkon auch auf andere seltene Erden zu prüfen, werden die folgenden, durchaus nicht schwierigen Methoden befriedigende Dienste leisten.

1) Journ. pr. Chem. 108, 65 (1869).

2) Am. Chem. Journ. II, 27 (1889).

3) Journ. Am. Chem. Soc. 16, 475 (1894); Chem. News 70, 57 (1894).

A. Das übliche Verfahren.

Das Filtrat vom Zirkonphosphat (14. A, S. 143), oder wenn Zirkon nicht zu bestimmen ist, die frühere Lösung (13. A, S. 141) wird mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Die seltenen Erden, Eisenhydroxyd und Titansäure fallen aus, während Kieselsäure und Aluminium in Lösung bleiben. Nach dem Absitzen giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht einigemal durch Dekantieren und dann noch ein wenig auf dem Filter. Dann spült man den Niederschlag vom Filter in eine kleine Platinschale hinein, behandelt mit Flussäure und verdampft die Flüssigkeit bis annähernd zur Trockne. Man gibt ein wenig mit ein paar Tropfen Flussäure angesäuertes Wasser hinzu und bringt die ungelöst bleibenden (unreinen) Fluoride der seltenen Erden auf ein kleines Filter, das durch einen durchlöcherten Platin- oder Gummi-Konus gehalten wird, und wäscht mit schwach flusssauerm Wasser. Man spritzt darauf den Niederschlag in eine kleine Platinschale hinein und raucht mit Schwefelsäure trocken, nachdem man das Filter verbrannt und die Asche während des Eindampfens in die Schale gegeben hat. Die entstandenen Sulfate löst man in verdünnter Salzsäure, fällt die Erdhydroxyde mit Ammoniak, löst in verdünnter Salzsäure wieder auf, verdampft bis zur Trockne und erwärmt den Rückstand mit ein paar Tropfen Oxalsäurelösung. Alles was an Verunreinigungen vorhanden sein kann, löst sich dabei leicht auf, während die seltenen Erden als Oxalate unlöslich bleiben. Hegt man Zweifel an der völligen Abtrennung von den alkalischen Erden, so kann man die geglühten Oxalate in Salzsäure oder Salpetersäure lösen, zur Trockne dampfen, die Oxalate wiederum ausfällen, glühen und schliesslich die Oxyde wägen.

Die Trennung bis in die einzelnen Gruppen der seltenen Erden weiterzutreiben, erlauben die geringen Mengen nicht, jedoch ist die Gegenwart von Cer leicht beim Erhitzen der geglühten Oxyde mit starker Schwefelsäure am Auftreten einer stark gelben Färbung zu erkennen.

B. Zweites Verfahren.

Das Gesteinspulver wird durch verschiedentliches Abrauchen mit Flussäure vollständig zersetzt. Der durchscheinende Rückstand der Silikofluoride und Fluoride der gesamten Erdmetalle ausser Zirkon wird auf einem Platinkonus gesammelt, mit schwach flusssauerm Wasser gewaschen und in die Schale oder den Tiegel zurückgespült. Sodann dampft man zur Vertreibung allen Fluors mit hinreichend viel Schwefelsäure ab. Das Filter verbrennt man und gibt die Asche zu

dem übrigen. Durch vorsichtiges Erhitzen vertreibt man die überschüssige Schwefelsäure und nimmt die Sulfate mit verdünnter Salzsäure auf. Dann werden die seltenen Erden, möglicherweise zusammen mit etwas Aluminium durch Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen und von neuem in Salzsäure gelöst. Man dampft zur Trockne ein, nimmt mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure auf, gibt nur um diese eben zu neutralisieren etwas Ammoniumacetat und darauf Oxalsäure hinzu (nicht oxalsaures Ammoniak, weil dann Thorium nicht mitfallen würde). Auf diese Weise konnten noch 0.03 % seltener Erden bei einer Probe von nur zwei Gramm gefunden werden.

16. Phosphor.

Zuweilen kann man einem Gestein durch einfaches Erwärmen mit Salpetersäure den gesamten Phosphor entziehen. Jedoch oft, wenn nicht sogar in der Mehrzahl der Fälle, gelingt das nicht, und man muss seine Zuflucht zu einem der unten im einzelnen beschriebenen, weniger einfachen Verfahren nehmen. Welches von ihnen man auch benutzt, immer wird grosse Sorgfalt aufgewendet werden müssen, wenn genaue Werte erwartet werden.

A. Arbeitsweise bei Vorhandensein reichlichen Materials.

a) Washingtons Verfahren der Vorbehandlung.

In einer Platinschale oder einem geräumigen Tiegel wird ungefähr 1 g des Gesteinspulvers mit verdünnter Salpetersäure und mit Flussäure aufgeschlossen. Sobald alle sandigen Bestandteile verschwunden sind, wird die Masse trocken gedampft und mit Salpetersäure mehrere Male abgeraucht. Es sollen dabei die Silikofluoride und Fluoride zum grossen Teil zerstört werden¹⁾. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure behandelt; gegebenenfalls wird dann von unlöslichen Anteilen abfiltriert. Zur Vorsicht sollte man diese stets glühen und mit etwas Soda schmelzen, dann mit Wasser die Schmelze auslaugen, die Lösung salpetersauer machen und zur Hauptlösung geben. (Weiterbehandlung s. c) unten.)

b) Zweite Methode der Vorbehandlung.

Man kann auch mit Soda aufschmelzen, durch einmaliges Einrauchen mit Salpetersäure die Kieselsäure abscheiden und filtrieren.

¹⁾ So wie sie ursprünglich in Washingtons „Manual of the Chemical Analysis of Rocks“ beschrieben war, ist die Methode von Washington und dem Verfasser unabhängig dahin abgeändert worden, dass die Filtration der Silikofluoride und Fluoride vor dem weiteren Abrauchen fortgelassen wurde.

Diese wird nach dem Glühen mit Flußsäure und Salpetersäure behandelt. Durch Eindampfen verjagt man die Flußsäure, raucht zwei- oder dreimal mit Salpetersäure allein ab, bringt den geringen Rückstand durch Kochen mit Salpetersäure in Lösung und gibt diese dann zur Hauptmenge.

c) Weiterbehandlung.

Man versetzt nach den üblichen Vorschriften die nach a) oder b) erhaltene Lösung mit Ammoniumnitrat und -Molybdat.

Die oft zu beobachtende Trübung, die sich zeigt, wenn man das ausgefällte und gewaschene Phosphormolybdat in Ammoniak löst, rührt von einer Phosphor haltigen Verbindung her. Wenn man sie nicht durch einen kleinen Kristallsplitter von Zitronen- oder Weinsäure in Lösung bringen kann, sollte man sie stets von neuem mit Soda schmelzen und dann aus dem wässerigen, mit Salpetersäure angesäuerten Auszuge den Phosphor wieder mit Molybdat ausfällen.

Nach F. A. Gooch und M. Austin¹⁾ wäre dabei zur Erzielung eines richtig zusammengesetzten Magnesium-Ammoniumphosphatniederschlags in folgender Weise zu verfahren: Zu der Phosphatlösung, die nicht über 5—10% Chlorammonium und nur einen geringen Überschuss an Magnesiamixtur enthalten darf, gibt man wenig Ammoniak und wäscht den Niederschlag nicht zu lange mit schwach ammoniakalischem Wasser. Da aber diese Bedingungen selten erfüllt sein werden, so empfehlen die oben Genannten, die überstehende Flüssigkeit durch dasselbe Filter abzugießen, das nachher den Niederschlag aufnehmen soll, diesen in möglichst wenig Salzsäure zu lösen, ohne neuen Zusatz von Magnesiamixtur mit Ammoniak wiederum zu fällen und schliesslich mit wenig Ammoniak enthaltendem Wasser auszuwaschen. Jeglicher Überschuss sowohl an Ammoniak und Ammonsalzen wie auch an Fällungsmittel ist verwerflich. Bei Gesteinsanalysen pflegt die zweite Fällung selten notwendig zu sein. (Über Glühen, überhaupt Weiterbehandlung des Niederschlags siehe das Entsprechende unter „Magnesium“ 11. B, a), S. 128.)

B. Verfahren bei spärlichem Untersuchungsmaterial.

Das folgende Verfahren gestattet, in ein und derselben Probe neben Phosphor auch Barium, Eisen, Vanadin, Chrom und Titan, die letzten beiden entweder kolorimetrisch oder gewichtsanalytisch, zu be-

¹⁾ Am. Journ. Sci. (4) 7, 187 (1899); Zeitschr. anorg. Chem. 20, 121 (1899); Chem. News. 79, 233, 244, 255 (1899).

stimmen. Die Beschreibung stellt grossenteils einen Auszug aus einer Arbeit T. M. Chatards¹⁾ dar.

Man entfernt die Kieselsäure mit Flussäure und Schwefelsäure und verjagt dann das überschüssige Fluor. Den Rückstand bringt man soweit es angeht, mit Schwefel- oder Salzsäure und heissem Wasser in Lösung, filtriert, glüht den Rückstand und schliesst ihn mit Soda auf. Die Schmelze löst man in Salzsäure und gibt die Lösung nach der Fällung des Bariums zur Hauptmenge, die nun mit Ammoniak gefällt wird. Dadurch werden die Magnesiumsalze beseitigt und die darauf folgende Sodaschmelze verläuft dann glatter.

Den Niederschlag von Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 und TiO_2 löst man in heisser Salzsäure, filtriert in einen grossen Platintiegel, verbrennt das Filter und gibt die Asche zur Lösung. Diese engt man bis zu breiiger Beschaffenheit ein, löst die Salze mit einer Kleinigkeit Wasser auf und gibt in Anteilen trockenes Natriumkarbonat hinzu. Man rührt dann gründlich durch, um zu verhindern, dass sich bei der dann folgenden Schmelze Klümpchen bilden. Ein Zusatz von Salpeter ist nicht erforderlich.

Man kocht die Schmelze mit Wasser aus und wäscht den Rückstand mit sehr verdünnter Sodalösung. Im unlöslichen Teil kann man Eisen und Titan nach den schon beschriebenen Methoden bestimmen. Im Filtrat kann, wenn seine Menge gross genug ist, um eine deutliche Färbung zu ergeben, das Chrom kolorimetrisch ermittelt werden (vgl. 17. B, S. 150). Darauf, oder sofort, wenn das Chrom nicht so bestimmt werden soll, gibt man genug Ammoniumnitrat hinzu, damit sich alles Karbonat mit ihm umsetzen kann, und erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Ammoniumkarbonat vertrieben ist. Auf diese Weise wird alles, oder doch fast alles Aluminium in Gemeinschaft mit der ganzen Menge des Phosphors niedergeschlagen. Man wäscht mit verdünnter Ammonnitratlösung bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden ist, worauf man den Niederschlag in Salpetersäure löst um den Phosphor mit Molybdat auszufällen. Das Chrom und Vanadin enthaltende Filtrat von Aluminium und Phosphor kann, wie in den folgenden Abschnitten ausgeführt ist, weiterbehandelt werden.

17. Chrom.

Ist nur wenig oder gar kein Vanadin vorhanden, was bei Magnesia reichen Gesteinen (Peridotiten), die gewöhnlich recht viel Chrom

¹⁾ Am. Chem. Journ. 13, 106 (1891); Bull. U. S. Geol. Survey, Nr. 78, 87 (1891); Chem. News 63, 267 (1891).

enthalten, der Fall sein kann, dann liefert das folgende Verfahren der Abscheidung und gewichtsanalytischen Bestimmung des Chroms gute und übereinstimmende Werte. Bei Anwesenheit jedoch von Vanadin, und es ist im allgemeinen am besten von vornherein mit seiner Gegenwart zu rechnen, sollte man stets das Chrom auf optischem Wege bestimmen.

A. Gewichtsanalytisches Verfahren.

Liegt, wie am Schlusse des letzten Abschnitts in dem vorstehenden Kapitel „Phosphor“ eine Lösung vor, die das Chrom als Chromat und sonst, ausser einer Kleinigkeit Tonerde, nichts weiter enthält, dann verfähre man wie folgt:

Man enge nötigenfalls ein und füge frisch vorbereitetes Schwefelammonium hinzu oder leite Schwefelwasserstoff ein. Das Chrom wird reduziert und fällt, zusammen mit dem Rest Aluminium als Chromhydrat aus. Dieser Niederschlag wird nun nach H. Baubigny¹⁾ mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Man dampft bis annähernd zur Trockne, erhitzt mit starker Salpetersäure und chlorsaurem Kalium und verjagt schliesslich die überschüssige Säure durch Abrauchen. Die Oxydation vollzieht sich vollständig und sehr rasch. Nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser versetzt man mit einem geringen Überschuss von Natriumbikarbonat und filtriert nach drei bis vier Stunden vom ausgeschiedenen Aluminium ab. Im Filtrat schlägt man dann mit frisch hergestelltem Schwefelammonium das Chrom nieder, löst es wiederum, befreit es durch eine zweite Fällung von Alkali und wägt.

Die von Jannasch und E. v. Cloedt²⁾ vorgeschlagene Trennung von Aluminium und Chrom mit Wasserstoffsperoxyd in ammoniakalischer Lösung ist von C. Friedheim und E. Brühl³⁾ als ungenau erwiesen worden.

B. Kolorimetrisches Verfahren.

Zur Ausführung dieses sehr genauen und bei weitem schnellsten Verfahrens⁴⁾, das Chrom in Gesteinen und in solchen Erzen, deren Chromgehalt wenige Prozente nicht übersteigt, zu bestimmen, benötigt

1) Bull. Soc. chimique (2) 42, 291 (1884); Chem. News 50, 18 (1885).

2) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 402 (1895).

3) Zeitschr. anal. Chem. 38, 681 (1899).

4) W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 454 (1898); Chem. News 78, 227, 239 (1898); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 167, 37 (1900). Das Verfahren wurde zuerst von L. de Koningh zur Bestimmung des Chroms in Nahrungsmitteln angewendet, Nederl. Tyds. voor Pharm., Chem. en Tox. (1889).

man des wässerigen Auszuges eines Sodaaufschlusses (wie er zum Beispiel unter „Phosphor“ **B**, S. 148 erhalten wurde) und einer Lösung von bekanntem Chromatgehalt zur Farbvergleichung.

α) Herstellung und Stärke der Vergleichslösung. Man bereitet die Vergleichslösung durch Auflösen von 0,25525 g oder des Doppelten dieser Menge reinen Kaliummonochromats in einem Liter Wasser, das mit ein wenig Natriumkarbonat alkalisch gemacht wurde. 1 ccm entspricht dann 0.1 oder 0.2 mg Chromoxyd Cr_2O_3 . Als solches wird das Chrom gewöhnlich in Gesteinen und Erzen abgegeben. Wahrscheinlich würde es sich nicht empfehlen, die Stärke der Vergleichslösung viel grösser als hier angegeben zu wählen.

β) Herrichtung der zu untersuchenden Lösung. Vor dem Filtrieren des wässerigen Auszuges der Sodaschmelze setzt man ihm ein paar Tropfen Äthyl- oder Methylalkohol zu, um die Manganatfarbe zu zerstören. Ist die gelbe Färbung des Filtrats sehr schwach, so kann man sie durch Einengen verstärken, und man kann dann noch Beträge unter 2 mg Chromoxyd in einem Gramm Gesteinspulver genau messen. Bei Anwesenheit kleinerer Mengen verwendet man am besten von 3 bis zu 5 g Gesteinspulver und reichert das Chrom an, indem man es, wie im nächsten Abschnitt unter „Vanadin“ beschrieben ist (18. **C**, S. 154), mit Merkuronitrat ausfällt. Tut man das nicht, dann kann es wegen der grossen Menge vorhandenen Alkalikarbonats unter Umständen schwierig, oder gar unmöglich sein, das Filtrat so weit einzuengen, bis es eine deutliche Färbung zeigt.

Wurde bei der Schmelze Salpeter verwendet, und ist von diesem der Tiegel irgendwie angegriffen, dann kann eine Gelbfärbung des Filtrats auch von aufgelöstem Platin herrühren; indes sollte sowohl die Menge des zugesetzten Salpeters, wie auch die Höhe der Gebläsehitze stets so geregelt werden, dass der Tiegel nicht angegriffen werden kann. Eine vorübergehende gelbliche Färbung des Filtrats, die auf diese oder eine andere Ursache zurückzuführen ist, darf nicht auf Rechnung des Chroms gesetzt werden.

γ) Die Farbvergleichung. Die endgültige Lösung wird in ein Messkölbchen übergeführt, dessen Grösse so ausgewählt ist, dass die zu untersuchende Flüssigkeit nach dem Auffüllen zur Marke schwächer gefärbt ist als die Vergleichslösung. Eine abgemessene Menge der letzten wird dann aus einer Bürette mit Wasser genau in der auf S. 28 beschriebenen Weise verdünnt, bis beide Flüssigkeiten den gleichen Farbton besitzen. Für sehr kleine Mengen kann an Stelle der abgebildeten und beschriebenen Gläser und Vor-

richtungen die Verwendung von Nessler-Röhren, wie sie bei Ammoniakbestimmungen gebraucht werden, empfehlenswert sein.

Wie das im allgemeinen bei kolorimetrischen Methoden der Fall ist, gibt auch diese bei kleinen Chrommengen genauere Werte als bei grossen, jedoch kann man auch in diesen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse erzielen, wenn man mit ein und derselben Probe hintereinander eine grössere Anzahl Einzelbestimmungen ausführt¹⁾.

C. Einige Vergleichszahlen.

Zum Vergleich der kolorimetrischen und der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chroms seien einige Zahlen angeführt, die geeignet sind, den Grad der Übereinstimmung zwischen beiden Methoden zu verdeutlichen. Die optischen Bestimmungen sind mehrere Monate, teils sogar einige Jahre nach den gravimetrischen ausgeführt worden.

Ermittelte Procente Cr ₂ O ₃	
Gewichtsanalytisch	Kolorimetrisch
Spur	0.018
0.05	0.051
0.14	0.12
0.08	0.083
Spur	0.013
o	0.0086
o	0.0067

Das Ergebnis war einigermaßen erstaunlich, denn es war kaum zu erwarten gewesen, dass die langwierigen und mühseligen gewichtsanalytischen Bestimmungen so gut gelungen sein sollten. Erwähnt sei noch, dass dabei nur ein bis höchstens zwei Gramm Substanz in Arbeit genommen waren. Das erklärt auch die Angabe der Tabelle, in zwei Fällen sei Chrom nicht vorhanden gewesen; es war dies daraus geschlossen worden, dass der wässerige Auszug der Sodaschmelze nach der Entfernung des Mangans keinerlei Färbung gezeigt hatte.

18. Vanadin (Chrom) und Molybdän.

A. Verbreitung von Vanadin und Molybdän.

Erst im Laufe der letzten Jahre hat sich klar erwiesen, dass das Vanadin überall in der Erdkrinde weit verbreitet ist (vergl. S. 10), nicht nur in Erzen und Kohlen, sondern auch in Tonen, Kalksteinen, Sand-

¹⁾ D. W. Horn hat die Empfindlichkeit der kolorimetrischen Chrombestimmung untersucht. Vgl. Am. Chem. Journ. 35, 253 (1906) und 36, 196 (1906).

steinen und Eruptivgesteinen¹⁾. Ich selbst²⁾ habe gezeigt, dass das Vanadin in den basischeren und metamorphen Gesteinen in beträchtlicheren Mengen, bis zu 0.08% V_2O_3 , oder mehr vorkommt, dass es dagegen fast oder völlig zu fehlen scheint in den an Kieselsäure reichen. Einige von den Ferri-Aluminium-Silikatbestandteilen der ersten zeigen noch höheren Prozentgehalt — bis zu 0.13% V_2O_3 in einem Biotit aus einem Augit-Gneis. Das Molybdän seinerseits scheint in seinem Vorkommen auf die an Kieselsäure reicheren Gesteine beschränkt zu sein; es findet sich nur in eben wahrnehmbaren Mengen und ist, ganz seltene Fälle vielleicht ausgenommen, quantitativ nicht bestimmbar in Proben zu 5 g Ausgangsmaterial. Man wird nach dem eben Gesagten mit einer quantitativen Vanadinbestimmung nur zu rechnen haben bei Gesteinen mit weniger als 60% Kieselsäure. Das Suchen nach diesem Element wird vielleicht in vielen Fällen gegenüber dem dazu nötigen Zeitaufwand nicht zu rechtfertigen sein, indessen muss hier daran erinnert werden, dass, wenn seine Bestimmung unterlassen wird, dadurch beide Werte, derjenige für Ferri- und der für Ferro-Eisen fehlerhaft werden, was in aussergewöhnlichen Fällen bis zu recht merklichem Grade eintreten kann. (Vergl. S. **B, b**), S. 109; 19. **D, c**), β , S. 176.)

B. Wertigkeitsstufe des Vanadins in den Gesteinen.

Die oben und auch an anderen Orten erwähnte Vergesellschaftung des Vanadins in Silikaten mit Ferrieisen und Aluminium, zusammen mit der Tatsache, dass es als Mineral Roscoelit, der als Vanadinsglimmer bezeichnet wird, vorkommt, legt die Vermutung nahe, dass es in einer dem Ferrieisen und dem Aluminium entsprechenden Wertigkeitsstufe vorliegt und imstande ist, diese Elemente einzeln oder gleichzeitig zu vertreten. Daher sollte es als V_2O_3 aufgeführt werden und nicht als V_2O_5 .

Die Frage, in welcher Stufe es an sekundärer Lagerstätte, wie in Tonen, Kalksteinen, Sandsteinen, Kohlen und Eisenerzen vorhanden ist, harrt noch der Beantwortung. Eine Zeitlang war ich der Meinung, es sei darin im fünfwertigen Zustande, indessen meine Untersuchung über einige merkwürdige vanadinhaltige Sandsteine³⁾ des westlichen Colorados, in denen es zweifellos als dreiwertiges Vanadin V_2O_3 vor-

1) W. F. Hillebrand, „Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of the United States“: Am. Journ. Sci. (4) **6**, 209 (1898); Chem. News **78**, 216 (1898); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. **167**, 49 (1900).

2) Ebenda.

3) W. F. Hillebrand und F. Ransome, Am. Journ. Sci. (4) **10**, 120 (1900).

liegt, hat meine Ansicht schwankend gemacht. Es verdient daran erinnert zu werden, dass schon C. Czudnowicz¹⁾ wegen der ausserordentlichen Schwierigkeit, die es macht, es durch Alkalikarbonat-schmelze aus Eisenerzen abzutrennen und wegen seiner leichten Reduzierbarkeit unter den Bedingungen, bei denen Brauneisenerze vermutlich entstanden sind, annahm, dass das Vanadin in solchen Erzen in einer niedrigeren Oxydationsstufe (V_2O_3) vorliegen müsse. O. Lindemanns²⁾ gegenteilige Ansicht, die er darauf stützte, dass aus gewissen Eisenerzen das Vanadin beim Schmelzen mit Natriumkarbonat ohne Zusatz von Salpeter als V_2O_5 herausgenommen wurde, ist nicht zwingend, denn das würde vermutlich auch der Fall sein, wenn es in den Erzen als V_2O_3 vorhanden gewesen wäre.

C. Verfahren des Verfassers.

a) Beschreibung des Verfahrens.

Das folgende Verfahren enthält nichts völlig neues, ausser der Feststellung, dass Chrom und Vanadin, wenn gleichzeitig vorhanden, nicht voneinander getrennt zu werden brauchen, sondern in ein und derselben Lösung, das eine kolorimetrisch, nach 17. B, S. 150, das andere volumetrisch bestimmt werden können³⁾.

Fünf Gramm Gesteinspulver werden über dem Gebläse mit 20 g Natriumkarbonat und 3 g Natriumnitrat völlig aufgeschmolzen. Wurde der Aufschluss richtig geleitet, so ist es in den meisten Fällen ganz unnötig, nach dem Auslaugen mit Wasser und nach der Reduktion des Manganats mit Alkohol, den Rückstand wie oben von neuem zu schmelzen, obwohl E d o C l a a s s e n⁴⁾ fand, dass das bei einigen Magnetiten oder anderen Erzen, die mehr Vanadin enthalten, als das sonst Gesteine zu tun pflegen, gelegentlich notwendig werden kann. Der wässrige Auszug wird dann mit Salpetersäure nahezu neutralisiert und bis fast zur Trockne eingedampft. Die Säuremenge, die zur Neutralisation nötig ist, ermittelt man zweckmässig durch einen Blindversuch mit genau 20 g Natriumkarbonat usw., denn man muss sich hüten, die Lösung sauer werden zu lassen, weil sonst die aus dem beim Schmelzen entstandenen Nitrit in Freiheit gesetzte salpetrige Säure reduzierend wirkt. Bei Gegenwart von Chrom jedoch bleibt stets etwas von diesem

1) Pogg. Ann. 120, 20 (1863).

2) Dissertation Jena, 1878; im Auszuge in Zeitschr. anal. Chem. 18, 99 (1879).

3) W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 461 (1898); Chem. News 78, 295 (1898); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 167, 44 (1900).

4) Am. Chem. Journ. 8, 437 (1886).

beim Aluminium und der Kieselsäure im Rückstand, während ich ein Zurückbleiben von Vanadin darin nur in einem einzigen Falle beobachtet habe. Die Verwendung von Ammoniumnitrat, an Stelle von Salpetersäure zur Umsetzung des Natriumkarbonats in Nitrat scheint die von der Kieselsäure und dem Aluminium zurückgehaltene Menge des Chroms nicht zu vermindern.

Zur Vorsicht sollte man daher, und zwar, wenn auch Chrom bestimmt werden soll, unter allen Umständen, den Kieselsäure- und Aluminium-Rückstand mit Flussäure und Schwefelsäure abrauchen, den hinterbleibenden Rest von neuem mit etwas Soda schmelzen, den wässrigen Auszug wiederum mit Salpetersäure nahezu neutralisieren, ein paar Minuten kochen und das Filtrat zur Hauptlösung geben.

Nun setzt man zu der kalten, alkalischen Flüssigkeit eine ziemliche Menge Merkuronitrat, so dass ein recht reichlicher Niederschlag entsteht. Er enthält ausser Merkuromkarbonat alles Cr, Vd, Mo, Wo, P, As, das im Gestein vorhanden ist. Das mitgefällte Merkuromkarbonat dient dazu, aus dem Merkuronitrat etwa abgespaltene Säure zu binden. Nimmt man die Fällung, wie hier, in einer ganz schwach alkalischen Lösung vor, anstatt in neutraler, so braucht man zur Beseitigung dieser Säure kein gefälltes Quecksilberoxyd zuzusetzen. Zeigt das Entstehen eines ungebührlich starken Niederschlages, dass die Lösung zu stark alkalisch war, so kann man durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure etwas abstumpfen, bis auf Zugabe eines weiteren Tropfens Merkuronitratlösung keine Fällung mehr entsteht.

Man erhitzt, filtriert und trocknet den Niederschlag. Dann trennt man ihn vom Filter um jeden Verlust an Molybdän zu vermeiden und zu verhindern, dass durch Reduktion des Arsens das Platin angegriffen wird. Schliesslich glüht man den Niederschlag im Platintiegel. Den Rückstand schmilzt man mit ein wenig Soda, laugt die Schmelze mit Wasser aus und filtriert, wenn die Lösung gelb gefärbt ist, in ein Messkölbchen von 25, oder, nach Bedarf, mehr Kubikzentimetern Inhalt. Das Chrom kann man dann innerhalb weniger Minuten nach 17. B, 7, S. 151 durch Farbvergleichung gegen eine eingestellte alkalische Monochromatlösung genau bestimmen. Darauf, oder in Abwesenheit von Chrom sofort, gibt man in geringem Überschuss Schwefelsäure hinzu und fällt, am besten in einem kleinen Druckkölbchen, Molybdän und Arsen, zusammen mit gelegentlichen Spuren Platin, durch Schwefelwasserstoff aus¹⁾. Wenn die Farbe des Niederschlages die Abwesen-

¹⁾ Die Abscheidung von Molybdän und Platin mit Schwefelwasserstoff gelingt in schwefelsaurer Lösung schneller und besser als in salzsaurer.

heit von Arsen erkennen lässt, verbrennt man das Filter samt Niederschlag sorgfältig im Porzellantiegel und wendet dann zur Prüfung auf Molybdän die empfindliche Schwefelsäureprobe in der Weise an, dass man in Porzellan den Niederschlag mit einem einzigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure solange erhitzt, bis die Säure nahezu völlig verflüchtigt ist. Beim Abkühlen zeigt eine schön blaue Färbung die Gegenwart von Molybdän an.

Das 25—100 ccm betragende Filtrat wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht, und man titriert dann mit einer sehr verdünnten Permanganatlösung, von der ein Kubikzentimeter ungefähr einem Milligramm Vanadinpentoxyd entspricht. Man kann die erforderliche Verdünnung aus dem Eisentiter des Permanganats ausrechnen, da ein Molekül V_2O_5 gleichwertig ist einem Molekül Fe_2O_3 . Es empfiehlt sich, zur Sicherheit ein paar weitere Bestimmungen auszuführen, dadurch dass man durch einen Strom gasförmigen Schwefeldioxyds wieder reduziert, dieses durch Kochen wieder vertreibt¹⁾ und die Titration wiederholt. Die letzten Werte sind dann leicht ein klein wenig niedriger und als die zuverlässigeren in die Rechnung einzusetzen.

b) Bestätigende qualitative Proben auf Vanadin.

Ist die verbrauchte Menge Permanganatlösung so klein, dass es zweifelhaft erscheint, ob Vanadin wirklich zugegen ist, so muss man sich durch eine qualitative Probe vergewissern. Dies geschieht am besten in folgender Weise: Man dampft die Lösung ein und erhitzt zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure. Den Rückstand nimmt man mit 2—3 ccm Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Salpetersäure auf und gibt ein paar Tropfen Wasserstoffsperoxyd hinzu. Eine eigenartig bräunliche Färbung zeigt Vanadin an. Wurde die überschüssige Schwefelsäure nicht grössten Theils entfernt, so tritt zuweilen die Färbung nicht sogleich oder schwächer auf; daher die oben vorgeschriebene Arbeitsweise. Ferner ist notwendig, dass Salpeter-

¹⁾ Es ist nicht zulässig ohne weiteres wässrige Lösungen von Schwefeldioxyd oder eines Alkalibisulfits zu verwenden, wenn sie nicht frisch hergestellt sind. Denn nach einiger Zeit schon enthalten sie andere oxydierbare Stoffe als schweflige Säure oder Sulfit. Das Schwefeldioxydgas bereitet man am besten durch Erwärmen wässriger Schwefligsäure, oder eines Sulfits mit Schwefelsäure.

Schneller als durch Kochen allein soll man die letzten Spuren von Schwefeldioxyd vertreiben können, wenn man schliesslich noch ein paar Minuten gleichzeitig einen raschen Strom Kohlendioxyd durch die Lösung schiebt. Bei langem Durchleiten soll die kleine Menge dabei mitgeführter Luft eine geringe Oxydation des Vanadins hervorrufen. (O. Manasse, Ann. 240, 23 [1887]; Zeitschr. anal. Chem. 32, 225 [1893].)

säure in ziemlichem Überschuss vorhanden ist; in neutraler oder nur schwach saurer Lösung erscheint die Farbe nicht deutlich.

Das eben beschriebene Verfahren ist sicherer als das Folgende: Man engt die Flüssigkeit auf etwa 10 ccm ein, fügt überschüssiges Ammoniak hinzu und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Die prachtvolle, kirschrote Farbe des Vanadins in Schwefelammoniumlösung ist viel deutlicher als die in sauren Flüssigkeiten durch Wasserstoffsperoxyd hervorgerufene. Indessen bewirkt das Ammoniak, dass ein Teil des Vanadins oder alles mit etwa vorhandenem Chrom oder Aluminium oder mit dem zum Titrieren verwendeten Mangan ausgefällt wird, und Ammoniumsulfid kann dann das Vanadin aus diesem Niederschlage nicht wieder in Lösung bringen. Gewöhnlich aber wird die Flüssigkeit etwas gefärbt sein und beim Ansäuern braunes Vanadinsulfid fallen lassen; dies kann man abfiltrieren, glühen und weiter prüfen.

c) Verwendung des Verfahrens in Gegenwart von vergleichsweise viel Chrom.

Die Verwendbarkeit des Verfahrens in dieser einfachsten Form ist an eine Bedingung geknüpft: Chrom darf nicht über einen bestimmten mässigen Betrag hinaus anwesend sein. Die Notwendigkeit dieser Begrenzung rührt daher, dass im anderen Fall zuviel Permanganat verbraucht wird, bis eine deutliche Übergangsfarbe sich einstellt, wenn man, wie das bei Vanadin ratsam ist, in heisser Lösung titriert. In einer kalten Lösung von Chromsulfat wird viel weniger Permanganat verbraucht bis die eigenartige schwärzliche Färbung ohne grünlichen Stich auftritt, die ein deutliches Zeichen für das Vorhandensein überschüssigen Permanganats ist. In der Hitze jedoch, besonders bei Siedehitze, wird Chrom selbst schon so stark oxydiert, dass man einen beträchtlichen Überschuss an Permanganat zusetzen muss, bis sich eine unverkennbare Endreaktion einstellt. Immerhin aber können recht befriedigende Werte erhalten werden, wenn 1—2 mg Vanadinpentoxyd in Gegenwart von bis zu 30 mg Chromoxyd bestimmt werden. Man braucht dazu nur eine einfache Korrektion anzubringen, deren Wert man erhält, wenn man Permanganat zu einer gleich grossen, ebenso heissen und annähernd diesselbe Menge Chrom enthaltenden Lösung von Chromsulfat fliessen lässt.

C. H. Ridsdale¹⁾ titriert in der Kälte um eine Oxydation von Chrom zu vermeiden und erhält dabei gute Werte, indessen

¹⁾ Journ. Chem. Soc. (London) 7, 73 (1888).

habe ich die Erfahrung gemacht, dass dann die Endreaktion unscharf ist.

Die folgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse einer ganzen Reihe von Versuchen. Die in Tabelle 2 gesondert zusammengestellten zeigen, welchen Grad von Genauigkeit man in Gegenwart eines grossen Chromüberschusses erreichen kann, wenn man die oben erwähnte Korrektion anbringt, und lassen ausserdem auch deren Betrag erkennen.

Tabelle 1.
Bestimmung von Vanadin in Gegenwart von Chrom.

Nr.	Chromoxyd	Vanadinpent- oxyd angew.	Vanadinpent- oxyd gef.	Fehler
	mg	mg	mg	mg
1	1	9.37	9.22	- 0.15
2	1	0.94	1.04	+ 0.10
			0.98	+ 0.04
3	1.5	5.25	5.49	+ 0.24
			5.43	+ 0.19
4	2	5.62	5.5	- 0.12
			5.5	- 0.12
5	3	4.68	4.78	+ 0.10
			4.78	+ 0.10
			4.83	+ 0.15
6	3	5.62	5.58	- 0.04
			5.58	- 0.04
7	3.5	18.74	18.89	+ 0.15
			18.97	+ 0.23
8	6	5.6	6.1	+ 0.50
9	6	4.68	4.78	+ 0.10
10	6	5.62	5.58	- 0.04
11	10	5.62	5.58	- 0.04
12	10	23.52	23.81	+ 0.29
			23.71	+ 0.19
13	10	46.85	46.98	+ 0.13
			47.20	+ 0.35
14	25	23.52	23.65	+ 0.13
			23.75	+ 0.23
15	87.5	23.52	23.71	+ 0.19

Tabelle 2.

Korrektion für grössere Mengen Chrom. Sie ist erhalten worden aus Versuchen, bei denen Kaliumpermanganat zu einer an Menge und Chromgehalt der Analysenflüssigkeit gleichenden Chromsulfatlösung zugesetzt wurde.

Nr.	Chromoxyd mg	Angew. Vanadin- pentoxyd mg	Vanadinpentoxyd gefunden		Fehler mg	Flüssigkeits- menge
			unkorr. mg	korr. mg		
16	20	0.94	1.59	0.99	+ 0.05	50—100 ccm
17	20	1.87	2.69	2.09	+ 0.22	50—100 ccm
			2.39	1.79	— 0.08	
			2.59	1.99	+ 0.12	
18	20	18.74	19.4	18.73	— 0.01	50—100 ccm
			19.3	18.63	— 0.11	
			19.3	18.63	— 0.11	
19	30	1.87	2.99	2.14	+ 0.27	etwa 100 ccm
			2.79	1.94	+ 0.07	
			2.79	1.94	+ 0.07	
			2.69	1.84	— 0.03	
			2.69	1.84	— 0.03	
20	30	1.87	2.69	1.79	— 0.08	200 ccm
			2.89	2.09	+ 0.22	
			2.89	2.09	+ 0.22	
			2.79	1.99	+ 0.12	
21	62	46.85	48.60	47.60	+ 0.75	200 ccm

Trotz des Umstandes, dass der Betrag der Korrektion in der Mehrzahl der Versuche in Tabelle 2 einen verhältnismässig grossen Anteil der verbrauchten Permanganatmenge ausmacht, müssen die Ergebnisse doch mit Rücksicht auf die geringen Mengen vorhandenen Vanadins als befriedigend angesehen werden, und sie beweisen, dass in den richtigen Händen das Verfahren bei einiger Übung zuverlässige Werte gibt.

Die Methode von T. Fischer¹⁾, bei der man die ausgefällten Bleisalze mit starker Kaliumkarbonatlösung erwärmt, scheint den lange gehegten Wunsch nach einer befriedigenden Trennung des Arsens, Phosphors, Chroms, Wolframs und Molybdäns von Vanadin zu erfüllen. Nach Fischer soll dabei das normale Bleimetavanadat völlig unangegriffen zurückbleiben, während die anderen Bleisalze vollständig zerlegt werden. Jedoch ist die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Abscheidung

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Rostock, 1894.

der in Gesteinen und Erzen gewöhnlich auftretenden kleinen Mengen noch nicht untersucht worden. Im vorliegenden Falle handelte es sich darum, zufriedenstellende Werte bei möglichst kleinem Zeitverbrauch zu erzielen, und wenn Chrom nicht in beträchtlichen Mengen anwesend ist, dann ist diese Aufgabe gelöst.

Nun ist glücklicherweise das Chrom fast nie ein hervorragender Bestandteil von Tonen, Kohlen, Eisenerzen und den Gesteinen, in denen Vanadin bisher beobachtet ist. Denn obwohl gewisse der an Kieselsäure ärmsten Silikatgesteine — wie die Peridotite — den höchsten Chromgehalt zeigen, ist gerade in diesen, wenigstens soweit die bisherige Erfahrung reicht, Vanadin nicht zu finden, ein Umstand der zweifellos damit zusammenhängt, dass in diesen basischen Gesteinen gleichzeitig Ferri-Aluminium-Silikate fehlen.

D. Kolorimetrische Bestimmung des Vanadins.

In der schon erwähnten Abhandlung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass es möglich sein müsse, das Vanadin mit Hilfe eines kolorimetrischen Verfahrens zu bestimmen, das auf sein Verhalten Wasserstoff-superoxyd gegenüber gegründet ist. Inzwischen hat L. Maillard²⁾ eine solche Methode entwickelt; sie ist jedoch im Laboratorium der Landesanstalt noch nicht auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden.

19. Ferroeseisen.

A. Oxydation des Ferroeseisens in Mineralien während des Zerklainerns. Vorbereitung der Probe.

Es ist schon unter 3. C. nachdrücklich betont worden, dass in Ferroeseisen enthaltenden Mineralpulvern ein Zerklainern an der Luft den Wert für Ferroeseisen verringert und den für Ferrieseisen vergrössert³⁾. Von jenem können auf diese Weise 20 bis 30⁰/₀, sogar noch mehr, innerhalb zweier Stunden verschwinden. Es sind Versuche angestellt worden, diese chemische Einwirkung der Luft zu verhüten, dadurch, dass man unter Wasser, Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff das Zerreiben vornahm. Sie waren teilweise erfolgreich, jedoch nicht in dem Maasse, dass man für den allgemeinen Gebrauch eins dieser Mittel einführen könnte. Wenn auch nicht völlig, so könnte doch zum grössten Teil eine Oxydation ver-

¹⁾ W. F. Hillebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 461 (1898); Chem. News 78, 295 (1898); Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 167, 44 (1900).

²⁾ Bull. Soc. chim. 23, 559 (1900).

³⁾ Vergl. R. Mauzelius (Sveriges Geol. Undersökning, Arsbok, I Nr. 3 [1907]) und W. F. Hillebrand (Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1120 [1908]).

mieden werden, wenn man anstatt in Luft, in einem indifferenten Gase das Pulver zerreiben würde, z. B. in einer Stickstoffatmosphäre (Kohlendioxyd scheint nach meinen Versuchen Karbonate zu bilden), indessen ist das unter den gewöhnlichen Arbeitsbedingungen völlig undurchführbar. Es ist sicher, dass dann, wenn es der Luft ausgesetzt wird, das Pulver Wasser aufnimmt, das zum Teil nur lose, zum Teil aber auch hartnäckig festgehalten werden kann, zumal da eine solche Absorption mit der Grösse der Oberfläche wächst. Aus dem Umstande, dass eine Oxydation weniger statthat, wenn unter einer der genannten Flüssigkeiten das Zerreiben vorgenommen wird, gleichgültig, ob das Pulver nachher der Luft ausgesetzt wird, geht hervor, dass die Vergrößerung der Oberfläche nicht hauptsächlich die Oxydation veranlasst. Vermutlich ist die lokale Erwärmung beim Zermahlen der Körner mit dem Pistill dafür verantwortlich zu machen. Ferner scheint der Vorgang auch durch die Härte der Eisenmineralien und der mit ihnen gleichzeitig vorhandenen Stoffe, und vielleicht mehr noch durch die chemische Natur der eisenhaltigen Moleküle selbst beeinflusst zu werden.

Die folgende Tabelle enthält eine, der schon erwähnten Arbeit¹⁾ entnommene Auswahl lehrreicher Angaben über das Zerkleinern verschiedener Gesteine unter wechselnden Bedingungen, sowie einen Vergleich der Ferroeisenbestimmungen nach Pratt und nach Cooke.

Tabelle.
Einfluss des Zerreibens auf den Ferro-Eisengehalt von
Gesteinspulvern.

Material und maximale Korngrösse der Probe	Nr.	Bedingungen des Zerreibens			% FeO nach	
		Gramme	Dauer Minuten	umgebendes Mittel	Pratt	Cooke
Basalt 0.08 mm	1a	unzerrieben			7.03, 7.07	
	1b	4	30	abs. Alk.	7.09, 7.11	
	1c	4	30	Luft	7.09, 7.12	
					7.14	
	1d	4	120	Luft	7.01, 7.07	
					7.08, 7.16	
					7.18, 7.23	
					6.84, 6.90	

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1120 (1908).

Material und maximale Korngrösse der Probe	Nr.	Bedingungen des Zerreibens			% FeO nach	
		Gramme	Dauer Minuten	umgebendes Mittel	Pratt	Cooke
Diorit 0.08 mm	2a			unzerrieben	3.65, 3.65	3.55, 3.52
	2b	4	120	abs. Alk.	3.47, 3.49	3.40, 3.49
	2c	4	120	CCl ₄	3.30, 3.37	3.25, 3.30
	2d	4	140	H ₂ O	3.40, 3.43	3.36, 3.38
	2e	4	120	Luft	3.28, 3.36 3.40	3.29, 3.38
Diabasischer Norit oder Gabbro 0.08 mm	3a			unzerrieben	13.55, 13.35	13.54
	3b	4	20	abs. Alk.	13.00, 13.10 13.11, 13.16 13.19,	13.11
	3c	4	60	CCl ₄	12.88, 12.93	
	3d	4	30	Luft	12.91, 12.93 13.06, 13.07	13.06, 13.07
	3e	4	120	Luft	12.59, 12.66	
Andesit 0.08 mm	4a			unzerrieben	3.32, 3.34	
	4b	4	30	Luft	3.09	
Umgewandelter basaltischer Grünstein 0.18 mm	5a			unzerrieben	6.68	
	5b	4	120	Luft	3.64	
Quarz-Diorit 0.11 mm	6a			unzerrieben	2.58	
	6b	4	120	Luft	1.67	
Quarz-Diorit 0.11 mm	7a			unzerrieben	2.08, 2.09	
	7b	4	120	abs. Alk.	2.01, 2.01	
	7c	4	30	Luft	2.04, 2.07	
	7d	4	120	Luft	1.47, 1.47	
Umgewandelter Basaltfels 0.18 mm	8a			unzerrieben	8.33, 8.34	
	8b	4	120	abs. Alk.	8.11, 8.14	
	8c	4	30	Luft	8.23	
	8d	?	?	Luft	5.74	

Meine Versuche zeigen verschiedenes. 1. Nicht immer liefern verhältnismässig kurzes Zerreiben in Luft (15—30 Minuten) und langdauerndes Zerreiben unter Alkohol merklich oxydierte Pulver, und zuweilen scheint gar keine Sauerstoffaufnahme stattgefunden zu haben. Das ist jedoch nicht immer der Fall. Es kann daher ein Zerkleinern

im einen oder dem andern dieser Medien nicht für alle Fälle empfohlen werden. Die Angaben für kurzes und für langdauerndes Zerreiben in demselben umgebenden Mittel können nicht unbedingt miteinander verglichen werden, da das erste mit der Hand, das zweite mit einem wirksameren mechanischen Zerreiber bewirkt wurde. 2. Trotz seines grösseren Lösungsvermögens für Sauerstoff scheint Alkohol die Oxydation ein klein wenig mehr hintanzuhalten als Wasser. Er hat den weiteren Vorteil, dass er nachher schneller entfernt werden kann. 3. Von den verwendeten organischen Stoffen scheint Alkohol wirksamer als Tetrachlorkohlenstoff zu sein. 4. In Nr. 1 und 3 der Tabelle zeigen die ziemlich grossen Verschiedenheiten bei Doppelanalysen die Wirkung schwer zersetzlicher Eisenmineralien (Granat und anderen), wenn sie sich nicht in fein verteiltem Zustand befinden. 5. Die bei Doppelanalysen verlangte Übereinstimmung ist nach beiden Methoden, derjenigen von Pratt und der von Cooke, eine vorzügliche bei feinen Pulvern und bei groben dann, wenn sie durch Flussäure leicht zersetzt werden. 6. Da Pulver, die durch Siebe mit 30, sogar noch mit 60 Maschen auf 1 cm Länge gegangen sind, oft weit unter 0.1% Feuchtigkeit zeigen, vorausgesetzt, dass nicht Stoffe zugegen sind, die gegen Feuchtigkeit empfindlich sind, so kann man schliessen, dass bei ihrer Zerkleinerung im Verhältnis ebenso geringe Oxydation von Ferroeisen wie Wasseraufnahme stattgefunden hat. Es wird dabei angenommen, dass der gefundene geringe Wassergehalt durch die beim Zerkleinern erfolgte Oberflächenvergrösserung verursacht wurde und nicht ursprünglich vorhanden war. Daher kann man, wenn bei diesem Feinheitsgrade das Pulver von Flussäure völlig zersetzt wird, wohl sicher damit rechnen, dass die Bestimmung des Ferroeisens den wahren Wert ergibt, vorausgesetzt, dass sie unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurde und dass sonst keine störenden Einflüsse sich geltend machen. 7. Bei verschiedenen Mineralien wurden unter gleichen Bedingungen sehr verschiedene Oxydationsgrade, von wenigen Prozenten (1 d) bis zu annähernd 45% (5 b) des FeO nach mehrstündigem Zerreiben erhalten, und nicht immer zeigt dasjenige Mineral, das als am leichtesten oxydierbar angesehen ist, wirklich die stärkste Oxydation (vergl. die angezogene Abhandlung). Ferner unterliegt ein weiches oder zähes Material, wenn es zusammen mit einem harten zerrieben wird, in stärkerem Maasse der Oxydation als wenn es für sich allein zerkleinert wird.

Es ist klar, dass alle bisher ausgeführten Mineralanalysen mit mehr oder weniger schwerwiegenden Fehlern, nicht nur hinsichtlich der Eisenoxyde, sondern auch des Wassers behaftet sind, die um so grösser

ausfallen, je weiter die Zerkleinerung des Pulvers getrieben war. Sehr viele Analysen geben Ferrieisen in Mineralien an, die offensichtlich keins enthalten sollten und auch kleine Mengen Wasser, für das in keinerlei Formulierung Platz vorhanden ist. Das sind Unstimmigkeiten, die in einfacher und für die meisten Fälle einleuchtender Weise nun gedeutet werden können. Ein grosser Teil von Analysen aus früherer Zeit, besonders solcher von Eisenmineralien wird nachgeprüft werden müssen. Bevor dies jedoch geschehen kann, muss Vorsorge getroffen werden, dass die alten Fehler nun wirklich vermieden werden. In den folgenden Abschnitten wird die Arbeitsweise beschrieben, die im Lichte der heutigen Erfahrung hierzu am ehesten geeignet scheint. Indessen muss noch viel Einzelarbeit geleistet werden, bevor für alle denkbaren Fälle gültige Regeln aufgestellt werden können. Um Missverständnissen vorzubeugen, scheint es zweckmässig hier hinzuzufügen, dass die Fehler früherer Analysen nicht notgedrungen von derselben Grösse sein müssen, wie sie die vorstehende Tabelle zeigt. Die dort aufgeführten Zahlen beziehen sich zum Teil auf zwei- oder mehrstündiges Zerreiben, und wohl nur sehr wenige Analytiker werden auf das Zerkleinern-soviel Zeit verwendet haben.

Man geht aus von einem ohne Reiben zerstoßenen Mineralpulver (s. 3. B, S. 45). Durch Vorversuche stellt man fest, ob zwanzig Minuten langes vorsichtiges Kochen mit Flussäure keinen oder nur einen kleinen Rückstand hinterlässt. Ist der Rückstand beträchtlich, dann wird eine gewogene Menge (0.5—1 g) der Probe unter absolutem Alkohol in einer geräumigen Achatschale nur eben so lange Zeit zerrieben, dass beim Behandeln mit Flussäure kein oder nur ein geringer Rückstand auftritt. Sodann lässt man den Alkohol freiwillig verdunsten. Ist die letzte Spur entfernt, führt man das Pulver in einen Platintiegel von 80—100 ccm Inhalt über. Die in der Schale und am Pistill haften bleibenden Anteile spült man mit einem Strahl heissen Wassers auch in den Tiegel. Die Weiterbehandlung ist in den einzelnen Verfahren (**D** unten) angegeben, die alle einen Flussäure-Aufschluss zur Grundlage haben. Das Mitscherlich-Verfahren (**C** unten) verlangt fast immer ein sehr feines Pulver. Aus diesem und auch aus anderen Gründen findet es selten Anwendung. Das ist auch der Grund, warum diejenigen Abänderungen des Flussäure-Verfahrens, bei denen eine recht weitgehende Zerkleinerung notwendig ist, (**D**, **d**), β , γ), weniger oft verwendet werden als dasjenige, (**D**, **d**), α) das ein Arbeiten mit verhältnismässig grobem Pulver gestattet. Da, wo unter allen Umständen ein sehr feines Pulver verwendet werden muss, scheint zurzeit keine Möglichkeit gegeben zu sein, eine Korrektur für eine beim Zer-

reiben etwa eintretende Oxydation anzubringen. In solchen Fällen wird es am besten sein unter Alkohol eine kleine, gewogene Menge zu zerreiben und quantitativ zu verwenden, anstatt von einer grösseren eingewogenen, ebenso zerriebenen Menge einen bestimmten Anteil abzuwägen. Man muss nämlich im letzten Falle lose und fest gebundenes Wasser nochmals einzeln bestimmen, um entsprechend der beträchtlichen Menge Wassers, die während des Zerreibens aufgenommen wird (5. A, S. 65), den gefundenen Ferroeisenwert berichtigen zu können.

B. Vergleich des Aufschlussverfahrens im Einschmelzrohr mit der Flussäuremethode. Unbrauchbarkeit des ersteren in der Gesteinsanalyse.

In der gesamten Gesteinsanalyse hat nichts dem Chemiker, besonders aber dem Mineralogen und Petrographen von jeher so viel Sorge bereitet wie gerade die Bestimmung des Ferroeisens. Das Mitscherlich-Verfahren, im zugeschmolzenen Rohre mit Schwefelsäure aufzuschliessen, ist lange Zeit hindurch das einzige gewesen. Es ist theoretisch einwandfrei, da vollständiger Ausschluss von Sauerstoff leicht durchführbar ist. Dass man nicht immer der vollständigen Zersetzung der eisenhaltigen Mineralien sicher sein kann und oft auch nicht imstande ist, festzustellen, ob der Aufschluss völlig gelungen ist oder nicht, wurde am frühesten als Nachteil dieses Verfahrens erkannt. Der Schwefelsäure im Einschmelzrohr Flussäure zuzusetzen, um ihre aufschliessende Wirkung zu erhöhen, ist in den meisten Fällen ein Hilfsmittel von sehr zweifelhaftem Werte, denn das Glas kann so stark angegriffen werden, dass dabei eine beträchtliche Menge Eisen herausgelöst wird und die Flussäure kann bei dieser Einwirkung auf das Glas verbraucht sein, bevor sie die schwerer zersetzbaren Mineralien angreifen kann. Nichtsdestoweniger sind, wenn mit Schwefelsäure allein völlige Zersetzung bewirkt werden kann, die Ergebnisse genau und unter sich stimmend; bei Gesteinsanalysen sind sie jedoch gewöhnlich höher, als diejenigen, die nach irgend einer Spielart der jetzt in so ausgedehntem Maasse benutzten Flussäuremethode erhalten werden. Dieser Unterschied ist bei Gesteinen, die nur ein oder zwei Prozent Eisenoxydul enthalten, nicht sehr merklich, steigt aber mit wachsendem Ferroeisengehalt so stark an, dass da, wo die Einschmelzrohrmethode 12% Ferroeisen anzeigt, die anderen Verfahren unter Umständen höchstens 10% ergeben. Diese mir seit langem bekannte Tatsache scheint der Mehrzahl der Chemiker und Petrographen unbekannt geblieben zu sein, obwohl E. A. Wülfing¹⁾ diesen Unterschied

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 32, 2217 (1899).

bei einigen Analysen bemerkt hat, ohne jedoch seine Bedeutung richtig eingeschätzt zu haben. Versuche, die mit löslichen Eisensalzen, wie Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat angestellt wurden, trugen nicht zur Klärung der Angelegenheit bei, denn bei ihnen ergaben mir beide Arten der Behandlung scharfe und genaue Resultate.

Die Lösung des Rätsels fand L. L. de Koninck¹⁾ schon vor ziemlich langer Zeit. Weil an so versteckter Stelle veröffentlicht, blieb sie aber der chemischen Welt weiterhin verborgen, bis sie von H. N. Stokes im Laboratorium der Landesanstalt gelegentlich von Versuchen über die Einwirkung von Ferrisalzen auf Pyrit und andere Sulfide²⁾ neu entdeckt wurde. Dass dabei eine Oxydation des Sulfides und eine Reduktion des Ferrisalzes stattfindet, fand J. H. L. Vogt³⁾, nicht aber, dass diese Wechselwirkung ausserordentlich leicht statthat und dass der Pyrit vollständig oxydiert wird, nicht nur in bezug auf sein Eisen, sondern auch auf den grössten Teil seines Schwefels. Reiner Pyrit für sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Flussäure oder einem Gemisch beider gekocht, wird äusserst langsam angegriffen; sobald aber ein Ferrisalz hinzugebracht wird, ändert sich das Bild völlig.

Die vollständige Lösung des Problems ergab sich dann aus der im Laboratorium der Landesanstalt gemachten Beobachtung, dass fast ohne Ausnahme alle Gesteine und viele Mineralien, oftmals in beträchtlicher Menge, oft nur in Spuren, Pyrit oder Magnetkies oder beide gleichzeitig führen. In einer Gesteinsprobe von zwei Grammen kann man fast immer Schwefel nachweisen.

Besondere Versuche haben gezeigt (D, c), α , S. 174), dass bei der Flussäuremethode unter gewöhnlichem Druck und bei Siedehitze der Einfluss der in Gesteinen meist vorhandenen geringen Mengen von Sulfiden zu vernachlässigen ist, wengleich er mit steigendem Sulfidgehalt mehr und mehr bemerklich wird, weil nämlich eine grössere Oberfläche von Pyrit der Einwirkung des im Gestein enthaltenen Ferrieisens ausgesetzt ist.

Dagegen unter den Bedingungen des Mitscherlich-Verfahrens — bei einer Temperatur von 150—200⁰ und darüber, hohem Druck, weit längerer Einwirkungsdauer, dem Verbleiben des sich etwa bildenden Schwefelwasserstoffs im Reaktionsgebiet — wird nach Maassgabe des im Gestein vorhandenen Ferrieisens der Sulfidschwefel nahezu, wenn nicht völlig zu Schwefelsäure oxydiert unter Bildung einer dem

¹⁾ Ann. Soc. geol. Belgique 10, 101 (1882—83); Zeitschr. anorg. Chem. 26, 123 (1901).

²⁾ Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 186, (1901); Am. Journ. Sci. (4) 12, 414 (1901).

³⁾ Zeitschr. pr. Geol. 1899, 250—251.

Ferrieisen entsprechenden Menge Ferroeisen ausser derjenigen, die aus dem Sulfid selbst entsteht.

Welche Wirkung üben nun aber diese Spuren Sulfid, wenn sie völlig oxydiert werden, aus? Ein Atom Schwefel (32) gebraucht zu seiner Umwandlung in Trioxyd 3 Atome Sauerstoff aus 3 Molekülen Ferrioxyd (480), die dann 6 Moleküle Ferrooxyd (432) ergeben. Mit anderen Worten, 0.01% Schwefel kann den Ferroeisenwert um 0.135% höher erscheinen lassen, und 0.1% Schwefel kann im Ferroeisen einen Fehler von 1.35% verursachen. Noch schlimmer liegt der Fall, wenn aus löslichen Sulfiden der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Denn dann sind für die oben angenommenen Prozentzahlen Schwefel die Fehler der Ferroeisenbestimmung 0.18, bezw. 1.8%.

Der durch Sulfide verursachte Fehler steigt mit wachsendem Gehalt sowohl an Sulfid, wie an Ferrisalz. Nun enthalten die eisenreichen Gesteine gewöhnlich auch mehr Ferrieisen als die eisenarmen und führen oft verhältnismässig viel Pyrit und Magnetkies; es befindet sich daher die Beobachtung, dass die Abweichung in den Ergebnissen beider Verfahren mit dem Eisengehalt anwächst, mit der oben gegebenen Erklärung völlig in Übereinstimmung¹⁾.

Natürlich kann organische Substanz unter den Bedingungen, die bei der Mitscherlich-Methode vorliegen, in gleicher Weise Schwefelsäure reduzieren und dann die Ursache für einen falschen Ferroeisenwert sein.

Trotzdem hinsichtlich seiner allgemeinen Anwendbarkeit auf Gesteine und Mineralien das Mitscherlich-Verfahren hier als unzulänglich hingestellt wird, ist es doch bei solchen Stoffen, die von Sulfiden ganz frei und ausserdem vollständig aufschliessbar sind, wohl noch immer das beste. Daher wird die Arbeitsweise, die sich als die erfolgreichste erwiesen hat, im Nachstehenden genauer beschrieben.

C. Das abgeänderte Mitscherlich-Verfahren.

α) Konzentration der Säure. So, wie es von seinem Urheber angegeben ist, und wie es gewöhnlich verwendet wird, erfordert das Verfahren ein Gemisch aus 3 Gewichtsteilen Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser, in Raumteilen etwa dem Verhältnis 3:2 ent-

¹⁾ Über Einzelheiten der Versuche, die die Unbrauchbarkeit des Mitscherlich-Verfahrens bei Gesteinen und Mineralien, die auch nur Spuren freien Schwefels oder von Sulfiden enthalten, nachweisen vgl. W. F. Hillebrand und H. N. Stokes, Relative value of the Mitscherlich and hydrofluoric acid methods for ferrous iron determinations: Journ. Am. Chem. Soc. **22**, 625 (1900) und Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 326 (1900).

sprechend, und zuweilen wird sogar eine noch stärkere Säure angewandt. In manchen Fällen, vielleicht in den meisten, erreicht man eine viel bessere Zersetzung der Silikate, wenn man das Verhältnis von Säure und Wasser umkehrt, jedenfalls aber eine beträchtlich schwächere Säure verwendet. Man vermeidet dabei die Abscheidung von Salzen, die sich in der stärkeren Säure schwer lösen, ohne dass man, wie es scheint, eine Abschwächung der zersetzenden Wirkung der Säure zu befürchten hat.

β) Füllen, Zuschmelzen und Erhitzen des Rohres. Man gibt das sehr fein gepulverte Mineral in ein aus Ferroeisen freiem Glase bestehendes Einschmelzrohr und zieht dessen offenes Ende so aus, dass ein enger Kanal zum Einfüllen der Säure bleibt. Dann bringt man ein wenig Wasser hinein, das man vorsichtig eine Zeitlang sieden lässt, um die Luft aus dem Pulver zu vertreiben. Die verdünnte Säure macht man luftfrei, am besten in der Weise, dass man sie von vornherein etwas schwächer herstellt, als sie verwendet werden soll und sie kurz vor dem Versuch durch Einkochen verstärkt, und füllt mit der Säure das Rohr bis zu etwa drei Vierteln seiner Länge an. Sodann leitet man aus einem schon einige Zeit tätigen Entwickler mit Hilfe eines aus demselben Glase wie das Zersetzungsrohr bestehenden, eng ausgezogenen Glasröhrchens Kohlendioxyd in den Raum über der Säure. Nach kurzer Zeit ist die Luft verdrängt, und man verschmilzt nun über der Gebläseflamme das Einleitungsrohr mit dem Hals des Bombenrohres. Der Gasstrom wird dabei nicht unterbrochen bis zum letzten Augenblick, wo weiteres Einleiten das Glas an der Verschmelzungsstelle aufblähen könnte. Das Unterbrechen des Gasstromes zur rechten Zeit ist leicht, wenn man beim Zuschmelzen das Einleitungsrohr an der Verbindungsstelle mit dem zum Entwickler führenden Gummischlauch hält und diesen dann im richtigen Moment mit Zeigefinger und Daumen verschliesst. Man beobachtet nie, dass infolge dieses Ineinanderschmelzens der beiden Röhren das Einschmelzrohr im Ofen platzt.

Man erhitzt im Bombenofen auf die gewünschte Temperatur bis etwa 200°, lässt erkalten und prüft mit der Lupe, ob der Aufschluss vollständig ist oder ob er soweit vollzogen ist, wie erwartet werden darf. Man kann die Temperatur weit über die sonst zulässige steigern, und die Einwirkung der Säure auf schwer zersetzbare Silikate vermutlich wesentlich erhöhen, wenn man das Bombenrohr in ein geeignet verschlossenes¹⁾, starkes Stahlrohr einschliesst, das zur Druckaus-

¹⁾ C. Ullmann, Zeitschr. angew. Chem. 1893, 274; Zeitschr. anal. Chem. 33, 582 (1894).

gleichung an Innen- und Aussenwandung des Einschmelzrohres ein wenig Äther oder Benzin enthält.

γ) Gründe für das Einleiten von Kohlendioxyd und für die Wahl des hier beschriebenen Zuschmelzverfahrens. Früher pflegte man bei dieser Methode die Luft vor dem Zuschmelzen aus dem Rohre dadurch zu vertreiben, dass man einige Kristalle oder Brocken eines Alkalikarbonats oder -Bikarbonats in die Röhre brachte. Man nahm an, das durch die Säure im Rohrinnern in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd reiche aus, um wirklich alle Luft zu vertreiben. Dass dies nicht der Fall ist, zeigt deutlich der Vergleich der folgenden, vor langer Zeit an anderer Stelle¹⁾ veröffentlichten Zahlen. Es wurde Uranoxyd U_3O_8 verwendet, für das die Theorie 32.07% UO_2 verlangt. Als in der eben beschriebenen Weise verfahren wurde, ergaben sich die folgenden Zahlen bei Einwägen von 0.3–0.5 g:

31.06, 31.07, 29.72, 29.33, 29.89, 30.69,

während nach Vertreibung der Luft durch Einleiten von Gas aus einem Entwickler diese Werte erhalten wurden:

32.11, 31.90, 32.15, 32.12, 32.06, 32.17, 32.28.

Der durchschnittliche Fehler der vorigen Reihe beträgt also 1.78%. Der prozentische Fehler würde natürlich bei grösserer Einwage kleiner sein. Bei Verwendung von 1 g Ferroeisen-Mineral würde der dem obigen entsprechende durchschnittliche Fehler sich in einem um etwa 0.3% zu niedrigeren Wert für Ferroeisen zeigen. Während der absolute Fehler in allen Fällen vielleicht derselbe ist, wird der relative um so grösser sein, je niedriger der Gehalt an Ferroeisen ist.

D. Das Flussäureverfahren.

a) Grundlage des Verfahrens.

Das Verfahren besteht einfach darin, dass man das Pulver unter Ausschluss von Luft mit Flussäure in Gegenwart von Schwefelsäure vollständig zersetzt und in der entstehenden Lösung das Eisenoxydul titriert. Es ist dasjenige, das in den Laboratorien der Landesanstalt fast ausschliesslich verwendet worden ist. Bis vor kurzem wurde der ursprünglich von J. P. Cooke²⁾ angegebene Apparat (Fig. 20, S. 179) verwendet. Er erlaubt nicht die überschüssige Säure wegzudampfen, wie das die in Fig. 21, S. 181 abgebildete Anordnung von Treadwell tut. Diese müsste daher bei sonst gleichen Bedingungen aus

¹⁾ Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 78, 50 (1891); Chem. News 64, 232 (1891).

²⁾ Am. Journ. Sci. (2), 44, 347 (1867).

einem weiter unten auseinandergesetzten Grunde etwas niedrigere und genauere Werte ergeben. Die Flussäure-Methode ist jedoch so, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, mit zwei ungleichen Fehlern entgegengesetzten Vorzeichens behaftet, von denen der zweite und grössere erst vor kurzem aufgedeckt worden ist¹⁾.

Man kann Ferroeisen fast, wenn nicht völlig, genau ebenso wie in Schwefelsäure allein in Gegenwart von Schwefelsäure und 5—7 ccm 40%iger Flussäure in einer Flüssigkeitsmenge von 200—400 ccm titrieren. Vorausgesetzt ist dabei, dass die Eisenlösung mit luftfreiem Wasser verdünnt und die Titration unmittelbar nach Zusatz der Flussäure vorgenommen und möglichst schnell durchgeführt wird. Diese Bedingung kann bei der Analyse natürlich nicht erfüllt sein, denn die Säure muss in dem gewöhnlich benutzten Apparat lange Zeit mit dem Mineral in Berührung sein, und, wie es scheint, ist eine geringe Oxydation während dieser Zeit fast ganz unvermeidlich.

b) Nachteile des Verfahrens.

a) Oxydierbarkeit von zweiwertigem Mangan durch Permanganat in Gegenwart von Flussäure. Manganfluorid ist im Gegensatz zu Mangansulfat in verdünnten Lösungen fast überhaupt nicht dissoziiert. Der Umstand, dass das Mangani-Ion sogleich, nachdem es entstanden ist, in den undissoziierten Zustand übergeht, erklärt, warum in Gegenwart von Flussäure zweiwertiges Mangan von Permanganat leicht oxydiert wird. Dabei ist eine scharfe Endreaktion bei Vorhandensein von viel Fluorwasserstoff, etwa über 7 ccm 40%iger Säure nicht zu erreichen. Man erhält leicht eine vorübergehende Rosa-färbung der gesamten Flüssigkeit, indessen verschwindet sie sofort, und um so schneller, je mehr Flussäure oder Manganosalz anwesend ist. Zu Lösungen, die schon von vornherein Manganosulfat in Gegenwart von Flussäure enthalten, kann man kubikzentimeterweise Permanganat zusetzen, ohne dass eine mehr als vorübergehende Rotfärbung auftritt, und die Lösung nimmt mehr und mehr die dem Mangansalz eigene rot-braune Färbung an. Diese nachträgliche Entfärbung des Permanganats ist daher bei Gesteinen mit hohem Ferroeisengehalt

¹⁾ Es ist nicht klar in welchem Maasse, oder ob überhaupt, einige Beobachtungen von E. Deussen (Monatsh. Chem. 28, 163 [1907]) bei dieser Methode in Betracht kommen. Er behauptet, dass Lösungen von Ferrioxyd in Flussäure eine teilweise Reduktion unter Bildung von Ferroeisen und Wasserstoffsuperoxyd zeigen könnten:



Die im Folgenden beschriebenen Versuche lassen eine solche Einwirkung bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht erkennen.

deutlicher als bei solchen mit niedrigem, entsprechend der grösseren Menge aus dem Permanganat bei der Einwirkung auf Eisenoxydulsalz entstandenen Manganosalzes, und sie ist ausserdem abhängig von der Menge der vorhandenen Flussäure. Bei Anwesenheit von nur wenig Eisen, etwa bis zu 2 cg, und von 5—7 ccm Flussäure bleibt die von einem Tropfen Permanganatlösung hervorgerufene Farbe eine Zeitlang stehen, wird aber immer unbeständiger, je grösser der Gehalt an Ferroeisen und mithin der an gebildetem Manganosalz wird.

E. Deussen¹⁾ schreibt auf Grund von nur wenigen Versuchen den Mehrverbrauch an Permanganat einer unaufgeklärten Einwirkung des Eisens zu und sucht sie durch Zusatz von Manganosulfat zu verhindern. Indessen ist er sicherlich in bezug auf beide Annahmen im Irrtum. Es geht dies daraus hervor, dass ein Tropfen Permanganat einer Lösung von Ferrisulfat in Gegenwart selbst eines grossen Überschusses an Flussäure eine sehr beständige Färbung erteilt, die bei Zusatz von Manganosulfat verschwindet; das bei der Titration gebildete Manganosulfat kann sich eben teilweise oxydieren. Diese Reaktion tritt in Gegenwart von Flussäure mit grösster Leichtigkeit ein, auch wenn Ferrisalz völlig abwesend ist.

Es wurden zahlreiche Versuche angestellt, den Fehler zu bestimmen, den die Oxydation des Manganosalzes unter den Bedingungen der Gesteinsanalyse und bei den dort anzutreffenden Eisenmengen hervorrufen kann. Zu bestimmten Mengen Ferrosulfat und Schwefelsäure wurden wachsende Mengen Flussäure gegeben, und dann wurde die Titration möglichst schnell ausgeführt. Bei Verwendung von nicht mehr als 7 ccm 40%iger Säure wurde eine ganz kleine Neigung zu höheren Werten gefunden, in den meisten Fällen jedoch waren sie denen völlig gleich, die nur in Gegenwart von Schwefelsäure allein erhalten wurden. Als der Flussäurezusatz auf 10 ccm gesteigert wurde, konnte eine deutliche Zunahme der Werte festgestellt werden, die bei 15 ccm Säure merklich grösser wurde und dann bei einem normalen Verbrauch von 20 ccm Permanganatlösung entsprechend 0.0032 g FeO pro ccm im Mittel etwa 0.2 ccm derselben oder 0.00064 g FeO entsprach. G. Steiger fand ein wenig grössere Unterschiede; es kann dies daher rühren, dass er etwas konzentriertere Lösungen titrierte, denn nach meinen eigenen Versuchen sind die Abweichungen in verdünnteren Lösungen kleiner.

Es muss zur Erzielung möglichst genauer Werte also nach dem Aufschliessen des Gesteins der Überschuss an Flussäure vertrieben

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 44, 425 (1905). Siehe auch Monatsh. Chem. 28, 163 (1907).

werden. Es gelingt dies zwar bis zu gewissem Grade mit Treadwells Anordnung, es ist aber, wie die Versuche zeigen, eine vollständige Vertreibung der Säure nicht notwendig¹⁾.

β) Empfindlichkeit des zweiwertigen Eisens gegen freien Sauerstoff in Gegenwart von Flussäure oder eines Fluorids. Der Vergleich zweier Versuchsreihen mit Cookes Apparat, von denen die eine mit Ferrosulfat und Schwefelsäure allein, die andere in Gegenwart auch von Flussäure durchgeführt wurde, zeigte bei der zweiten Reihe stets einen zu niedrigen Wert. Dies wird durch eine von R. Peters²⁾ gemachte, auf den vorliegenden Fall aber nicht angewendete Beobachtung erklärt. Ferrifluorid ist, wie das entsprechende Mangansalz in Lösung fast völlig undissoziiert, während das Sulfat beträchtlicher Dissoziation unterliegt und in diesem Zustande der Oxydation des Ferroeisens durch freien Sauerstoff entgegenwirkt. Daher rührt es, dass sich zweiwertiges Eisen in schwefelsaurer Lösung langsam, bei Anwesenheit von Flussäure aber sehr rasch oxydiert. Während eine schwefelsaure Ferrosulfatlösung, in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt, im Verlaufe einer Stunde sich im Ferroeisengehalt kaum ändert, erleidet eine gleiche Lösung, die ausser Schwefelsäure noch Flussäure enthält, im vierten Teile dieser Zeit weitgehende Oxydation. Schon nach wenigen Minuten kann man eine Titerabnahme feststellen.

Bei den eben erwähnten Versuchen mit dem Cookeschen Apparat sollte der Fehler bei einem Verbrauch von 20 ccm Permanganatlösung (0.0032 g FeO in 1 ccm) nicht mehr als 0.1—0.2 ccm, oder 0.5—1% des Eisenoxyduls betragen, er kann jedoch beträchtlich grösser werden, wenn nicht peinlich darauf geachtet wird, dass nach Möglichkeit völlig luftfreies Kohlendioxyd verwendet und auch sonst dafür Sorge getragen wird, dass nicht Luft in den Apparat hineingelangt. Der Fehler wächst ausserdem, innerhalb gewisser Grenzen, mit der Stärke der Lösung während des Titrierens.

In der Absicht, den Fehler möglichst zu verringern, wurde die Arbeitsweise insofern geändert, als das Kohlendioxyd fortgelassen wurde, ausser ganz am Anfang. Der Gasstrom wurde ausgeschaltet, sobald das Wasserbad in gleichmässiges Sieden kam, und der Tiegel wurde dann vom heissen Bade sogleich in das Titrationsgefäss über-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. 26, 193 (1898).

²⁾ Ganz neuerdings behauptet R. B. Gage (Journ. Am. Chem. Soc. 31, 381 [1909]) den störenden Einfluss der freien Flussäure dadurch beseitigen zu können, dass er unmittelbar vor der Titration Calciumphosphatlösung hinzusetzt und so die Säure als Calciumfluorid bindet. Seine Arbeitsweise schliesst sich im übrigen eng an die im Folgenden beschriebene an und wurde von ihm bei der Analyse von Magneteisenerz verwendet.

geführt. Wenn überhaupt, so wurden die Ergebnisse nur um eine Kleinigkeit besser. Da bei Verwendung sowohl des Apparats von Cooke, wie auch desjenigen von Treadwell das Mineral lange Zeit mit den Säuren in Berührung bleibt, und die zuletzt erwähnten Versuche günstige Werte ergeben hatten, so schien es möglich, das einfache Verfahren von J. H. Pratt¹⁾ in demselben Sinne abzuändern. Dieses vermeidet jeden Apparat und verwendet nur einen geräumigen Platintiegel, der mit einem zur Einleitung von Kohlendioxyd geeignet durchlochtem Deckel versehen ist. Pratt kocht in dem Tiegel das Mineralpulver mit Schwefelsäure und Flussäure, kann also eine heftigere Bewegung des Pulvers bewirken und eine höhere Temperatur verwenden, als sie die beiden anderen Verfahren gestatten, und führt auf diese Weise den Aufschluss innerhalb von fünf bis zehn Minuten zu Ende. Die Abänderung bestand darin, dass man nur zu Beginn Kohlendioxyd verwendete und es dem Dampf der siedenden Eisenlösung überliess, die Luft fernzuhalten. Pratt hatte dies auch schon versucht, aber ziemlich bedeutend zu niedrige Werte erhalten, die vielleicht daher rühren, dass er einen kleineren Tiegel zur Verfügung hatte, als ihn die Methode erfordert. Die folgenden, bei Verwendung eines Tiegels von 100 ccm Inhalt mit Ferrosulfat gewonnenen Werte zeigen, was das Verfahren zu leisten vermag:

Ferro Eisenbestimmungen nach der abgeänderten
Prattschen Methode.

(1 ccm Permanganatlösung = 0.0032 g FeO).

Dauer des Aufschlusses Minuten	Verbraucht KMnO_4 ccm	Normaler Verbrauch an KMnO_4 ccm
10	4.9	4.8
10	4.8	4.8
10	5.0	4.8
10	4.9	4.8
10	9.6	9.6
10	9.6	9.6
10	9.6	9.6
10	9.6	9.6
10	19.2	19.2
10	19.4	19.2
10	19.3	19.2
15	19.25	19.2
15	19.1	19.2
15	19.3	19.2
20	19.2	19.2
20	19.3	19.2

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 48, 149 (1894).

Die Ergebnisse weichen von den verlangten nur sehr wenig ab. Sie zeigen entweder normale Werte oder ein klein wenig zu hohe anstatt der immer zu niedrigen, die ich bei allen vorhergehenden Bestimmungen erhielt. Die Methode ist im Laufe der letzten beiden Jahre mit derjenigen von Cooke verglichen worden. Es wurden sehr günstige Ergebnisse erzielt, von denen einige in der Tabelle unter A, auf S. 162 verzeichnet sind. Ich selbst verwende sie jetzt vorzugsweise, weil sie schnell und einfach ausführbar ist und ausserdem ein weniger fein zerriebenes Pulver anzuwenden gestattet als die Methoden von Cooke und Treadwell. Indessen, da man jetzt weiss, dass die Ferroeisenbestimmung die Verwendung des grössten Pulvers verlangt, das eben noch aufschliessbar ist, musste an Stelle des kurzen Aufschlussverfahrens ein länger dauerndes gesetzt werden, als es Pratt bei der Feinheit seiner Pulver verwenden konnte.

c) Einfluss von Sulfiden, Vanadin und kohligter Substanz auf die Ferroeisenbestimmung mit Hilfe der Flussäuremethode.

Eine dunkle Färbung der unlöslichen Fluoride und Silikofluoride kann von Pyrit, Graphit oder kohligter Substanz herrühren. Der erste dieser Bestandteile beeinflusst das Ergebnis nur wenig, der zweite vermutlich überhaupt nicht, und beide können sie durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure unterschieden werden. Organische Substanz macht natürlich die Ferroeisenbestimmung unmöglich.

a) Sulfide. In den kleinen Mengen, in denen er gewöhnlich in Eruptivgesteinen vorzukommen pflegt, ist Pyrit vermutlich ohne ernstlichen Einfluss auf die Ferroeisenbestimmung nach irgend einer Spielart der Flussäuremethode. Dies Sulfid ist in Abwesenheit von Sauerstoff gegen jeden Angriff sehr widerstandsfähig. Es geht dies daraus hervor, dass, wenn Pyrit in irgend merklichen Mengen vorhanden ist, man ihn nach der Tritration leicht im Rückstand wiederfinden kann. Jedenfalls kann man daraufhin, dass möglicherweise Pyrit mitzersetzt worden wäre, keine Korrektion in Anrechnung bringen, und das Ergebnis der Titration muss für Ferroeisen berechnet werden. Sind dagegen lösliche Sulfide vorhanden, dann kommen zwei Fehlermöglichkeiten in Betracht: erstens der aus einer Reduktion von Ferroeisen durch entwickelten Schwefelwasserstoff stammende Fehler und zweitens derjenige aus dem in den Sulfiden selbst enthaltenen Ferroeisen, besonders wenn Magnetkies zugegen ist. Der erste Fehler ist vielleicht zu vernachlässigen, denn der grösste Teil des Schwefelwasserstoffs wird vermutlich hinausgetrieben werden, ohne dass er Eisen reduzieren kann. Der zweite ist annähernd messbar, wenn man weiss, dass Magnetkies das einzige

anwesende lösliche Sulfid ist und man seine Menge durch Messen des beim Kochen mit Salzsäure in einem Kohlendioxidstrom entwickelten Schwefelwasserstoffs bestimmt hat. In diesem Falle bringt man an dem Ergebnis der Gesamt-Ferroeisen-Titration eine Korrektur an. (Vergl. auch 24. **B, b**), S. 207 unter „Schwefel“.)

Um über die Wirkung von Pyrit auf die Ferroeisenbestimmung mit Hilfe der Fluorwasserstoffmethode quantitative Angaben zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt. Ein Stück eines gut ausgebildeten Pyritkristalls wurde ziemlich fein gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Diese entzog ihm eine beträchtliche Menge Ferroeisen, das vermutlich von beigemengtem oder mit auskristallisiertem Magnetkies herrührte: es fand sich nämlich, als von neuem mit frischer Säure gekocht wurde, kein Ferroeisen mehr vor. Nachdem es durch Abgiessen mit Wasser und darauf mit Alkohol und Äther gewaschen war, wurde das Pulver getrocknet und von neuem gepulvert. Dann wurde davon ein Viertelgramm in einem geräumigen Platintiegel nach Cookes Vorschrift für die Ferroeisenbestimmung mit Schwefelsäure und Flussäure behandelt und sehr schnell über einen grossen mit Löchern versehenen Platinkonus durch Papier filtriert. Die Lösung verbrauchte nur 2 Tropfen einer Permanganatlösung, von der 1 ccm 0.0032 g FeO entsprach.

Da indessen H. N. Stokes¹⁾ gefunden hat, dass die von Ferrisalzen auf Pyrit und andere Sulfide ausgeübte Oxydationswirkung sehr viel grösser ist, als man bis dahin geglaubt hatte (s. S. 166), so wurden zur Ermittlung des wahrscheinlichen Fehlers, der unter den bei Silikatanalysen obwaltenden Bedingungen durch diese Wechselwirkung entstehen kann, die folgenden Versuche gemacht. Je ein Gramm eines Hornblendeschiefers, der von Schwefel frei war, und im Mittel von mehreren Bestimmungen 10.09% FeO und 4.00% Fe₂O₃ enthielt, wurde in einem grossen Platintiegel von 100 ccm Inhalt mit 0.02, 0.025 und 0.1 g des oben beschriebenen gereinigten Pyritpulvers gemischt und mit Flussäure und Schwefelsäure der Cooke Methode entsprechend eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade behandelt. Der erkaltete Tiegelinhalt wurde in einer Platinschale in Wasser eingegossen und rasch bis nahe an die Endreaktion titriert. Dann wurde zur Beseitigung des Pyrits, der durch seine reduzierende Wirkung auf das Permanganat das Ende der Reaktion hätte verschleiern können, wie oben filtriert und in dem klaren Filtrat die Titration zu Ende geführt. Die Ergebnisse waren 10.02, 10.16, 10.70. Mit Rück-

¹⁾ Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 186 (1901); Am. Journ. Sci. (4) 12, 414 (1901.)

sicht darauf, dass der kleinste dieser Pyritzusätze noch das Vielfache einer Pyritmenge ist, die für ein Eruptivgestein schon eine ungewöhnliche sein würde, geht klar aus diesem Versuch hervor, dass für alle praktischen Zwecke der Einfluss des Pyrits auf die Ferroeisenbestimmung nach der Cookeschen Methode zu vernachlässigen ist. Gleichzeitig ist zu bedenken, dass mit wachsender Menge Ferrieisen mehr Pyrit angegriffen wird und dass der Grad dieser Reaktion vom Feinheitsgrade des Pyritpulvers abhängt, das seinerseits während des Zerreibens Oxydation erleidet.

β) Vanadin. Etwa vorhandenes Vanadin macht, wenn es in dreiwertigem Zustande vorliegt, notwendigerweise je nach seiner Menge die Ferroeisentitration fehlerhaft. Kennt man den Vanadinegehalt, so kann man in folgender Weise eine Korrektur anbringen: Ein Molekül V_2O_3 (150.8) erfordert, wenn es zu V_2O_5 oxydiert wird, ebensoviel Sauerstoff wie vier Moleküle FeO (288) zu ihrer Überführung in Fe_2O_3 . Der Ansatz $150.8 : 288 = \text{vorhandenes } V_2O_3 : x$ gibt daher die Zahl, die von dem unkorrigierten Ferroeisenwert in Abzug gebracht werden muss. Dass bei manchen basischen Gesteinen diese Korrektur sehr nötig sein kann, erhellt aus dem folgenden, vielleicht aussergewöhnlichen Beispiel:

In einem 0.13% V_2O_3 enthaltendem Gestein	
wurde der scheinbare Gehalt an FeO gefunden zu	2.50% FeO;
der Einwirkung von 0.13% V_2O_3 auf $KMnO_4$	
entsprechend sind abzuziehen	0.25% FeO;
bleiben wirklich vorhanden	2.25% FeO.
In demselben Gestein wurde der scheinbare	
Gehalt an Gesamteisen als Fe_2O_3 gefunden zu	5.00% Fe_2O_3 ;
entsprechend 0.13% V_2O_3 sind abzuziehen .	0.14% Fe_2O_3 ;
bleiben wirkliches Gesamteisen als Fe_2O_3 . .	4.86% Fe_2O_3 .
Davon sind abzuziehen entsprechend 2.25% FeO	2.50% Fe_2O_3 ;
bleiben als wirklicher Gehalt an Ferrieisen .	2.36% Fe_2O_3 .

Wäre hier diese Korrektur für Vanadin nicht angebracht worden, so hätten sich für FeO 2.50% und für Fe_2O_3 2.22% ergeben, anstatt der oben abgeleiteten richtigen Werte 2.25% und 2.36%.

γ) Kohlige Substanz. Wie oben (c), S. 174) schon gesagt, macht das Vorhandensein von Stoffen organischen Ursprungs ausser graphitischer Kohle die Werte der Ferroeisenbestimmung völlig unzuverlässig.

d) Das Verfahren in seinen verschiedenen Spielarten.

a) Nach Pratt (abgeändert). Einhalb bis ein Gramm des Pulvers wird in einem Platintiegel von 80—100 ccm Inhalt mit ein wenig luftfreiem Wasser und etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Raumteil Säure und 3 Wasser) übergossen. Enthält das Gestein Karbonate, so erfolgt ein Aufbrausen, daher gebe man die Säure vorsichtig zu und halte den Tiegel bedeckt, bis die Reaktion vorüber ist. Man braucht nicht zu befürchten, dass hierbei, im Falle irgend welches in Lösung geht, Ferroeisen oxydiert wird. Nun füllt man mit luftfreiem Wasser den Tiegel bis zur Hälfte an und hängt ihn in ein Dreieck über eine kleine, gegen Luftströmungen geschützte Flamme. Dann vertreibt man die Luft aus dem Tiegelinnern schnell durch einen Kohlendioxidstrom, der unter dem auf einer Seite etwas gehobenen Deckel eingeführt wird. Nach wenigen Augenblicken kocht die Flüssigkeit, bevor es jedoch dazu kommt, unterbricht man den Gasstrom und drückt den Deckel dicht schliessend auf. Dann gibt man aus einem kleinen Platintiegel eine abgemessene Menge (5—7 ccm) starker Flussäure hinzu. Mit der einen Hand führt man den Deckel ein wenig zur Seite und mit der anderen giesst man die Säure ein, das Ganze nimmt nur eine Sekunde Zeit in Anspruch. Man rückt den Deckel wieder an seine Stelle, vergrössert die Flamme für wenige Augenblicke mit grösster Vorsicht, so dass ein Überkochen vermieden wird, verkleinert sie wieder, sobald Dampf rings um den Deckel sichtbar wird, und stellt sie so ein, dass ein regelmässiges Sieden, bei dem keine Verluste zu befürchten sind, aufrecht erhalten wird. Zehn Minuten, oder solange wie es für nötig oder zulässig erachtet wird, soll stetig Wasserdampf entweichen. Dann wird der Tiegel, noch bedeckt, mit Hilfe der in Fig. 1 auf S. 24 abgebildeten Zange zu der unter einer gebrauchsfertigen Bürette stehenden Titrierschale übergeführt, in der sich kaltes, frisch ausgekochtes, mit Schwefelsäure versetztes Wasser (zweckmässig etwa 300 ccm) befindet. Man giesst Tiegelinhalt und Spülwasser schnell in die Schale und lässt unter stetigem und vorsichtigem Umrühren das Permanganat so rasch als möglich zufließen, bis die erst wenigstens ein paar Sekunden stehen bleibende schwach rosa Färbung durch die ganze Flüssigkeitsmenge hindurch auftritt. Wenn nur wenig Eisen vorhanden ist, bleibt dann die Farbe einige Zeit bestehen, mit wachsenden Beträgen jedoch und mit gesteigerten Mengen Flussäure verblasst sie mit immer grösser werdender Geschwindigkeit. Bei einer Kontrollanalyse empfiehlt es sich, bevor man die Eisenlösung hineinbringt, in die Schale etwas weniger als die nötige Menge Permanganat hineinliessen zu lassen.

Hillebrand, Die Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine.

Dem Ungeübten ist anzuraten, das Verfahren zunächst mit einer Ferrosulfatlösung auszuprobieren, die ohne Flussäure eingestellt wurde. Es ist wichtig das Kochen nicht über die Gebühr dauern zu lassen, weil sich dann schwerer lösliche Salze ausscheiden können und ausserdem mit gesteigerter Temperatur sich die oxydierende Wirkung der konzentrierter werdenden Schwefelsäure geltend macht.

Erscheint nach dem Titrieren ein unaufgeschlossener Rückstand, so lässt man ihn völlig absitzen und befreit ihn durch einmal wiederholtes Abgiessen mit Wasser von der Lösung. Dann überführt man ihn mit dem Strahl der Spritzflasche in einen kleinen Achatmörser, lässt wiederum absitzen, giesst die Hauptmenge des Wassers ab und zerreibt unter dem zurückgebliebenem Wasser ein paar Minuten lang. Man spült ihn in den grossen Tiegel zurück, und wiederholt nun bei kürzerer Zeitdauer und mit kleineren Mengen als das erste Mal die Behandlung mit Flussäure und Schwefelsäure. Die dann folgende Titration kann man im Tiegel selbst vornehmen, nachdem man ihn mit kaltem, luftfreiem Wasser nahezu angefüllt hat. Gewöhnlich ist nun völlige Zersetzung erreicht, ist es nicht der Fall, so wird das ganze Verfahren noch einmal wiederholt. Man hat nicht zu befürchten, dass während der kurzen Zeit, die das Zerreiben des Rückstandes unter Wasser in Anspruch nimmt, eine wahrnehmbare Oxydation von Ferroeisen stattfindet.

Die Vorschrift, die Pratt¹⁾ für die Behandlung eines bei sehr schwer zersetzbaren Mineralien möglicherweise bleibenden Rückstandes gibt, darf nur bei einheitlichen Mineralien, nicht aber bei Gesteinen befolgt werden. Denn bei diesen ist das Verhältnis von Ferro- zu Ferrieisen im unzersetzten Teil sicherlich ein anderes als im aufgeschlossenen.

β) Nach Cooke²⁾. Der in Fig. 20 abgebildete Apparat besteht aus einem mit nur einer Öffnung versehenen kleinen Wasserbade, das von einem, nahe an seinem Winkel abgesprengten Glasrichter überdacht ist. Dieser ruht in einer Rille des passend hergestellten Dampfbaddeckels. Aus einer Vorratsflasche tropft in diese Rille stetig Wasser, das einen vollständigen Wasserverschluss herstellt und, nach innen in das Bad überfliessend, in diesem eine unveränderliche Oberfläche erhält. Um erfolgreicher die Luft auszuschliessen, empfiehlt es sich, frisch ausgekochtes Wasser zu verwenden. Durch ein enges Metallrohr wird in das Innere des Wasserbades, unterhalb des Deckels und oberhalb des Wasserspiegels Kohlendioxyd eingeführt, das, durch

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 48, 150 (1894).

²⁾ Am. Journ. Sci. (2) 44, 347 (1867).

Einschnitte im inneren Deckelrand emporsteigend, Trichter und Tiegel anfüllt. (Vergl. Fussnote 3 S. 107.)

Ein halbes Gramm des Pulvers wird genau so wie in *a*) behandelt, bis das Aufbrausen etwa vorhandener Karbonate aufhört. Wenn nötig, spült man den Deckel ab und setzt dann den offenen Tiegel in die

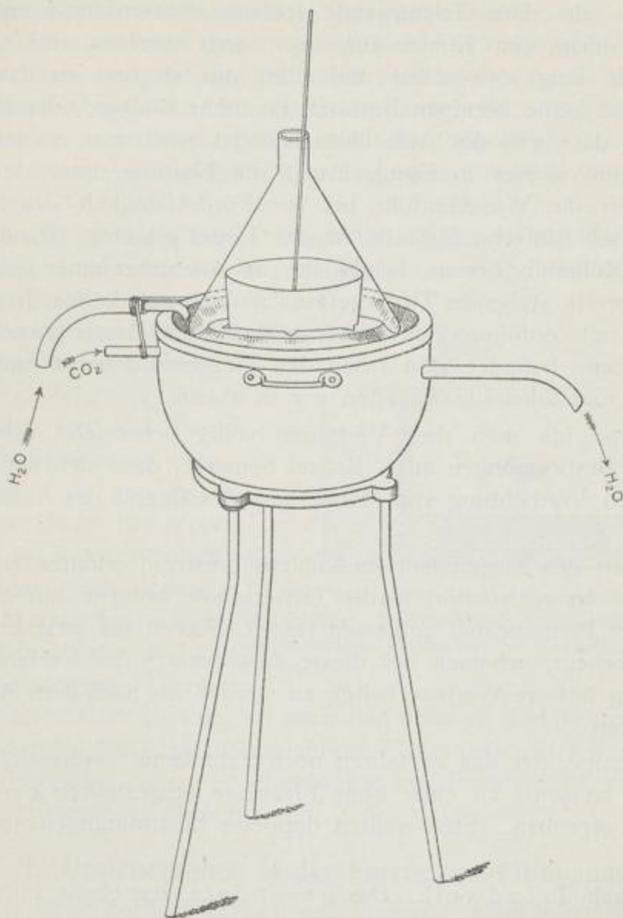


Fig. 20. Cookes Apparat zur Ferroeisenbestimmung.

Öffnung des Wasserbades, während man gleichzeitig den Trichter an seinen Platz stellt, Gasstrom und Wasserzufluss in Gang bringt und das bereits gefüllte Bad anheizt. Sobald man sicher sein kann, dass die Luft aus dem Trichterraum und dem Tiegel vertrieben ist, giesst man durch einen Platin- oder Hartgummitrichter eine gemessene Menge

Flussäure (5—7 ccm) in den Tiegel und führt durch den Hals des Schutztrichters einen Platinrührstab in den Tiegel ein. Steht zum Eingiessen der Säure kein passender Einfülltrichter zur Verfügung, so darf man die Glocke einen Augenblick lüften, jedoch erst dann, wenn der Tiegel sich ganz mit Kohlendioxyd gefüllt hat.

Wenn aus dem Trichterende lebhaft Wasserdampf entweicht, unterbricht man den Kohlensäurestrom und überlässt den Apparat eine Stunde lang sich selbst und rührt nur ab und zu das Pulver durch. Sind keine körnigen Bestandteile mehr fühlbar, oder lehrt die Erfahrung, dass nun der Aufschluss beendet sein muss, so setzt man den Gasstrom wieder in Gang, löscht die Flamme unter dem Bade und steigert die Wasserzufuhr bis zur Förderfähigkeit des Abflussrohres. Nach fünfzehn Minuten ist der Tiegel erkaltet. Dann nimmt man den Rührstab heraus, bringt ihn in das unter einer gebrauchsfertigen Bürette stehende Titriergefäss, in dem sich kaltes, frisch ausgekochtes, mit verdünnter Schwefelsäure versetztes Wasser (zweckmässig etwa 300 ccm) befindet, gibt rasch den Tiegelinhalt nebst Spülflüssigkeit hinzu und führt die Titration wie in α) aus.

Solange bis man dies Verfahren völlig beherrscht, führe man stets zwei Bestimmungen aus. Es sei bemerkt, dass sich der Tiegelinhalt durch Verdichtung von Wasserdampf während des Aufschlusses vermehrt.

Anstatt den Tiegelinhalt im Kohlensäurestrom erkalten zu lassen, kann man ihn auch sofort in die Titrierschale bringen und wie oben beschrieben Permanganat zufließen lassen. Soweit bis jetzt Erfahrung darüber vorliegt, scheinen bei dieser Abänderung des Verfahrens ein klein wenig bessere Werte erhalten zu werden als nach dem Abkühlen im Gasstrom.

Derjenige, der das Verfahren noch nicht kennt, sollte nicht unterlassen, es zunächst an einer ohne Flussäure eingestellten Ferrosulfatlösung zu erproben. Stets sollten doppelte Bestimmungen ausgeführt werden.

γ) Nach Treadwell. Das besonders zerriebene Pulver wird mit 5 oder 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in einem geräumigen Tiegel oder in einer Schale angerührt. Diese setzt man auf das aus Glas oder Platin gefertigte Gestell *a* in den Bleikasten *C*, der seinerseits sich in einem Paraffinbade *B* befindet (Fig. 21). Man verschliesst den Kasten mit dem Bleideckel und leitet durch *A* einen schnellen Kohlendioxydstrom ein¹⁾, bis die Luft verdrängt ist. Dann hebt man

¹⁾ S. Fussnote 3 auf S. 107.

ohne den Gasstrom zu unterbrechen den Deckel schnell ab, gibt konzentrierte Flussäure (5–7 ccm) in die Schale und setzt den Deckel wieder an seinen Platz. Mit einem Platinstab rührt man durch die gerade über der Schale befindliche Deckelöffnung hindurch den Tiegelinhalt um. Inzwischen hat man das Bad auf etwa 100° gebracht. Bei dieser Temperatur hält man unter gelegentlichem Umrühren eine halbe bis eine Stunde, oder länger, je nach der Widerstandsfähigkeit des Pulvers. Dann steigert man auf etwa 120° um im Laufe einer Stunde die grösste Menge der Flussäure zu vertreiben. Nun löscht man die Flamme und lässt im Gasstrom die Flüssigkeit so schnell als zugänglich erkalten. Ist dies erfolgt, so titriert man den Schaleninhalt wie in α).

Obwohl der Hauptzweck dieses Verfahrens der ist, die Entfernung des Flussäureüberschusses zu ermöglichen, und dadurch einen Fehler bei der Titration auszuschliessen, so sei doch gesagt, dass, so weit meine begrenzte Erfahrung hier reicht, bei 120° die Vertreibung keineswegs eine vollständige ist und dass die lange Dauer des Verfahrens es wahrscheinlich macht, dass sich in stärkerem Maasse Ferroeisen oxydiert und dass mit ihm daher niedrigere Ferroeisenwerte erhalten werden, als nach den unter α) und β) beschriebenen Abänderungen des Flussäureverfahrens. Dass man ein fein zerriebenes Pulver verwenden muss, ist ebenso wie bei der Methode von Cooke ein schwerwiegendes Bedenken.

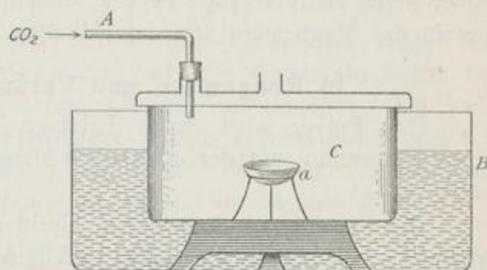


Fig. 21. Treadwells Apparat zur Ferroeisenbestimmung. B Paraffinbad; C Bleikasten mit dicht schliessendem Bleideckel; a Platinschale auf einem Glasgestell.

E. Unsicherheiten in der Ferroeisenbestimmung.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass trotz äusserster Sorgfalt in der Ausführung die Ferroeisenbestimmung in Gesteinen eine mit ausserordentlichen Schwierigkeiten und Unsicherheiten behaftete Aufgabe ist. Nur wenn zersetzliche Sulfide und kohlige Substanz abwesend und wenn Menge und Wertigkeitsstufe vorhandenen Vanadins bekannt sind und verhältnismässig grobe Pulver verwendet werden können, dann ist es zulässig das Ergebnis als wirklich einwandfrei anzusehen.

20. Die Alkalien.

A. Das Verfahren von J. Lawrence Smith.

a) Seine Vorteile.

Die verschiedenen Methoden der Alkalibestimmung in unlöslichen Silikaten unterscheiden sich mehr in der Art des Aufschlusses und der unmittelbar darauffolgenden Weiterbehandlung als in der endgültigen Bestimmungsweise. Mit sehr wenigen Ausnahmen sind in der Landesanstalt seit ihrer Gründung alle Alkalibestimmungen nach dem Verfahren von J. Lawrence Smith¹⁾ ausgeführt worden. Es ist viel bequemer als diejenigen, bei denen der Aufschluss mit Flusssäure-Schwefelsäure, mit Wismut- oder Bleioxyd oder mit Borsäureanhydrid bewirkt wird, und kommt ihnen an Genauigkeit völlig gleich. Einer seiner Hauptvorteile ist der, dass im Aufschluss selbst von vornherein das Magnesium von den Alkalien abgetrennt wird.

b) Reagentien und Versuchsanordnung.

Das Pulver wird durch Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Chlorammonium und der achtfachen Menge gefällten Calciumkarbonats zersetzt.

Das verwendete Ammoniumchlorid muss am besten durch Sublimation gereinigt werden oder durch Absättigen reiner Ammoniakflüssigkeit durch reine Salzsäure dargestellt werden. Der kohlen saure Kalk wird am vorteilhaftesten aus reinem Calcit durch Lösung und Ausfällung gewonnen. Auf welche Weise er auch erhalten wurde, ist er selten frei von Alkalien, die ein für allemal in einem Blindversuch bestimmt werden müssen. Es kann dann eine entsprechende Korrektur angebracht werden. Acht Gramm des Karbonats pflegen in der Regel 0.0012 bis 0.0016 gr Alkalichloride zu enthalten, meist ausschließlich Chlornatrium, jedoch konnte diese Menge durch sehr langes Auswaschen schon auf die Hälfte herabgedrückt werden. Die Notwendigkeit dieser Korrektur könnte von vornherein als ein Nachteil der Methode hingestellt werden, indessen ist sie leicht und sicher anzubringen. Zudem ist es gar nicht ausgemacht, dass alles im Blindversuch gefundene Alkali aus dem kohlen sauren Kalk stammt: man gebraucht zur Analyse viel heisses Wasser; und dass Kochflaschen, selbst solche aus Jenenser Glas, wägbare Mengen Alkali abgeben, ist bekannt.

¹⁾ Am. Journ. Sci. (2) 50, 269 (1871); Am. Chemist I (1871); Ann. Chem. Pharm. 159, 82 (1871).

Der Aufschluss kann in einem Platintiegel der gewöhnlichen Form von 20—30 ccm Inhalt vorgenommen werden. Man erhitzt ihn bis zu höchstens zwei Fünfteln seiner Höhe auf dunkle Rotglut. Man muss jedoch in diesem Falle zur Vermeidung von Verlusten durch Verflüchtigung die Temperatur so niedrig halten, dass man vollständiger Zersetzung nicht immer sicher sein kann¹⁾.

Um daher auf ein Zerreiben bis zu sehr grosser Feinheit nicht unnötig Zeit vergeuden zu müssen, benutzt man weitaus am vorteilhaftesten die ursprünglich von Smith vorgeschlagene Tiegelform. Denn sie gestattet die Anwendung der vollen Hitze zweier Brenner, und man erzielt ausnahmslos vollständige Zersetzung, ohne das Pulver vorher aussergewöhnlich fein zerreiben zu müssen. Der Tiegel wird zu dem Versuch etwas geneigt in die seitliche Ausbohrung eines Zylinders aus feuerfestem Ton gehängt, wie in der Abbildung Fig. 22 ersichtlich.

Der im Laboratorium der Landesanstalt verwendete Tiegel, der mit einem halben Gramm Substanz und 4 g Calciumkarbonat beschickt wird, ist 8 cm lang, oben 1.8 und am Boden 1.5 cm weit. Für die doppelte oder eine grössere Menge kommt ein Tiegel von 8 cm Länge, 2.5 oberer und 2.2 cm unterer Weite zur Verwendung. Das Gewicht beträgt im ersten Falle 25 und im zweiten 40 g.

c) Behandlung des Mineralpulvers.

Man erhält bei Verarbeitung von nur einem halben Gramm Mineralpulver völlig zufriedenstellende Werte. Man wägt die Substanz ab, reibt sie in einer grossen Achatschale fein, mischt sie mit dem gleichen Gewicht sublimierten Chlorammoniums und verreibt beide innig miteinander. Dann wird von 4 g Calciumkarbonat die Hauptmenge hinzugegeben und das Zerreiben fortgesetzt, bis völlige Durchmischung erreicht ist. Den Inhalt des Mörsers überführt man in den Fingertiegel und verwendet den Rest des Karbonats zum Nachspülen von Mörser und Pistill. Dann wird der Tiegel verschlossen und in geneigter Lage in einen Tonzylinder (Fig. 22), oder in die Öffnung eines Stückes starker, in vertikaler Stellung festgehaltener Asbestpappe gehängt und mit niedriger, breiter Flamme, die ziemlich weit darunter stehen soll, zehn Minuten lang erhitzt. Sobald der Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen ist, glüht man mit zwei fast vollen Bunsenflammen

¹⁾ R. L. Steinlen (Chem. Ztg. 29, 364 [1905]) beschreibt zur Umgehung dieser Schwierigkeit einen einfachen Kühler für den Deckel eines gewöhnlichen Tiegels. E. W. Morley (Privatmitteilung) verwendet mit gutem Erfolge als Deckel eine kleine, dicht schliessende, mit kaltem Wasser gefüllte Platinschale.

vierzig bis fünfzig Minuten lang. Die gesinterte Masse¹⁾ löst sich in der Regel leicht von der Tiegelwand. Wenn nicht, dann lässt sie sich mit Wasser innerhalb weniger Minuten leicht völlig aufweichen und wird dann in einer Schale solange gelinde erwärmt, bis sie vollständig zerfallen ist. Man wäscht erst durch Abgiessen, zerstösst alle gröberen Anteile mit einem Pistill, filtriert dann und wäscht mit heissem Wasser

gut aus. Der Rückstand soll sich vollständig in Salzsäure lösen und nicht die geringste Spur unangegriffenen Minerals, selbst nicht Quarz, zeigen, wiewohl es vorkommen kann, dass einige schwarze Teilchen von Eisenerzen sich nur langsam lösen.

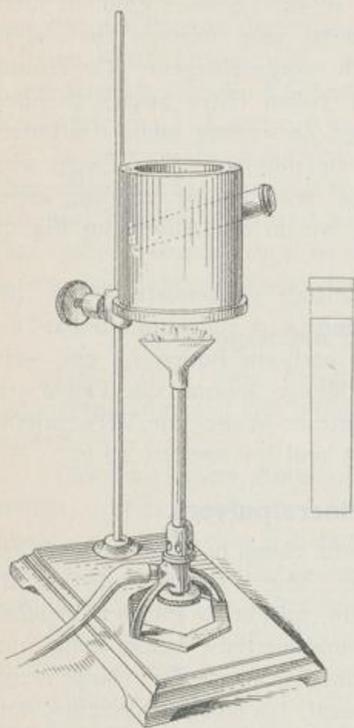


Fig. 22. J. Lawrence Smiths Tiegel zur Alkalibestimmung.

gelinde geglüht. Der Rückstand wird zur Zerstörung jeglichen Alkalikarbonats, das sich gebildet haben kann, mit Salzsäure befeuchtet, von neuem eingetrocknet, geglüht und gewogen. Löst man dann in

d) Beseitigung von Calcium und Schwefelsäure.

Durch doppelte Fällung mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat wird in einer geräumigen Platinschale bis auf einen kleinen Rest alles Calcium niedergeschlagen. Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockne und vertreibt sorgfältig die Ammoniumsalze (B, S. 25). Aus der nur wenige Kubikzentimeter betragenden wässrigen Lösung des Glührückstandes fällt man die letzten Anteile Calcium mit Ammoniak und Ammonoxalat, das in diesem Falle vorteilhafter ist als das Karbonat. Das Filtrat wird in einem nicht gewogenen Platintiegel oder Schälchen aufgefangen, zur Trockne gebracht und

¹⁾ Um bei eisenreichen Silikaten ein Zusammenschmelzen der Masse zu verhindern, empfiehlt es sich, die Menge des Calciumkarbonats zu vergrössern. Um sicherer ein Festhaften der Masse am Tiegelboden zu verhüten, hält W. T. Schaller es für gut, vor dem Einfüllen des Gemisches auf den Boden des Tiegels eine Schicht kohlensauren Kalk zu bringen. Steiger gibt an, dass das Reaktionsprodukt leichter aufgelockert wird, wenn man zu Anfang nur 1–2 Kubikzentimeter Wasser zusetzt.

Wasser, so pflegen stets wenige Zehntelmilligramm eines festen Rückstandes zu bleiben. Diesen sollte man sammeln, glühen und in demselben Tiegel wägen um das wahre Gewicht der Alkalichloride zu erhalten.

Enthält das Gestein Schwefel, so findet sich dieser zum Teil bei den Chloriden als Sulfat. Er muss daher, sobald er in einigermaßen beträchtlicher Menge vorhanden ist, vor der Restfällung des Calciums durch einen Tropfen Chlorbariumlösung entfernt werden. Das überschüssige Barium fällt man mit Ammoniumkarbonat und den Rest Calcium mit oxalsaurem Ammoniak wie oben. Beseitigt man den Schwefel nicht in dieser Weise, so läuft man Gefahr oder muss sogar sicher sein, in dem Kaliumplatinchlorid-Niederschlag später Natriumsulfat zu finden. Eine schwache Sulfatreaktion erhält man gewöhnlich immer, wenn die Verdampfungen auf einem mit Gas geheizten Wasserbade vorgenommen wurden.

e) Fällung des Kaliums.

Zu der Lösung der Chloride gibt man in einer kleinen Porzellanschale¹⁾ einen Überschuss von Platinchloridlösung. Die Flüssigkeit sei soweit verdünnt, dass sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade der entstehende Niederschlag völlig wieder auflöst. Sodann dampft man ein, bis beim Abkühlen die Masse fest wird. Nun durchweicht man sie mit 80%igem Alkohol²⁾, giesst durch ein ganz kleines Filter ab und wäscht durch Dekantieren mit Alkohol von derselben Stärke. Von dem Niederschlag wird so wenig als möglich auf das Filter gebracht. Schale und Filter werden dann zur Vertreibung anhaftenden Alkohols wenige Minuten getrocknet. Der Inhalt der ersten wird in einen gewogenen Platintiegel oder ein kleines Schälchen überführt und die an den Wandungen der Porzellanschale haftenden Teilchen werden

¹⁾ Porzellan ist hier dem Platin vorzuziehen, weil unter gewissen, seltenen und nicht genauer bekannten Bedingungen sich eine unlösliche Platinverbindung bilden kann, die vermutlich durch Einwirkung des Platins der Schale auf das des Salzes zu Stande kommt. Siehe auch F. Bolm, Zeitschr. anal. Chem. 38, 349 (1899).

²⁾ Die Behauptung H. Prechts (Zeitschr. anal. Chem. 18, 513 [1879]), absoluter Alkohol sei vorzuziehen, besonders, wenn beim Eindampfen das Natriumsalz entwässert wurde, ist von A. Atterberg bestritten worden und scheint von J. Morosewicz, (Anzeig. Akad. Wiss. Krakau, 1906, 796) bündig widerlegt worden zu sein. Nach diesem zerlegt absoluter Alkohol teilweise das Na_2PtCl_6 unter Bildung von NaCl , das dann in das K_2PtCl_6 hineingelangt. Ein weiterer Vorteil des etwas verdünnten Alkohols liegt darin, dass man nicht mehr als die zur Überführung von Kalium und Natrium in die Chlorplatinate notwendige Menge Platinchloridlösung zu verwenden braucht. In Fällen, in denen der höchste Genauigkeitsgrad gefordert ist, kann man den von Precht ermittelten Löslichkeitskoeffizienten für K_2PtCl_6 in 80%igem Alkohol, 1:26400, verwenden.

mit heissem Wasser durch das Filter zu dem übrigen hinzugelöst. Die Gesamtmenge wird nun erst auf dem Wasserbade und dann kurze Zeit in einem Luftbade auf 135° erwärmt. Es ist unerlässlich, hierbei zunächst das Gefäss bedeckt zu halten, weil sonst durch Zerspringen der Kristalle Verluste eintreten können. Bei Vorhandensein von wenig Kalium genügt zur Vertreibung allen Wassers die Temperatur von 100° vollständig. Der Umrechnungsfaktor für $K_2PtCl_6 : 2 KCl$ ist 0.307 und derjenige für $2 KCl : K_2O$ 0.632. Es erscheint bei dem verhältnismässig kleinen Kaligehalt der Gesteine nicht notwendig, den etwas abweichenden empirischen Faktor, der sich in verschiedenen Lehrbüchern angegeben findet und der aus Analysen käuflicher Kaliumsalze abgeleitet ist, anstelle der ersten dieser Zahlen in Ansatz zu bringen. Wenn es wünschenswert scheint, kann das Kaliumsalz spektroskopisch auf Rubidium und Cäsium geprüft werden.

f) Natrium und Lithium.

Wenn eine gesonderte Bestimmung des gewöhnlich aus der Differenz ermittelten Natriums gewünscht wird, so kann man bequem in folgender Weise verfahren. Das alkoholische Filtrat vom Kaliumplatinchlorid verdampft man, reduziert mit Wasserstoff oder mit Quecksilber, wie in der Fussnote angegeben¹⁾, filtriert das Platin, verdampft und wägt das Chlornatrium. Eine auf diese Weise ausgeführte direkte Bestimmung des Natriums muss mit derjenigen aus der Differenz innerhalb eines halben Milligramms im Gewicht des Chlorids übereinstimmen. Auf Lithium kann dann spektroskopisch geprüft werden, oder bei indirekter Natriumbestimmung kann es im eingedampften alkoholischen Kaliumfiltrat direkt ermittelt werden. Es ist fast ausnahmslos vorhanden, jedoch fast nie in Mengen, die eine quantitative Bestimmung lohnend machen. Kann eine solche indessen doch erfolgen, so geschieht es nach der unten im Auszug wiedergegebenen ausgezeichneten Abscheidungs- methode von Gooch mit Hilfe von Amyl-

¹⁾ Wenn die Zeit nicht drängt, ist der folgende, von Bunsen gewiesene Weg, die Alkalichloride von Platin zu befreien, der bei weitem bequemste und sicherste. Die Lösung befindet sich in einem Kölbchen, dessen Stopfen Gaszuleitungs- und -Ableitungsrohr trägt. Dies wird auf ein Wasserbad gestellt und mit einem Wasserstoffentwickler verbunden. Nach Vertreibung der Luft verschliesst man das Kölbchen ohne die Verbindung mit dem Gasentwickler zu lösen und überlässt es unter gelegentlichem gelindem Umschwenken sich selbst, bis die Reduktion vollzogen ist. Schneller und sehr gut kann man die Reduktion auch dadurch bewirken, dass man die Lösung zusammen mit metallischem Quecksilber zur Trockne verdampft und zur Vertreibung des überschüssigen Quecksilbers und Quecksilberchlorids erhitzt. (E. Sonstadt, Journ. Chem. Soc. 67, 984 [1895], dort wird Kaliumplatinchlorid zur Wägung des Platins auf diese Weise reduziert.

alkohol. Man braucht bei Gesteinsanalysen nicht zu befürchten, dass Lithium in den Kaliumniederschlag hineingeht in Mengen, die irgendwie Besorgnis erregen könnten.

Wurde zur Beseitigung des gesamten Calciums nur Ammoniumkarbonat verwendet (s. d), S. 184), so müssen die wenigen Zehntel Milligramme Chlorcalcium, die dabei nicht mitgefällt wurden, nun vom Natrium getrennt werden, und es muss dessen Wert in entsprechender Weise korrigiert werden.

a) Abscheidung des Lithiums nach Gooch¹⁾. „Die konzentrierte Lösung der Chloride wird mit Amylalkohol versetzt und erwärmt, zuerst gelinde, zur Vermeidung des Stossens, dann weiter, bis nach dem Fortkochen des Wassers der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt und dann dem Siedepunkt des Amylalkohols ungefähr entsprechend, eine kurze Zeit lang stehen bleibt. Die Chloride von Calcium, Kalium und Natrium bleiben im Rückstand, während Chlorlithium entwässert und gelöst wird. Jetzt unterbricht man das Erwärmen, lässt erkalten und setzt ein bis zwei Tropfen starker Salzsäure hinzu, um Spuren von Lithiumhydroxyd in Chlorid zu verwandeln, die sich im Rückstand noch befinden können. Dann kocht man weiter, bis der Alkohol wiederum wasserfrei ist. Wenn nur wenig Lithium anwesend ist, dann befindet es sich jetzt vollständig in Lösung, während Kalium- und Natriumchlorid bis auf Spuren, für die später eine Korrektion angebracht wird, im Rückstand bleiben. Ist jedoch Lithium in Mengen über 10–20 mg vorhanden, so ist es, wenn auch zur Erzielung recht brauchbarer Werte nicht unbedingt erforderlich, so doch empfehlenswert, nun die Flüssigkeit vom Ungelösten abzugießen, dieses ein wenig mit wasserfreiem Amylalkohol zu waschen, dann in ein paar Tropfen Wasser zu lösen und die Trennung durch erneutes Kochen mit Amylalkohol zu wiederholen. Als Waschflüssigkeit dient durch Kochen vorsichtig entwässerter Amylalkohol; Filtrate und Waschwässer fängt man gesondert auf. Beim Filtrieren empfiehlt sich der Gebrauch eines Siebtiegels mit Asbestpolster und die Anwendung gelinden Drucks. Wenige Minuten genügen, Tiegel nebst Inhalt über kleiner freier Flamme zu trocknen, und er kann gewogen werden. Das Gewicht der auf diese Weise erhaltenen unlöslichen Chloride muss korrigiert werden, und zwar rechnet man, wenn der Rückstand nur aus Natriumchlorid besteht, für je 10 ccm Amylalkohol im Filtrat, ohne die Waschwässer, 0.00041 g hinzu, ist nur Chlorkalium vorhanden, auf je 10 ccm 0.00051 g und, sind beide darin, 0.00092 g. Die ganze

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1886, 177; Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 42, 85–86 (1887); Chem. News 55, 18, 29, 40, 56, 78 (1887); Am. Chem. Journ. 9, 33 (1887).

Korrektion wird jedoch stets nur wenig ausmachen, wenn dafür gesorgt wird, dass vor dem Filtrieren nicht unnötig viel Amylalkohol mehr vorhanden ist. Filtrat und Waschwässer verdampft man zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Schwefelsäure. Deren Überschuss verjagt man, erhitzt die Sulfate zum Schmelzen und wägt. Von dem so ermittelten Gewicht müssen, wenn Chlornatrium vorhin im Rückstand blieb, 0.00050 g wenn nur Chlorkalium vorhanden war, 0.00059 und, wenn beide vorlagen, 0.00109 g abgezogen werden für jede 10 ccm Filtrat ohne Waschwässer“.

Amylalkohol ist wohlfeil, die Arbeitsweise bei dem Verfahren einfach, und dem einzigen Nachteil, den die lästigen Amylalkoholdämpfe verursachen, kann man durch gute Ventilation leicht begegnen.

Ein paar Monate hindurch ist das Verfahren von Anderen und auch von mir selbst häufig und mit gutem Erfolge zur Bestimmung des Lithiums in Wässern und Mineralien angewendet worden.

B. Abtrennung der Alkalien nach anderen Verfahren.

Wenn es in seltenen Fällen notwendig ist, in der Hauptprobe nach Abtrennung von Kieselsäure, Aluminium, Kalk usw., nach üblichen Verfahren, auch die Alkalien zu bestimmen, dann wird die Frage nach einer brauchbaren Methode der Magnesiumabscheidung brennend.

a) Das Quecksilberoxydverfahren.

Das alte Bariumhydroxydverfahren kann nicht empfohlen werden. Zimmermanns Methode, die Magnesia mit feuchtem, frisch gefälltem alkalifreiem Merkurioxyd aus der Lösung abzuschneiden, kann zu guten Werten führen. Man gibt das Oxyd im Überschuss zu der in einem Platintiegel befindlichen Lösung und verdampft zur Trockne. Dann entfernt man durch vorsichtiges Erhitzen das Merkurichlorid und fast alles oder das gesamte überschüssige Quecksilberoxyd. Beim Auslaugen hinterbleibt die Magnesia auf dem Filter. Bei Gegenwart von über 1⁰/₁₀ Magnesiumoxyd muss das Verfahren wiederholt werden. (Dittrich.)

b) Das Ammoniumkarbonatverfahren.

Neuerdings ist die früher beliebte Fällung des Magnesiums mit neutralem Ammoniumkarbonat aus konzentrierter Lösung von E. A. Wülfing wieder empfohlen worden¹⁾. F. A. Gooch und E. A. Eddy²⁾

¹⁾ Ber. Deutsch. chem. Ges. 32, 2214 (1899). Das neutrale Karbonat wird bereitet durch Auflösen von 230 g Ammoniumkarbonat in 180 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0.92 und Verdünnen zu einem Liter. Zuweilen findet man dafür den Namen „Schaffgotschsche“ Lösung.

²⁾ Am. Journ. Sci. (4) 25, 444 (1908).

finden, dass nach Wülfings Vorschrift ausgeführt, die Fällung des Magnesiums unvollständig bleibt, dass dem aber durch Zusatz von Alkohol abgeholfen werden kann. Von verschiedenen von ihnen empfohlenen Verfahren ziehen sie für die Mengenverhältnisse, mit denen sie arbeiten, nämlich etwa 0.15 g MgO und 0.1—0.2 g Alkalichloride, als das zweckmässigste das Folgende vor.

Zunächst bereitet man durch Sättigen eines Gemisches von 180 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.92), 800 ccm Wasser und 900 ccm absolutem Alkohol mit Ammoniumkarbonat das Fällungsmittel. „Die Lösung, welche die Chloride des Magnesiums und der Alkalien enthält, wird auf 50 ccm gebracht und mit der gleichen Menge absoluten Alkohols versetzt. Dann wird durch Zusatz von 50 ccm der gesättigten, 50⁰/₀ Alkohol enthaltenden ammoniakalischen Ammoniumkarbonatlösung die Fällung vorgenommen. Man rührt 5 Minuten um und lässt 20 Minuten stehen. Ist die Menge der vorhandenen Alkalisalze klein, so kann der Niederschlag auf Asbest in einem Siebtiegel gesammelt, mit dem Fällungsmittel gewaschen, getrocknet, geglüht und als Magnesiumoxyd gewogen werden. Ist viel Alkalisalz vorhanden, so können Spuren davon im Niederschlag sein. Man reinigt ihn, indem man die überstehende Flüssigkeit durch das hergerichtete Asbestpolster abgiesst, den Niederschlag löst und das Magnesium-Ammoniumkarbonat ebenso wie vorher von neuem fällt. Der zweite Niederschlag wird durch dasselbe Filter gegeben und ist praktisch reines Magnesiumoxyd.“

c) Das Amylalkoholverfahren.

Unter bestimmten Bedingungen, vornehmlich bei Abwesenheit von Lithium, kann das Verfahren von Gooch, das für diesen Zweck von Riggs¹⁾ ausgearbeitet ist, brauchbar sein. Die Arbeitsweise gleicht derjenigen Goochs bei der Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium mit Amylalkohol, und es kommen auch hier die oben gegebenen Korrektionszahlen für die Alkalichloride zur Verwendung (f), α , S. 187).

21. Kohlendioxyd, Kohle.

A. Qualitative Prüfung auf Kohlendioxyd.

Bei der qualitativen Vorprüfung auf Kohlendioxyd muss daran erinnert werden, dass, während Calcit seine Kohlensäure schon bei Behandlung mit kalter Säure abgibt, Dolomit und Siderit das nicht tun. Man darf daher nicht verabsäumen, zu erwärmen, weil man sonst

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 44. 103 (1892).

wenige Zehntel Prozent Kohlensäure leicht übersehen könnte. Ferner ist es gut, das Pulver zuvor mit ein wenig heissem Wasser zu schütteln, um die anhaftende Luft völlig zu vertreiben, die man sonst irrtümlich für Kohlendioxyd halten könnte. Um auch Spuren nicht zu übersehen, führt man den Versuch am besten in einem Proberöhrchen aus: man kocht das Pulver zunächst mit Wasser, kühlt ab und fügt verdünnte Salzsäure hinzu. Tritt sofort Aufbrausen ein, so ist die Gegenwart von Calcit sicher nachgewiesen; beginnen erst beim Erwärmen Bläschen aufzusteigen, so ist kein Calcit vorhanden. Um die Probe ganz scharf zu machen, beobachte man durch die Lupe, ob in dem schräg gehaltenen Glas an der oberen Glaswand winzige Bläschen emporsteigen. Natürlich darf man entweichenden Schwefelwasserstoff nicht für Kohlensäure halten.

B. Quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

a) Direktes Verfahren.

Zur Kohlensäurebestimmung verwendet man einen für stetigen Gebrauch fertig hergerichteten Apparat, wie er in mehreren Formen von verschiedenen Autoren beschrieben worden ist¹⁾. Der in Fig. 23 abgebildete ist die gegenwärtig im Laboratorium der Landesanstalt verwendete Form.

Das Gesteinspulver (1 bis 5 g) wird mit verdünnter Salzsäure in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben gekocht, an den sich ein schräg aufwärts gerichteter Kühler anschliesst. Das Kohlendioxyd wird durch die Trockenvorrichtung, die aus U-Röhren mit Chlorcalcium, wasserfreiem Kupfersulfat (um freigemachten Schwefelwasserstoff und etwa mitgerissene Salzsäure aufzufangen) und noch einmal Chlorcalcium besteht, hindurchgetrieben und von U-Röhren, die mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt sind, aufgenommen. Natürlich sind die Vorrichtungen für einen kohlenstofffreien Luftstrom getroffen, der zur Reinigung des Apparats vor und nach dem Versuch dient und während der Bestimmung langsam hindurch geführt werden kann. Die Ergebnisse sind sehr genau und die einzelnen Bestimmungen können schnell ausgeführt werden.

Die Arbeitsweise ist die folgende: Zu dem in dem Kolben befindlichen Pulver gibt man heisses Wasser und leitet einen Kohlensäure freien Luftstrom durch das Ganze. Die gewogenen Absorptionröhren sind dabei nicht eingeschaltet und der Blasenähler E ist unmittelbar an die Trockenvorrichtung A und B angeschlossen. Ist die

¹⁾ Eine einfache und bequeme Form findet sich bei Treadwell, Quantitative Analyse, 4. Aufl., S. 286.

Luft im Innern erneuert, so sperrt man den Hahn des Tropftrichters, füllt diesen zur Hälfte mit Salzsäure (1:1), verschliesst ihn wieder mit dem Gummistopfen, schaltet zwischen B und E die Absorptionsröhren ein und lässt, wenn viel Kohlensäure vorhanden ist, langsam,

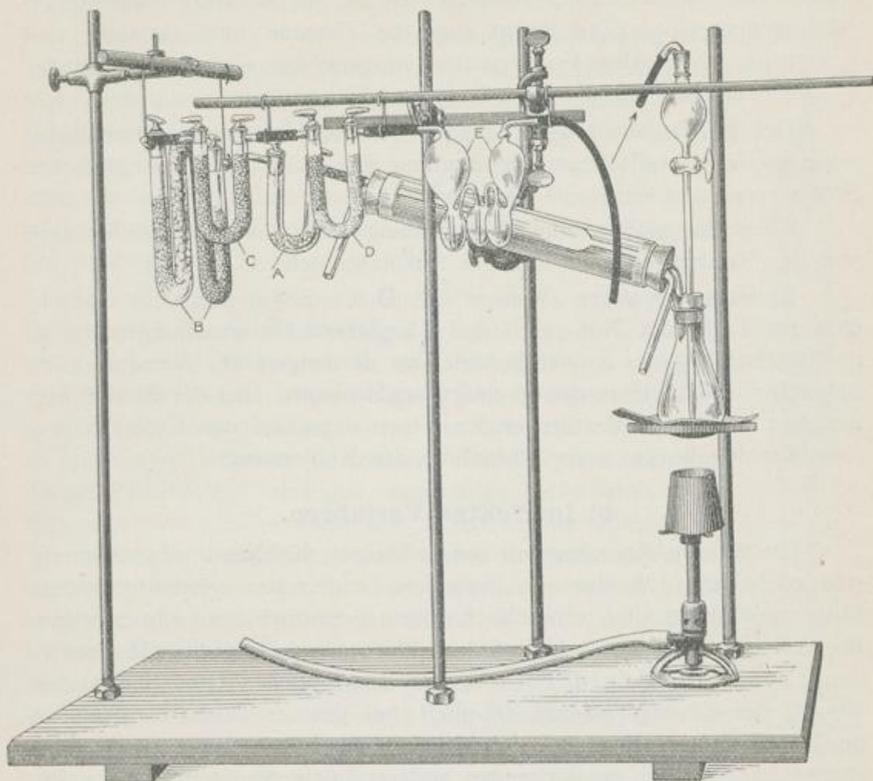


Fig. 23. Fertiger Apparat zur Kohlensäurebestimmung. A Chlorcalciumschutzrohr. Es dient dazu die Hauptmenge der durch den Kühler gelangenden Feuchtigkeit aufzunehmen. Sein Inhalt wird oft erneuert. B Doppel-U-Rohr, in der Mitte mit Kupfersulfat-Bimstein, an beiden Seiten mit Calciumchlorid gefüllt. C und D Absorptionsröhren, C ganz mit Natronkalk, D nur zu einem Drittel und dann mit Chlorcalcium beschickt. C wird neu gefüllt, bevor der Natronkalk in D Kohlensäure absorbiert hat; der Inhalt von D braucht dann nur selten erneuert zu werden; unbegrenzt lange jedoch kann dieselbe Fällung nicht benutzt werden, da das Calciumchlorid darin in dem Maasse unwirksamer wird, wie es das in C bei der Kohlensäureabsorption aus dem Natronkalk freigemachte Wasser aufnimmt. E ist ein mit Schwefelsäure beschickter Blasenähler.

andernfalls schnell die Säure in den Kolben fließen. Man beginnt im ersten Fall, wenn die Gasentwicklung nachlässt, im zweiten sogleich mit dem Erhitzen und lässt Wasser durch den Kühler fließen. Die

Wärmezufuhr regelt man so, dass die Flüssigkeit stetig und ruhig siedet und das Gas in ununterbrochenem, aber langsamem Strom entweicht. Bei Gegenwart von viel Kohlendioxyd kann man das Fortschreiten der Absorption an den Natronkalkröhren leicht mit der Hand spüren, sie erwärmen oder erhitzen sich da, wo Absorption stattfindet. Nach angemessener Zeit löscht man die Flamme und verstärkt den Luftstrom. Nach dem Erkalten und einigem Verweilen im Innern des Wagekastens werden die Röhren C und D gewogen.

Der Natronkalk muss porös und nicht hart und undurchlässig sein, wie er zuweilen zur Verbrennung Stickstoff haltiger organischer Stoffe verwendet wird.

Über die gleichzeitige Bestimmung von Karbonat-Kohlensäure und des Kohlenstoffs aus kohligem Substanz siehe C, S. 194.

Es ist schon unter „Wasser“ (5. D, c), S. 74) dargelegt worden, dass im Falle der Not, z. B. bei kärglichem Untersuchungsmaterial, die Bestimmung des Kohlendioxyds mit derjenigen des Wassers durch Schmelzen mit Bleichromat vereinigt werden kann. Bei der Ausführung der dort erwähnten Bestimmungen folgen dann auf das Chlorcalciumrohr Natronkalkröhren zur Aufnahme der Kohlensäure.

b) Indirektes Verfahren.

Die älteren Anordnungen zur indirekten Kohlensäurebestimmung sind zu bekannt, als dass sie besonders beschrieben werden müssten. Einige von ihnen sind zerbrechlich oder umständlich, und alle erfordern sie, will man zuverlässige Werte erhalten, grosse Sorgfalt. Die neuerdings von J. L. Kreider¹⁾ (Fig. 24) angegebene Apparat hat den Vorzug der Einfachheit und Billigkeit bei grosser Bequemlichkeit in der Handhabung. Er eignet sich nicht nur zur Bestimmung der Kohlensäure, sondern auch zu derjenigen anderer flüchtiger Stoffe, so zur Ermittlung von Wasserstoff, der von bestimmten Metallen durch Säure in Freiheit gesetzt wird, des aus Harnstoff, Ammoniumoxalat oder -chlorid durch Einwirkung von Natriumhypobromit freigemachten Stickstoffs usw. Kreiders Beleganalysen sind vortrefflich, wenn auch bei Karbonaten in der Regel um 0.06—0.1% zu niedrig.

Der Apparat ist leicht und kann schnell aus 3 Proberöhren hergestellt werden. A ist ein Reagensrohr von gewöhnlicher Form; das Rohr B hat an seinem Boden ein etwa 1 cm weites Loch und passt genau in A hinein; C ist unten kapillar ausgezogen und wird so gewählt, dass es lose in B passt.

¹⁾ Am. Journ. Sci. (4) 19, 188 (1905); Zeitschr. anorg. Chem. 44, 154 (1905).

„Will man den Apparat benutzen, so führt man die Kapillare von C durch die Bodenöffnung in B und legt um sie einen losen Wattepfropf herum. Auf diesen schichtet man 6—8 cm hoch (so, dass B zu zwei Dritteln seiner Länge damit angefüllt ist) gekörntes Chlorcalcium und setzt B und C wie in der Abbildung gezeigt, zusammen.

„Das Rohr C ist mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den ein kurzes, mit einem Stück Schlauch und Glasstab verschliessbares Glasrohr führt. Man entfernt den Glasrohrverschluss und saugt die nötige Menge des Reagens, mit dem man den zu bestimmenden flüchtigen Stoff in Freiheit setzen will, durch die Kapillare in C hinein und verschliesst wieder; der Luftdruck verhindert die Flüssigkeit am Ausfliessen.

„Die Rohrweiten von A und B seien so gewählt, dass zwischen ihnen nur sehr wenig des entbundenen Gases entweichen kann. Passen sie zu lose ineinander, so schmilzt man mit Hilfe eines heissen Nagels oder Drahtes einen Ring von Paraffin in die Öffnung von A um B herum und erreicht so einen ganz sicheren Verschluss. Sehr bequem kann man diesen Paraffinring anbringen, wenn man ein anderes Rohr, das genau die gleiche Weite wie B hat, in die Öffnung von A mit Paraffin eindichtet, darauf durch drehende Bewegung wieder entfernt, so dass in A der Paraffinring haften bleibt. Bringt man nun das Rohr B hinein, so kann man durch leichtes Anwärmen einen dichten Verschluss herstellen. Nimmt man am Schlusse eines jeden Versuches A und B vorsichtig auseinander, so bleibt der Paraffinring stets an seiner Stelle und kann oftmals wiederbenutzt werden: vor jedem neuen Versuch schmilzt man ihn mit einem heissen Draht wieder an die beiden Röhren fest.

„Zur Ausführung der Bestimmung bringt man die gewogene Substanz auf den Boden des Rohres A. Das Zersetzungsmittel, 10 bis 15 ccm, wird in C hineingesogen und dort, wie beschrieben, festgehalten. Das Rohr A wird über den unteren Teil von B geschoben und der Zwischenraum mit Paraffin geschlossen. Der Apparat wird abgewischt und nach dem Temperatúrausgleich gewogen.

„Durch Entfernung des Verschlusses am Glasrohr lässt man aus C das Zersetzungsmittel in A hineinfließen. Das Gas wird in Freiheit gesetzt und muss seinen Weg durch das Calciumchlorid, wo es getrocknet wird, und durch den engen Raum zwischen B und C nehmen. Ist



Fig. 24.
Kreiders
Anordnung
zur indirekten
Bestimmung
flüchtiger
Stoffe.

die Reaktion beendet, dann leitet man durch C einen Strom trockener Luft, der alle flüchtigen Anteile aus dem Apparat entfernt, verschliesst C wieder und wägt. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich dann die Menge des ausgetriebenen Stoffes“.

C. Kohlenstoff.

Obwohl das Verfahren, die Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure zu kochen, auch so geleitet werden kann, dass es gute Werte liefert, nimmt man doch gewöhnlich seine Zuflucht zur Bleichromat-schmelze um in Gesteinen und Erzen Graphitkohlenstoff oder kohlige Substanz zu bestimmen.

Sind gleichzeitig Karbonate anwesend, so können sie wie in **B**, S. 190 bestimmt werden; in einer anderen Probe wird dann, wie eben erwähnt, der Gesamtkohlenstoff als CO_2 ermittelt, wodurch sich dann der Graphit aus der Differenz ergibt. Oder auch, nach G. T. Morgan¹⁾, man zersetzt wie in **B** die Karbonate mit Orthophosphorsäure anstatt mit Salzsäure und oxydiert den Kohlenstoff durch Zusatz von Chromsäure und wägt ihn als CO_2 .

22. Chlor.

A. Art seines Vorkommens in Gesteinen.

Chlor kann in Gesteinen vorliegen erstens in wasserlöslicher Form, ferner in Gestalt von Mineralien, die durch Salpetersäure zersetzbar sind, und schliesslich in solchen, die von dieser Säure nicht angegriffen werden. Das wasserlösliche ist zweifellos als eingedrungenes oder in einem oder mehreren der Mineralbestandteile ursprünglich als Einschluss vorhandenes Kochsalz anwesend. In säurelöslicher Form findet es sich in Mineralien der Sodalith-Gruppe und zuweilen im Apatit, in säureunlöslicher hauptsächlich in den Scapolithen. Wenn die qualitative Prüfung im wässrigen Auszuge bestimmbare Mengen anzeigt, so muss das wasserlösliche für sich gesondert ermittelt werden und von dem in einer anderen Probe gefundenen Gesamtchlor abgezogen werden. Zuweilen wird es möglich sein die mit Wasser ausge-laugte Probe zur Bestimmung des übrigen Chlors zu verwenden.

B. Bestimmung des wasserlöslichen Chlors.

Eine geeignete Menge des Pulvers, zweckmässig mehrere Gramme, wird mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat ist oft trüb; man kann dem

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 1001. (1904).

zuweilen abhelfen, dadurch dass man doppelte Filter verwendet oder dem Waschwasser eine kleine Menge eines chlorfreien Salzes, z. B. Natriumnitrat zusetzt. Bleibt die Lösung hartnäckig getrübt, so kann man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Ausfällung des Chlors als Chlorsilber in der üblichen Weise vornehmen. Es empfiehlt sich zur Erzielung eines klaren Filtrats den Niederschlag über Nacht sich absetzen zu lassen. Man sammelt ihn auf einem kleinen Filter, wäscht mit schwach Salpetersäure haltigem Wasser aus, trocknet und verascht in einem kleinen Porzellantiegel so, dass das Filter nicht entflammt. Die Hauptmenge des Chlorids wird dabei zu Metall reduziert. Nach Verschwinden aller Filterkohle gibt man einen Tropfen Salpetersäure auf die Asche, verdampft, setzt einen Tropfen Salzsäure hinzu, erhitzt den Tiegel vorsichtig, so, dass das Chlorsilber nicht zum Schmelzen kommt und wägt schliesslich. Darauf löst man das Chlorsilber in einigen Tropfen warmen, wässrigen Ammoniaks und befreit es durch Filtrieren von der Verunreinigung durch Silikatbestandteile. Diese glüht man und zieht ihr Gewicht von demjenigen des Chlorsilbers ab um dessen wahre Menge zu erhalten.

Diese Arbeitsweise ist auch zulässig, wenn die wässrige Lösung klar war; mit der ersten Wägung des Chlorsilbers ist in diesem Falle die Bestimmung beendet. Man kann auch, wenn nur wenig Niederschlag vorhanden ist, wie Bunsen es tat, das trockene Filter nebst Inhalt in einen gewogenen Platindraht einwickeln und vorsichtig verbrennen. Die Gewichtszunahme des Drahtes entspricht dem mit dem Platin legierten, aus dem Chlorsilber entstandenen Silber.

C. Bestimmung des säurelöslichen Chlors.

a) Mit Hilfe von Salpetersäure.

Ist Salpetersäure imstande, die Chlor haltigen Mineralien zu zersetzen, oder ist es wünschenswert zwischen dem Chlor aus säurelöslichen und dem aus säureunlöslichen zu unterscheiden, so kocht man das Gesteinspulver einige Minuten mit verdünnter, chlorfreier Salpetersäure. Die Säure sei sehr verdünnt, damit kein Chlorverlust eintreten kann. Aus demselben Grunde, und ferner auch um zu vermeiden, dass aus löslichen Silikaten freigemachte Kieselsäure gelatiniert, koche man nur möglichst kurze Zeit. Eine im Verhältnis 1:40 verdünnte Säure zersetzt mit Leichtigkeit Apatit und wahrscheinlich auch die Mineralien der Sodalith-Gruppe, es ist jedoch fraglich, ob eine so weitgehende Verdünnung erforderlich ist um Chlorverluste zu verhüten.

Das Filtrat braucht zur Entfernung von aufgelöster Kieselsäure nicht zur Trockne gedampft zu werden, sondern man kann es sogleich

mit Silbernitrat versetzen. Der Niederschlag wird wie in **B** behandelt, oder er kann, wenn er in einigermaassen beträchtlicher Menge vorliegt, in einem Gooch-Tiegel gesammelt werden.

b) Mit Hilfe von Salpeter- und Flussäure.

Um das gesamte Chlor zu erhalten genügt es in vielen Fällen, das Pulver, das meist viel feiner als die nur grob gepulverte Hauptprobe sein muss, mit chlorfreier Flussäure und Salpetersäure in der Kälte unter gelegentlichem Umrühren zu behandeln. Nach dem Filtrieren durch ein in einen Gummitrichter oder einen geräumigen Platinkegel eingelegetes Papierfilter wird dann das Chlor mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen. Die Gegenwart von Salpetersäure ist nötig, weil sonst Ferrofluorid Silbernitrat unter Abscheidung von kristallisiertem Silber reduzieren würde. Ratsam ist es, das Chlorid mit Ammoniak vom Filter zu lösen und mit Salpetersäure und einem Tropfen Silbernitrat zurückzufällen. Es scheint schwer zu sein im Handel eine Flussäure zu finden, die nicht eine Spur Chlorwasserstoff noch enthielte.

D. Bestimmung des Chlors durch Alkalischemelze.

Hauptsächlich aus dem letzten Grunde ist es zur Ermittlung des gesamten Chlors am besten, das Pulver mit Kalium-Natriumkarbonat, oder mit Soda allein zu schmelzen. Man wendet zunächst die volle Bunsenflamme, dann einige Augenblicke Gebläsehitze an, laugt mit Wasser aus, säuert in der Kälte mit Salpetersäure an und fällt ohne vorhergehende Abscheidung der Kieselsäure mit Silbernitrat. Hat man kalt angesäuert, so braucht man, ausser in sehr konzentrierter Lösung, keine Mitfällung von Kieselsäure zu befürchten. Die Weiterbehandlung des Niederschlages schliesst sich den in **B** und **C** gegebenen Vorschriften an, je nach seiner Menge und je nachdem ob er frei von Verunreinigung ist oder nicht.

23. Fluor (Kieselsäure in Gegenwart von Fluor).

A. Unvollkommenheit der qualitativen Fluorprobe.

Es gibt keine direkte qualitative Probe, die mit Sicherheit die Gegenwart von Fluor in Gesteinen anzeigt. Das Verfahren, vor dem Lötrohr das Pulver mit Natriummetaphosphat auf einem gewölbten Stückchen Platinblech, dessen zylindrische Fortsetzung in das eine Ende eines Glasröhrchens eingeschoben ist, oder in einem Kugelröhrchen zu erhitzen, ist nicht in allen Fällen zuverlässig. Während kleine Mengen Fluor bis 0.1 % auf diese Weise zuweilen mit Leichtigkeit gefunden

werden können, entziehen sich in anderen Gesteinen oft weit grössere Mengen der Beobachtung. Ein indirektes Verfahren s. in C, S. 201.

B. Direkte Bestimmung des Fluors.

a) Berzelius Verfahren.

Dem Umstande, dass die in Gesteinen vorkommenden Fluormineralien, wenn überhaupt, nur unvollständig durch heisse starke Schwefelsäure angegriffen werden, ist es zuzuschreiben, dass keines von den Verfahren verwendet werden kann, die auf der Verflüchtigung von Fluorsilicium beruhen. Ferner ist es selbst bei zersetzlichen Fluoriden unmöglich genaue Werte zu erhalten in Gegenwart von Silikaten oder Kieselsäure in amorphem Zustande¹⁾. Nur mit Quarzpulver ist die Verflüchtigung vollständig. Man muss das von Berzelius angegebene Verfahren benutzen, das zwar in der Ausführung nicht schwierig ist, jedoch in seinen Einzelheiten grosse Sorgfalt erfordert und selbst dann zu niedrige Werte liefert. Über die Fehlerquellen s. c). Es lässt die gleichzeitige Bestimmung der Kieselsäure zu und ist in Wahrheit das einzige, das zur Bestimmung der Kieselsäure in Fluoriden verwendbar ist.

Man schmilzt zwei Gramm des Gesteinspulvers, wenn möglich unter Vermeidung des Gebläses, mit der vier- bis fünffachen Menge chlorfreien Kalium-Natriumkarbonats. Bei Mineralien mit hohem Fluor- und niedrigem Kieselsäuregehalt, wie auch bei den Erdalkaliphosphaten, kann zur vollständigen Zersetzung des Fluorides ein Zusatz von reiner Kieselsäure vor dem Schmelzen nötig werden. In der Gesteinanalyse wird der Fall jedoch vermutlich nicht eintreten. Den wässerigen Auszug, der das Fluor und, ausser anderen Stoffen, gewöhnlich einen grossen Teil der Kieselsäure enthält, versetzt man mit mehreren Grammen Ammoniumkarbonat, digeriert die Flüssigkeit bei mässiger Wärme (40°) und fügt nach dem Erkalten noch mehr Karbonat hinzu²⁾. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Niederschlag filtriert und mit Ammoniumkarbonat haltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat befreit man von dem Überschuss des letzteren durch Eindampfen bis nahe zur Trockne, und die etwas verdünnte Lösung macht man nach Treadwell in folgender Weise annähernd neutral. Man versetzt sie mit einigen Tropfen Phenolphthalein, dann Salpetersäure (nicht Salzsäure, s. unten), bis die rote Farbe verschwindet. Nun kocht man auf, die Färbung erscheint wieder und wird nach dem Erkalten mit Säure von neuem zum Ver-

1) Vergl. K. Daniel, Zeitschr. anorg. Chem. 38, 257—306 (1904).

2) Die Verwendung von Ammoniumnitrat oder -chlorid an Stelle des Karbonats zur Abtrennung der Kieselsäure und des Aluminiums kann wegen der Gefahr von Fluorverlusten beim nachfolgenden Eindampfen nicht empfohlen werden (H. Rose).

schwinden gebracht. Dies setzt man fort, bis nur noch ein bis andert-halb Kubikzentimeter doppelt normaler Salpetersäure notwendig sind, die Färbung verschwinden zu machen. Nun fügt man ein bis zwei Kubikzentimeter einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung¹⁾ hinzu und kocht bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks. Der Niederschlag enthält den Rest der Kieselsäure und einen Teil des Phosphors. Er wird filtriert und mit Wasser gewaschen.

Der oben vorgeschriebene Gebrauch von Salpetersäure anstatt von Salzsäure ist aus dem Grunde notwendig, weil Phosphor, der fast ständig anwesend ist, und Chrom noch beseitigt werden müssen, das aber kann nur aus salpetersaurer Lösung, und zwar auf folgende Weise geschehen. Die noch alkalische Flüssigkeit wird mit Silbernitrat im Überschuss versetzt: es fallen Silberphosphat, -chromat, wenn Chlor vorhanden ist, auch Silberchlorid, und kohlen-saures Silber. Dies letzte verhindert ein Sauerwerden der Flüssigkeit bei der Einwirkung des Alkaliphosphats auf das salpetersaure Silber und erhält die Neutralität der Lösung, die zur vollständigen Fällung des Phosphats und Chromats notwendig ist, aufrecht. Man erwärmt gelinde, filtriert, nimmt den Überschuss des Silbers mit Chlornatrium fort und gibt 1 ccm doppelt normaler Natriumkarbonatlösung zu dem Filtrat, das nun in einer hinreichend grossen Schale mit einem grossen Überschuss von Chlorcalciumlösung gekocht wird. In der Lösung dürfen nun keine Ammonsalze mehr vorhanden sein, weil sonst Calciumfluorid unvollständig gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von Calciumkarbonat und -fluorid, von denen das erste das Filtrieren des anderen erleichtert. Man filtriert

¹⁾ Sie wird hergestellt durch Fällung einer Lösung reinen Chlorzinks mit Kaliumhydroxyd, Filtrieren, Waschen und Lösen des Niederschlages in Ammoniak. Bei sehr basischen Gesteinen kann der Kieselsäuregehalt der alkalischen Schmelzlösung unter Umständen so gering sein, dass man von dem Zusatz des Ammonkarbonats absehen und, nachdem man in der oben beschriebenen Weise neutralisiert hat, die Zinkoxydlösung sogleich hinzugeben kann.

An Stelle der ammoniakalischen Zinkoxydlösung empfiehlt F. Seemann (Zeitschr. anal. Chem. 44, 343 [1905]) Schaffgotschsche Lösung (s. S. 188 Fussnote 1) zu verwenden, in der 20 g frisch gefällten Quecksilberoxyds zu einem Liter in der Kälte aufgelöst sind. Für je 0.2 g gelöster Kieselsäure sollen von dieser Flüssigkeit 100 ccm verwendet werden. Dann wird die Lösung vollständig zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen. Das Filtrat wird von neuem mit Salzsäure (in der Gesteinsanalyse mit Salpetersäure W. F. H.) neutralisiert und zur Entfernung des letzten Restes Kieselsäure wiederum eingedampft. Da, wo an dieser Stelle Kieselsäure bestimmt werden soll, hat dieses Reagens den Vorteil, dass durch einfaches Glühen der Niederschläge (unter einem gut ziehenden Abzuge) die Kieselsäure unmittelbar erhalten wird. In der Gesteinsanalyse ist seine Verwendung offenbar nur statthaft, wenn zuvor mit Ammoniumkarbonat das Aluminium abgetrennt wurde.

über Papier, wäscht mit heissem Wasser, trennt den Niederschlag so vollständig als möglich vom Filter und glüht. Wurde bei der Fällung eine Platinschale verwendet, so hat man nicht nötig die an der Wandung haften bleibenden Teilchen völlig herauszuwaschen, sondern kann den Filterinhalt in die Schale zurückspülen, die Flüssigkeit fort dampfen, die Filterasche hinzufügen und die Schale über freier Flamme wenige Augenblicke auf schwache Rotglut erhitzen.

Auf das in dieser Weise vorsichtig geglühte Gemisch gibt man nun in kleinen Anteilen allmählich einen kleinen Überschuss über die zur Lösung des vorhandenen Calciumkarbonats erforderliche Menge verdünnter Essigsäure. Ist keine Einwirkung mehr wahrzunehmen, so verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser und einem Tropfen Essigsäure auf, filtriert, trocknet und glüht gelinde.

Da die in Gesteinen anzutreffenden Fluoridmengen gewöhnlich nur sehr kleine sind, so ist eine einmalige Behandlung, wie sie hier angegeben ist, ausreichend. Bei den aus Fluormineralien erhaltenen grösseren Mengen ist es jedoch nötig, ein zweites und selbst ein drittes Mal mit Essigsäure zu behandeln und zwischendurch jedesmal abzufiltrieren und zu glühen. S. L. Penfield und J. C. Minor¹⁾ fanden in solchen Fällen, dass man, wenn von vornherein ein grosser Überschuss Essigsäure hinzugesetzt wurde, niedrigere Werte erhielt, als bei wiederholter Behandlung mit kleineren Mengen. Bei grossen Mengen sehen F. P. Treadwell und A. A. Koch²⁾, wenn bei mehrfacher Behandlung nur noch eine Gewichtsabnahme von höchstens einem halben Milligramm stattfand, den vorletzten Wert als den richtigen an.

b) Prüfung des Calciumfluorids.

Das im Verlaufe dieses Verfahrens schliesslich erhaltene Calciumfluorid sollte man dann in Sulfat umwandeln, erstens um es auf seine Reinheit zu prüfen und zweitens um sich qualitativ durch den unverkennbaren Geruch des freiwerdenden Gases zu versichern, dass wirklich Fluorcalcium vorliegt. Stellt man auf diese Weise die Anwesenheit von Fluor fest, entspricht aber das Gewicht des Sulfats nicht dem aus dem Fluorid berechneten, dann muss man jenes in heisser Salpetersäure lösen und mit Ammoniummolybdatlösung auf Phosphor prüfen. Ist dieser nicht vorhanden, so kann die Verunreinigung aus Kieselsäure oder Calciumsilikat bestehen, welches von beiden aber vorliegt, wird schwer zu entscheiden sein. Im ersten Falle wird man die Menge wirklich vorhandenen Fluorids aus dem Gewicht des Sulfats durch Um-

¹⁾ Am. Journ. Sci. (3) 47, 389 (1894).

²⁾ Zeitschr. anal. Chem. 43, 469 (1904).

rechnung genau ermitteln können, im zweiten jedoch nicht. Bei Schwefel reichen Gesteinen könnte der Fall eintreten, dass mit dem Fluorid auch Calciumsulfat in den Niederschlag hineingerissen wird, es sollte indessen durch gründliches Waschen völlig entfernbare sein. Gelingt das nicht, und ist Calciumsulfat sicherlich die einzige Verunreinigung, dann kann nach der Umwandlung des Fluorids in Sulfat der wahre Fluorgehalt nach folgendem Ansatz ausgerechnet werden:

$$\frac{\text{Mol. Gew. CaSO}_4 - \text{Mol. Gew. CaF}_2}{2F} = \frac{\text{Diff. zw. schliesslich gewogenem CaSO}_4 \text{ und dem durch Sulfat verunr. CaF}_2}{x}$$

Der Fall ist aussergewöhnlich, dass einmal völlige Übereinstimmung zwischen dem Fluorid- und dem Sulfatwert vorhanden ist, und bei den kleinen in Gesteinen sich findenden Mengen ist der Fehler zwar im prozentischen Fluorwert merklich, hat aber sonst keine grosse Bedeutung.

c) Genauigkeit des Verfahrens.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass, wenn nicht durch grösste Vorsicht jegliche Verunreinigung des gewogenen Fluorids vermieden wird, der Fehler bei den geringen Mengen, um die es sich handelt, sehr gross werden kann. Liegt Phosphor als Verunreinigung vor, dann kann man den wahren Fluorwert nicht durch Gegenrechnung aus dem Gewicht des Sulfats ermitteln, weil beim Eindampfen mit Schwefelsäure und dem nachfolgenden Glühen Metaphosphorsäure sich verflüchtigen würde.

Eine andere Fehlerquelle ist in der Löslichkeit des Fluorids selbst in Wasser und Essigsäure gegeben. F. P. Treadwell und A. A. Koch¹⁾ haben seine Löslichkeit in diesen und anderen Flüssigkeiten untersucht. Sie finden, dass man noch mehr Fluor erhält, wenn man die Calciumchloridfällung in Gegenwart von Natriumkarbonat wiederholt, und dass der gesamte Fehler sich so darstellt, dass bei 5 mg oder weniger Fluor sehr viel zu kleine Werte erhalten werden, ferner, dass der Verlust wie die quantitativen Versuche zu zeigen scheinen, etwa 0.0015 g CaF₂ für jede 100 ccm Flüssigkeit einschliesslich Waschwasser beträgt, dass man aber trotzdem in 100 ccm einer nur 0.0009 g CaF₂ enthaltenden Lösung Fluorcalcium qualitativ noch finden kann. Auf diese Weise wird klar, dass in einer Eingrammprobe Mengen von weniger als 0.04—0.05 %, also 0.0004—0.0005 g Fluor der Beobachtung vollständig entgehen können.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 43, 469 (1904).

Eine nicht allgemein bekannte Fehlermöglichkeit entsteht dann, wenn Calciumfluorid in Gegenwart von Papier geglüht wird. In geringem Maasse entweicht dabei Fluor und wird durch Sauerstoff ersetzt. Die Reaktion ist zweifellos auf die Einwirkung von Wasserdampf und nicht auf die des Luftsauerstoffs zurückzuführen.

F. Seemann¹⁾ hat unter Verwendung von Flusspat als Versuchsstoff alle bekannten Verfahren der Fluorbestimmung einer ausführlichen Prüfung unterzogen und erklärt, wegen der dabei auftretenden grossen und wechselnden Verluste, deren Ursachen er nicht einwandfrei feststellen konnte, sei die Berzelius Methode den auf der Verflüchtigung von Fluorsilicium beruhenden Verfahren nicht annähernd ebenbürtig. Mit ihrer Hilfe konnte er nur 87—89% des angewandten Fluors wiederfinden. Meine eigenen Versuche bestätigen seine so ungünstigen Ergebnisse nicht. Ich konnte wiederholt 95—98% zurückgewinnen. Es war dazu allerdings notwendig den beim Auslaugen der Alkalikarbonatschmelze bleibenden Rückstand von neuem, und zwar zusammen mit der durch kohlen-saures Ammoniak und ammoniakalischer Zinkoxydlösung gefällten Kieselsäure, zu schmelzen, das Filtrat von der Calciumkarbonat-fluorid-Fällung mit Natriumkarbonat und Calciumchlorid zu behandeln und die Essigsäurelösungen des mitgefällten Calciumkarbonats wieder einzudampfen.

d) Bestimmung der Kieselsäure.

Die verschiedenen mit Ammoniumkarbonat und Zinkoxyd erhaltenen Niederschläge, zusammen mit dem Rückstand der ursprünglichen Alkalischmelze, löst man so vollständig als möglich in Salzsäure, gibt nach dem Verbrennen die Filteraschen hinzu und scheidet nach der in 6. S. 77 ausführlich beschriebenen Arbeitsweise die Kieselsäure ab. Man kann das, wenn keine Basen zu bestimmen sind, sehr vereinfachen, dadurch, dass man das erste Filtrat der Kieselsäure mit viel Schwefelsäure eindampft, wie im letzten Teil von f), *a*) S. 103 angegeben ist.

C. Steigers indirektes Verfahren.

Vor kurzem hat im Laboratorium der Landesanstalt George Steiger²⁾ ein indirektes Verfahren der Fluorbestimmung in Vorschlag gebracht, das viel zu versprechen scheint³⁾.

„Es beruht auf der wohlbekanntem Tatsache, dass die Gegenwart

1) Zeitschr. anal. Chem. 44, 343 (1905).

2) Journ. Am. Chem. Soc. 30, 210 (1908).

3) Wichtige Abänderungen siehe bei H. E. Merwin, Am. Journ. Sci. 28, 119 (1909).

von Fluor eine stark bleichende Wirkung auf die gelbe Farbe von Titan-Wasserstoffsuperoxydlösungen ausübt. Die zu untersuchende, Fluor haltige Lösung wird auf eine genau bestimmte Raummenge und ausserdem auf einen genau bekannten Titangehalt gebracht. Sie wird in einem Kolorimeter mit einer zweiten Lösung verglichen, die eine entsprechende Menge Titansulfat enthält, und es wird nun die bleichende Wirkung festgestellt. Aus ihr kann durch Rechnung der Fluorgehalt ermittelt werden.

„Obwohl die erhaltenen Werte nicht so genau sind, wie diejenigen vieler Bestimmungsmethoden für andere Stoffe, so kann da, wo geringe Fluormengen nur vorhanden sind, in Anbetracht der Schwierigkeit der Fluorbestimmung und des Zeit- und Arbeitsaufwandes, der zur Durchführung der jetzt gebräuchlichen nötig ist, die hier vorgeschlagene gut und gern verwendet werden. Die Ausführung im einzelnen erfordert keine grosse Übung, ist einfacher und nimmt viel weniger Zeit in Anspruch.

„Mit Leichtigkeit findet man Spuren von wenigen Hundertstelprozent Fluor und kann einen Näherungswert erhalten. Bei Mengen bis zu wenigen Zehntelprozenten aufwärts scheint das Verfahren verlässlicher und, wenn nicht mehr als zwei Prozent vorhanden sind, können sich die Werte bezüglich der Genauigkeit mit denjenigen der jetzigen Methoden sehr gut messen. Wo indes beträchtliche Fluormengen in Betracht kommen, wäre es unbillig, von einem kolorimetrischen Verfahren, das nur weniger Milligramme des zu bestimmenden Stoffes bedarf, zu erwarten, dass es den gewichtsanalytischen, bei denen weit grössere Mengen in Arbeit genommen werden, an Genauigkeit vergleichbar wäre.

„Bei Gesteinen, die nur wenige Zehntelprocente Fluor enthalten, schmilzt man zwei Gramm des fein zerriebenen Pulvers mit vier bis fünf Teilen Kalium-Natriumkarbonat. Bei basischen Gesteinen wird es sich empfehlen, den Kieselsäuregehalt, der zweckmässig 50% beträgt, durch Zusatz von reiner Kieselsäure künstlich zu erhöhen.

„Zur Entfernung des gesamten Aluminiums und der Hauptmenge der Kieselsäure versetzt man den wässerigen Schmelzauszug mit Ammoniumkarbonat, erwärmt auf dem Wasserbade fünfzehn bis zwanzig Minuten, lässt im Verlaufe einer Stunde oder länger erkalten und filtriert. Man engt durch Verdampfen das Filtrat auf fünfundzwanzig bis dreissig Kubikzentimeter ein und filtriert ein zweites Mal um eine völlig klare Lösung zu erhalten. Eine solche ist für eine genaue Farbenvergleichung unbedingtes Erfordernis. Nach dieser Vorbehandlung soll die Lösung völlig frei von Aluminium sein und nicht mehr

als 25 mg Kieselsäure enthalten. Diese Menge wirkt bei der Vergleichung nicht störend.

„Nun gibt man die Lösung in ein 100 ccm-Messkölbchen und fügt bis zu fast neutraler Reaktion Schwefelsäure hinzu. Man achtet darauf nicht zuviel zuzusetzen und durch Schütteln die überschüssige

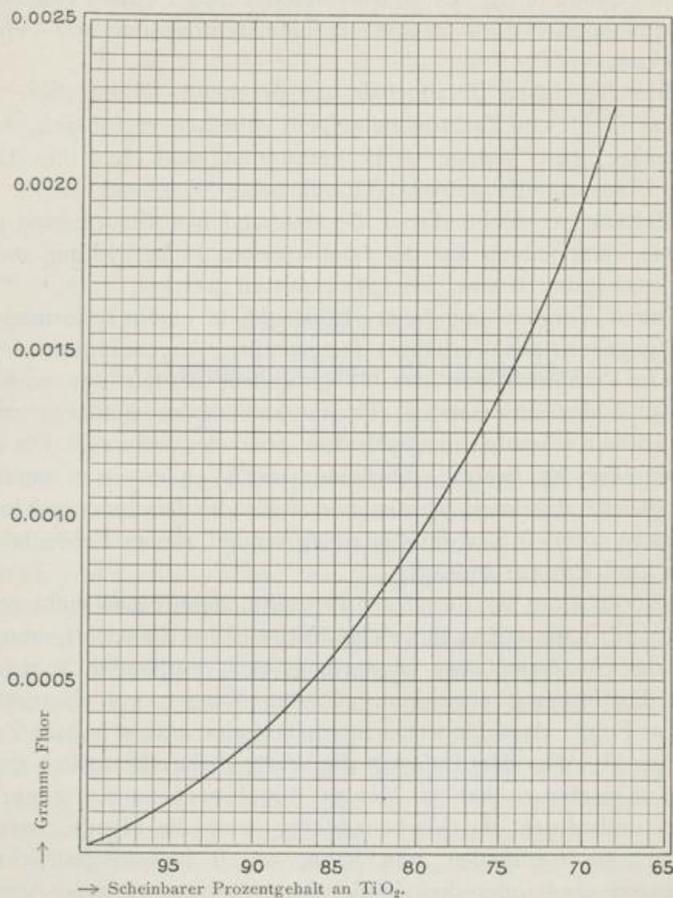


Fig. 25. Kurve zur Fluorbestimmung nach Steiger.

Kohlensäure zu vertreiben, worauf man dann völlig neutralisiert. Vor dem Umschütteln darf kein Säureüberschuss vorhanden sein, weil das entweichende Gas Fluor mitfortreisen kann; selbst bei Beachtung dieser Vorsicht lässt sich ohnehin ein kleiner Verlust nicht vermeiden. Ist Fluor in beträchtlicher Menge vorhanden, dann verwendet man

einen gemessenen Teil der Lösung, der nicht mehr als zwei bis drei Milligramm enthält. Nun fügt man 20 ccm der eingestellten Titansulfatlösung¹⁾ (von der 1 ccm 0.0001 g TiO_2 enthält) zugleich mit 2—3 Kubikzentimetern Wasserstoffsperoxyd hinzu und füllt zur Marke mit Wasser auf. Die Lösung ist jetzt zur Vergleichung mit der eingestellten Lösung fertig. Diese wird bereitet durch Zusatz von 2—3 ccm Wasserstoffsperoxyd zu 20 ccm der Titanstammlösung und Verdünnen auf 100 ccm.

„Ihrem gleichen Titangehalt entsprechend sollten diese beiden Lösungen die gleiche Farbtönung zeigen; indessen ergibt sich, dass die Fluor haltige etwas weniger stark gefärbt ist, weil eben dies Element auf die Wasserstoffsperoxyd-Titanfärbung bleichend wirkt. Diese Abschwächung ist nicht direkt der vorhandenen Fluormenge proportional, sie kann jedoch aus der beobachteten Bleichwirkung mit Hilfe der nachstehenden Kurve (Fig. 25) ermittelt werden.

„Durch Vergleichung beider Lösungen in einem Kolorimeter wird nun ihr gegenseitiges Verhältnis festgestellt. Angenommen, z. B., es werde ein Verhältnis von 100:85 gefunden, so hat das vorhandene Fluor 15% des anwesenden Titans wirkungslos gemacht, und die Lösung enthält scheinbar nur 85% des Titans der anderen. Die zu dem Abscissenpunkt 85 gehörige Ordinate 0.00055 kann dann unmittelbar aus der Kurve abgelesen werden und stellt die Grammange Fluor dar.

„Es ist nötig ein Kolorimeter zu verwenden, dessen Fehler höchstens zwei bis drei Prozent beträgt.“

Das Verfahren ist für grosse Prozentmengen Fluor nicht geeignet.

Steiger untersuchte, in welcher Weise einige der wichtigeren Stoffe, die in der Analysenlösung ausserdem noch vorhanden sein können, auf die Bestimmung einwirken. Grosse Mengen von Natriumsalzen haben zur Folge, dass für den Fluorgehalt eine etwas höhere Zahl abgelesen wird²⁾, ohne dass indessen die Werte dadurch ernstlich gefährdet werden. Kieselsäure hat in Mengen bis herauf zu 0.1 g nur wenig Einfluss, und durch die Vorbehandlung wird die Menge, in der sie möglicherweise vorhanden sein kann, soweit hinuntergedrückt, dass sie höchstens zwei oder drei Zentigramme betragen kann. Aluminium hat zwar, auch in geringen Mengen, eine merkliche Wirkung, ist jedoch durch die Behandlung vorher mit Leichtigkeit zu entfernen. Phosphorsäure wirkt ebenfalls entfärbend, aber das stört erst, wenn sie in höheren Beträgen anwesend ist, als sie in der Gesteinsanalyse ange-troffen werden.

¹⁾ Ihre Herstellung s. S. 133 Fussnote 3.

²⁾ Das Gegenteil bei Merwin, s. S. 201, Fussnote 3.

„Es wurden verschiedene Mischungen bereitet, die roh die in Gesteinen vorkommenden Gemische darstellen konnten und genau bekannte Mengen Fluor enthielten. Im Folgenden sind die Ergebnisse von Fluorbestimmungen in diesen Gemischen aufgeführt:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	NaH ₂ PO ₄	TiO ₂	F berechnet	F gefunden
0.60	0.20	0.05	0.03	0.05	0.0114	0.0102 g
"	"	"	"	"	0.01	0.008	0.0052	0.00525 "
"	"	"	"	0.10	"	0.01	0.00284	0.0027 "
1) 0.70	0.15	0.05	0.05	0.05	"	0.005	0.0005	0.0003 "
"	"	"	"	"	"	"	0.00526	0.0056 "
"	"	"	"	"	"	"	0.00526	0.0040 "
"	"	"	"	"	"	"	0.00253	0.0020 "
"	"	"	"	"	"	"	0.01228	0.0089 "
"	"	"	"	"	"	"	0.00516	0.00486 "
"	"	"	"	"	"	"	0.00536	0.00530 "

24. Schwefel.

A. Bestimmung seiner Bindungsform.

Bevor man an die Bestimmung des Schwefels herangeht, empfiehlt es sich die Art seiner Bindung festzustellen.

Entwickelt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas, so ist das ein deutlicher Hinweis auf die Gegenwart eines löslichen Sulfids, gewöhnlich von Magnetkies, möglicherweise indes auch von Lazurit. Kann man magnetische Teilchen herauslesen, die eine Schwefelreaktion geben, so ist damit Magnetkies als wenigstens zum Teil an der Schwefelwasserstoffentwicklung schuld nachgewiesen. Eine Schwefelsäurereaktion in der filtrierten Lösung zeigt die Gegenwart eines löslichen Sulfats, meist in Gestalt eines silikatischen Sulfats Nosean oder Hauyn an. Lässt der gut gewaschene Rückstand nach der Behandlung mit Königswasser oder Salzsäure und Brom mehr Schwefel erkennen, so ist die Anwesenheit von Pyrit wahrscheinlich gemacht. Verrät diese Lösung gleichzeitig einen Gehalt an Arsen, so kann das Sulfid möglicherweise Arsenkies sein, der indessen, wenn er überhaupt je gefunden ist, in Eruptivgesteinen sicherlich nur äusserst selten vorkommt.

Das Vorhandensein von Schwefel in der Form einfacher Sulfate, abgesehen zuweilen von wasserlöslichen Spuren, ist selbst bei Gegenwart von beträchtlichen Pyritmengen bei Gesteinen äusserst selten.

1) Bei dieser Bestimmung wurde die Schmelze des Gemisches in der üblichen Weise durchgeführt und dann das Fluor dem wässrigen Auszug vor der Behandlung mit Ammoniumkarbonat zugesetzt.

Das Barium ist in frisch aufgeschlossenen Gesteinen, auch wenn sie ziemlich weitgehend zersetzt sind, scheinbar immer in Silikat- und nicht in Sulfatform gebunden.

B. Quantitative Bestimmung.

a) Gesamtschwefel.

Obwohl zuweilen der sulfidische Schwefel mit Genauigkeit durch Ausziehen mit Königswasser oder mit Hilfe eines anderen kräftigen Oxydationsmittels auf nassem Wege bestimmt werden kann, gelingt das nicht in allen Fällen. Es ist daher bei weitem vorteilhafter mit Schwefel freiem Natriumkarbonat und etwas Salpeter zu schmelzen. Man wendet Bunsenbrennerhitze und zum Schluss einige Augenblicke das Gebläse an und bedient sich während der ganzen Dauer des Erhitzens der in Fig. 3 auf S. 25 verdeutlichten Vorrichtung um einer Schwefelzuwanderung aus den Flammgasen vorzubeugen. Die Bestimmung kann sehr vorteilhaft mit derjenigen des Bariums, Titans, Zirkons und der seltenen Erden vereinigt werden. (S. 140.) Nachdem die Schmelze mit Wasser völlig aufgeweicht ist, dem ein oder zwei Tropfen Alkohol zugesetzt wurden zur Reduktion und Fällung alles etwa als Manganat in Lösung gegangenen Mangans, wird filtriert und der Niederschlag mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Das 100 bis 250 ccm betragende Filtrat wird in Siedehitze oder auf dem Dampfbad zur Fällung des Sulfats mit überschüssigem Chlorbarium versetzt, nachdem es zuvor in der Kälte mit Salzsäure schwach sauer gemacht wurde. Vorher mit Säure zur Trockne zu dampfen um die Kieselsäure abzuscheiden, ist unnötig, weil bei dieser Flüssigkeitsmenge fast niemals auch nur die geringste Spur Kieselsäure vom schwefelsauren Barium mitgerissen wird¹⁾. Dass dies nicht eintritt, ist von grossem Vorteil, denn, wenn zur Abscheidung der Kieselsäure auf einem mit Gas geheiztem Wasserbad erhitzt wird, so kann durch den Schwefelgehalt des Gases ein Fehler in die Bestimmung hineinkommen, der unter Umständen so gross sein kann, wie die Menge des zu bestimmen-

¹⁾ C. W. Stoddart (Journ. Am. Chem. Soc. 24, 852 [1902]) ergaben sich bei der Bestimmung von Schwefel in Kohlen nach der Methode von Eschka oft höhere Schwefelwerte, wenn nicht in der üblichen Weise durch Eindampfen die Kieselsäure entfernt wurde. Dies steht jedoch in Widerspruch mit allen meinen Erfahrungen beim Arbeiten mit Silikaten, wo Doppelanalysen gewöhnlich genau übereinstimmen und, wenn sie es nicht tun, dies unabhängig davon ist ob die Kieselsäure abgeschieden wurde oder nicht. Die Erklärung ist möglicherweise darin zu suchen, dass Stoddart seine Lösungen heiss ansäuerte oder dabei eine zu konzentrierte Säure verwendete, sodass etwas Kieselsäure ausgefällt wurde.

den Schwefels selbst. Bei Verwendung eines Dampfbades ist diese Schwierigkeit ausgeschaltet.

Bei den kleinen Mengen Schwefel, die in Gesteinen vorkommen, ist eine besondere Reinigung des erhaltenen Bariumsulfats kaum jemals notwendig, besonders, wenn die Fällung in Abwesenheit von Eisen vorgenommen wurde. Hat man Verdacht, es könne durch eine Spur Kieselsäure verunreinigt sein, so kann man diese vor dem Wägen des Bariumsulfats durch je einen Tropfen Flussäure und Schwefelsäure entfernen¹⁾.

b) Getrennte Bestimmungen.

Sind Spuren wasserlöslicher Sulfate vorhanden, so können sie gewünschtenfalls durch kochendes Wasser entfernt werden.

Den Sulfatschwefel aller löslichen Sulfate quantitativ herauszulösen, genügt einfaches Kochen mit Salzsäure. Es geschieht dies, sobald Pyrite oder andere oxydierbare Sulfide anwesend sind, zweckmässig in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd und nur möglichst kurze Zeit hindurch, damit der aus einer Oxydation vorhandenen Sulfidschwefels zu Schwefelsäure durch etwa gelöstes Ferrieisen herührende Fehler möglichst klein bleibt.

Sind sowohl lösliche Sulfate und Sulfide als auch unlösliche Sulfate und Sulfide gleichzeitig vorhanden, dann kann der Sulfatschwefel der ersteren nach dem Auskochen in einer Kohlendioxydatmosphäre in der Lösung und der Sulfidschwefel der zersetzbaren Sulfide durch Auffangen des entwickelten Schwefelwasserstoffs gefunden werden²⁾. Im Rückstande kann man den Sulfidschwefel der unlöslichen Sulfide ermitteln oder ihn aus dem in einer anderen Probe gefundenen Gesamtschwefel berechnen. Der Fehler, der bei der Bestimmung des Sulfidschwefels der löslichen Sulfide dadurch entstehen könnte, dass der freigemachte Schwefelwasserstoff von Ferrisalzen oxydiert wird, ist vermutlich zu vernachlässigen. Die Hauptmenge des Gases wird aus der Lösung entwichen sein, bevor eine derartige Reaktion eintreten kann und wahrscheinlich bevor Ferrisalze in irgendwie merklicher Menge in Lösung gegangen sind, während die kleine Menge des aus Magnetkies elementar abgeschiedenen Schwefels der Bestimmung natürlich entgehen und sie des weiteren unsicher machen würde. Im

¹⁾ In Journ. Soc. Chem. Ind. 24, 10 (1905) und Chem. Ztg. 29, 29 (1905) weisen I. Pattinson und J. T. Dunn auf einige Fehlerquellen bei der Bestimmung des Sulfations hin, so auf einen Sulfidgehalt einiger Bariumchloridsorten und den Gebrauch von Stopfen aus rotem Gummi.

²⁾ Bei Magnetkies wird ein Teil des Schwefels — in Annahme der Formel Fe_7S_8 ein Achtel — als freier Schwefel und nicht als Schwefelwasserstoff abgeschieden.

allgemeinen ist es genau genug, die Formel Fe_7S_8 für die Zusammensetzung des Magnetkieses anzunehmen. Wie sorgfältig auch diese Einzelbestimmungen ausgeführt werden, so können doch, wenn viel Sulfide vorhanden sind, die Zahlen für Ferrooxyd und für Ferrixyd kaum mehr als Näherungswerte genannt werden (vergl. S. 174 c), a).

25. Bor.

Ohne Zweifel kommt Bor in Gesteinen gelegentlich in grösseren Mengen vor als einige der anderen gewöhnlich bestimmten Stoffe. Indessen ist der geringe Grad von Genauigkeit derjenigen Methoden, die überhaupt auf solche Mineralstoffe anwendbar sind, die in allen anderen Säuren ausser Flussäure nicht unmittelbar löslich sind, dafür verantwortlich zu machen, dass bisher niemand versucht hat diese Verfahren auf Gesteine anzuwenden, ausser, wenn Bor in beträchtlichen Mengen vermutet wurde. In diesem letzten Fall ist es üblich, mit einem Alkalikarbonat aufzuschliessen und dann in irgend einer ihrer zahlreichen Abänderungen die Rosenblatt-Gooch-Methode zu benutzen. In der Fussnote¹⁾ sind die wichtigsten Angaben über

¹⁾ Th. Rosenblatt (Zeitschr. anal. Chem. 26, 21 [1887]) verwandte, um das Bor zu binden, Magnesia, während F. A. Gooch (Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1886, 167; Bull. U. S. Geol. Survey Nr. 42, 64 [1887]; Chem. News 55, 7 [1887]) Kalk als aufnahmefähiger und zuverlässiger vorzog. Später haben Gooch und L. C. Jones (Am. Journ. Sci. [4] 7, 34 [1899]; Chem. News 79, 99, 111 [1899]) die Verwendung von Kalk beibehalten und schlagen als ein bequemes, obgleich vielleicht nicht so wirksames Ersatzmittel überschüssiges Wolframoxyd enthaltendes Natriumwolframat vor. In derselben Arbeit zeigen sie ausserdem die Vorsichtsmaassregeln, die sie nun in Anwendung bringen, um das Bor ohne Verlust zu sammeln und zurückzuhalten.

Eine zweckmässige Abänderung durch Aufnehmen des Borsäureesters in Ammoniak bevor er mit dem Kalk in Berührung kommt, siehe bei S. L. Penfield und E. S. Sperry (Am. Journ. Sci. [3] 34, 222 [1887]); vgl. auch H. Moissan (C. r. 116, 1087 [1893]; Bull. Soc. chim. 12, 955 [1894]); dort ist Goochs Destilliervorrichtung in gewisser Hinsicht abgeändert.

G. W. Sargent (Journ. Am. Chem. Soc. 21, 858 [1899]) erhielt befriedigende Werte, als er bei der Analyse von Turmalin das Bor in Natronlauge auffing, das Alkali unter Anwendung von Methylorange mit Salzsäure neutralisierte und dann mit Phenolphthalein als Indikator die freigemachte Borsäure mit Natronlauge in Gegenwart von Glycerin titrierte. (Verfahren von Thompson Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 432 [1893]).

Spätere Mitteilungen über die Verwendung des Verfahrens rühren her von R. J. Manning und W. R. Lang (Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 396 [1906]). Sie bestimmen das Bor im Destillat gewichtsanalytisch als Bariumsalz $Ba(BO_2)_2$ und von Wilson H. Low (Journ. Am. Chem. Soc. 28, 807 [1906]), der, wie es scheint, sehr vorteilhaft die Destillation durch Zusatz von gekörntem Chlorcalcium abändert und die qualitative Probe mit Kurkumapapier vervollkommnet. Er titriert das Destillat in Gegenwart von Glycerin. W. H. Chapin (Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1691 [1908]) wendet mit geringen Abänderungen das Verfahren von Low erfolgreich auf Borosilikate an, zieht jedoch Mannit dem Glycerin vor.

die Entwicklung des Verfahrens und über seine Verwendung bei schwer aufschliessbaren Mineralien zusammengestellt.

Es beruht darauf, dass das Bor aus einer sauren Lösung durch Destillation mit Methylalkohol als Methylester ausgetrieben wird; dieser wird in geeigneter Weise aufgefangen und das Bor entweder gewichtsanalytisch oder volumetrisch bestimmt. Bei einfachen Boraten, besonders den löslichen, arbeitet die Methode zur Zufriedenheit, wenn alle nötigen Vorsichtsmaassregeln sorgfältig beobachtet werden, und dass sie es auch bei schwer aufschliessbaren Borosilikaten tut, ist von verschiedenen Forschern, ganz neuerdings von Chapin, gezeigt worden. Vor Chapin hielt man es für nötig die Alkalischemelze des Minerals mit Wasser auszulaugen und diesen Auszug auf Bor zu verarbeiten. Vermutlich ist der Grund für die häufigen grossen Abweichungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Forscher und auch zwischen denen ein und desselben Bearbeiters darin zu suchen, dass das Schmelzen und Auslaugen nur ein einziges Mal vorgenommen wurde, denn G. W. Sargent¹⁾ und W. E. Ford²⁾ haben dargetan, dass beides wiederholt werden muss. Durch Chapin scheint ein entschiedener Vorteil gewonnen zu sein: er zeigt, dass Aluminium und Eisen nicht entfernt zu werden brauchen, sondern dass die Karbonatschemelze unmittelbar in Säure gelöst werden kann, ohne dass bei dieser seiner Arbeitsweise das Verfahren an Genauigkeit einbüsst. Des Ferneren scheint die Gegenwart von Chlor, selbst von Fluor, nicht schädlich zu sein. Möglicherweise wird sein Verfahren nun sowohl bei Gesteinen wie auch bei Bormineralien sich verwendbar erweisen. Immerhin aber beruht es auf einer Titration des Bors im Destillat und befriedigt daher weniger als ein solches, bei dem man das Bor wägen und sich nachträglich durch eine qualitative Probe von seiner Gegenwart überzeugen könnte.

E. T. Wherry³⁾ hat für schwer aufschliessbare Bormineralien eine Methode empfohlen, die ihm Werte lieferte, welche denen Chapins ebenbürtig sind. Sie beruht darauf, dass nach einem Alkaliaufschluss in besonderer Weise mittels Calciumkarbonat Aluminium und Eisen abgetrennt werden und dass dann das Filtrat direkt in Gegenwart von Mannit titriert wird. Aluminium und Eisen müssen indessen ein oder mehrere Male wiedergelöst und zurückgefällt werden.

1) Journ. Am. Chem. Soc. 21, 858 (1899).

2) Am. Journ. Sci. (4), 14, 195 (1903).

3) Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1687 (1908).

26. Einige Bestandteile von untergeordneter Wichtigkeit.

Es kann sich zuweilen, wie es bei Sandbergers Untersuchungen über den Ursprung von Erzgängen der Fall war, darum handeln, Gesteine auf Spuren von Gold, Silber oder anderen Elementen hin zu untersuchen, auf die man sonst gewöhnlich nicht achtet. Es müssen dann grosse Mengen bis zu 50 g, oder darüber eingewogen werden. Das bringt wiederum die Verwendung grosser Mengen von Reagentien mit sich, auf deren Reinheit dann äusserst sorgfältig geachtet werden muss. Für solche Fälle können keine besonderen Anweisungen gegeben werden, noch ist es möglich die spärlichen und zerstreuten Arbeiten über diesen Gegenstand hier vollzählig aufzuführen. Sandbergers eigene Veröffentlichungen berühren den analytischen Teil der Frage nur wenig, und, weil es in Washington im Buchhandel nicht zugänglich war, konnte ich mir von H. von Foullons¹⁾ Bericht „Über den Gang und die Ausführung der chemischen Untersuchung“, der sich Sandbergers eigener Abhandlung²⁾ in dem allgemeinen Bericht „Untersuchungen der Nebengesteine der Pribramer Gänge“ anschliesst, keine Kenntnis verschaffen. Ich selbst habe in S. F. Emmons Bericht „The Geology and Mining Industry of Leadville“ einige Angaben betreffend Gold, Silber, Blei, Zink usw.³⁾ gemacht; J. S. Curtis⁴⁾ hat in seinem Bericht „The Silver-Lead Deposits of Eureka, Nev.“ sein Verfahren der Ermittlung von Spuren Gold und Silber in Gesteinen mitgeteilt; in Band 7 des Report of the Missouri Geological Survey, S. 740 finden sich die von James D. Robertson zur Bestimmung von Blei, Zink und Kupfer in Silikat- und Karbonatgesteinen von Missouri verwendeten Methoden. Die älteren Arbeiten von J. G. Forchhammer⁵⁾ und L. Dieulafait⁶⁾ sind nur qualitativer Natur; der zuletztgenannte Forscher untersuchte viele Hunderte von Urgesteinen.

1) Jahrbuch der Bergakademie Leoben und Pribram 1887, 363.

2) Aus Sandbergers Bericht scheint hervorzugehen, dass die Gesteine nacheinander mit Wasser, Essigsäure, zwei Tage lang mit kochender, verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Flussäure behandelt und dass die einzelnen Auszüge sowie der endgültige Rückstand von Fluoriden (und Pyrit) getrennt auf Schwermetalle hin untersucht wurden. Überraschend war die in allen Fällen beobachtete Tatsache, dass der Pyrit selbst bei dieser Behandlungsweise völlig unangegriffen blieb. Dies setzt die Zuverlässigkeit der Ferroisenbestimmung in Silikaten mit Flussäure und Schwefelsäure, wenn ausser Pyrit keine anderen Sulfide vorhanden sind, in das beste Licht. (Vgl. S. 174.)

3) Mon. U. S. Geol. Survey 12, Appendix B 592—596 (1886).

4) Ebenda 7, 120—138 (1884).

5) Pogg. Ann. 95, 60 (1855).

6) Ann. chim. phys. 15, 17, 18, 21 (1878—1880).

27. Beim Erhitzen flüchtige Gase und Dämpfe.

Dass Gesteine und Mineralien beim Erhitzen grosse Mengen von Gasen und Dämpfen abgeben können, ist eine lange bekannte Tatsache. Zahlreiche Analysen haben gezeigt, dass die flüchtigen Stoffe meist vorwiegend aus Wasserstoff und Kohlenstoff, daneben in geringerem Maasse aus Kohlenoxyd, Methan, Stickstoff, Schwefelwasserstoff usw. bestehen. Das Gesamtvolumen der abgegebenen Substanzen kann zuweilen das Vielfache des festen Stoffes betragen. Bis zu gewissem Grade, und manchmal der Hauptsache nach, wie besonders im Falle der Kohlensäure, rühren sie von Flüssigkeitseinschlüssen her, die gleichzeitig mit den Mineralien entstanden sind. Ein anderer Teil kann im Gestein in Lösung gehalten sein, besonders in solchen, die nicht vollständig kristallisiert sind. Nach neueren Untersuchungen, jedoch, vornehmlich denen von Morris W. Travers¹⁾, A. Gautier²⁾ und K. Hüttner³⁾ geht klar hervor, dass die Gase oft erst durch chemische Veränderungen während des Erhitzens zu ihrer Austreibung selbst entstehen. So kann Wasserstoff entstehen bei der reduzierenden Einwirkung von Mineralien, die bei hohen Temperaturen oxydiert werden können, wie z. B. die Ferrosilikate, auf Wasser; Kohlenoxyd kann sich in ähnlicher Weise bilden durch eine Reduktion des Dioxyds oder aber mit Hilfe des bei der ersten Reaktion entstandenen Wasserstoffs; Methan kann seine Bildung einer Einwirkung von Wasser auf Spuren von Metallkarbiden verdanken, usw.⁴⁾

Freier Sauerstoff ist unter den ausgetriebenen Gasen nicht erwähnt, was seiner Natur nach auch nicht anders zu erwarten ist.

Stickstoff findet sich in verhältnismässig nur kleinen Beträgen in freiem Zustande, ist aber als Ammoniak oder in Form von Ammoniumsalzen in einigen Gesteinsarten verhältnismässig reichlich und leicht nachweisbar vorhanden und schon vor langer Zeit darin erkannt worden. H. Rose⁵⁾ erwähnt, dass Pechstein beim Erhitzen ammoniakalisches Wasser abgibt; A. Delesse⁶⁾ fand Ammoniak in Gesteinen, und A. Gautier stellte später quantitative Untersuchungen an; H. Erd-

1) Proc. Roy. Soc. 64, 130 (1899).

2) C. r. 131, 647 (1900), 132, 58, 189 (1901), 136, 16 (1903); Ann. chim. phys. (7) 22, 97 (1901); Ann. des Mines (10) 9, 316 (1906).

3) Zeitschr. anorg. Chem. 43, 8 (1905).

4) Methoden zum Auffangen und Untersuchen solcher Gasgemische finden sich bei M. W. Travers „The Experimental Study of Gases“, Gautier, a. a. O. und Charles Moureu, C. r. 142, 44 (1906).

5) Rose-Finkener, S. 673.

6) Ann. des mines 18, 151 (1860).

mann¹⁾ fand Ammoniak bei der Behandlung verschiedener Mineralien aus alten Eruptivgesteinen mit Ätzalkalien; C. Luedeking und H. A. Wheeler²⁾ stellten die Anwesenheit von schwefelsaurem Ammoniak in einem Baryt aus Missouri fest, was ich bestätigen konnte.

Bei Serienanalysen von Erzen, Dachschiefern und Eruptivgesteinen fand sich im Laboratorium der Landesanstalt zu drei verschiedenen Malen, dass beim Erhitzen Ammoniak, entweder als Chlorid oder Sulfat, oder selbst als freies Ammoniak fortging. Sein Auftreten war nicht auf einzelne oder wenige Proben der Serie beschränkt, sondern schien allen eigentümlich und auch nicht davon abhängig zu sein, ob das unzerkleinerte Gestein oder eine gepulverte Probe untersucht wurde. Da sich die genauen Bedingungen der Probenahme der Kenntnis entziehen, so kann nicht mit völliger Sicherheit behauptet werden, dass unter keinen Umständen das Ammoniak von nachträglicher Verunreinigung durch organische Stoffe irgend welcher Art, besonders im Falle der Dachschiefer, hätte herrühren können, jedoch wird als wahrscheinlich angenommen, dass eine in dieser Hinsicht einwandfreie Probenahme den Sinn dieser Ergebnisse nicht ändern würde.

Die Menge des Ammoniaks war zuweilen leicht nach Nessler zu ermitteln, und sie betrug bis zu 0.04% in einigen Schiefen. Kohlenstoffhaltige organische Substanz war in den meisten von diesen nicht enthalten, war aber zweifellos einstmals darin vorhanden gewesen. Bei ihnen wurde, zum Teil wenigstens, das Ammoniak in freiem Zustande abgegeben; das am oberen Teil der Röhre verdichtete Wasser nahm starke alkalische Reaktion an. Sind in Gesteinen Sulfide, Fluoride oder Chloride zugegen, dann kann das verursachen, dass das Ammoniak als Sublimat in der Form des Sulfats, Fluorids oder Chlorids in die Erscheinung tritt. Der Umstand, dass O. Silvestri³⁾ in einer Etna-Lava ein Eisennitrid beobachtete, hat die Vermutung aufkommen lassen, das Ammoniak könne seine Entstehung der Einwirkung von Wasser auf Metallnitride verdanken.

28. Besondere Untersuchungen.

Oft ist es wünschenswert die Zusammensetzung eines Gesteinsanteils kennen zu lernen, der in einem bestimmten Lösungsmittel oder in einem Reagens von ganz bestimmter Konzentration löslich ist. Für solche Fälle können keine genauen Weisungen gegeben werden. Die Arbeitsweise wird sich nach der Natur der Gesteinsbestandteile und

1) Ber. Deutsch. chem. Ges. 29, 1710 (1896).

2) Am. Journ. Sci. (3) 42, 495 (1891).

3) Gazz. chim. ital. 5, 301 (1875).

dem gesuchten Stoff richten, und nur in vereinzelten Fällen wird eine derartige Trénnung eine scharfe sein. Viel hängt dabei von der Feinheit des Pulvers und der Dauer der Einwirkung des Lösungsmittels ab.

A. Auffindng von Nephelin in Gegenwart von Olivin.

Zur Bestätigung des mikroskopischen Befundes hat L. V. Pirsson¹⁾ ein Verfahren angegeben Nephelin in Gegenwart von Olivin, z. B. in Nephelin-Basalten, aufzufinden. Es gründet sich darauf, dass Nephelin im Vergleich zu Olivin sich bei kurzem Kochen, eine Minute genügt, mit sehr verdünnter Salpetersäure (1:40) sehr leicht löst. Erstarrt beim Eindampfen die abfiltrierte Lösung zu einer Gallerte, so kann das als sicheres Kennzeichen für die Anwesenheit von Nephelin angesehen werden. Ist indessen sehr viel Olivin zugegen, dann darf die Probe nicht als entscheidend hingenommen werden, denn einige, wenn nicht alle Olivine, sind in Salpetersäure der oben angegebenen Verdünnung doch viel löslicher, als Pirsson nach seinen Versuchen annehmen durfte. Wenn sich daher beim Eindampfen des Filtrats, viel Eisen zeigt, kann sehr wohl ein Gestein zum Teil oder ganz von Olivin herrühren, und in dem Falle sollte das Mengenverhältnis zwischen Kieselsäure und Eisen + Magnesium bestimmt werden. Ferner muss bedacht werden, dass noch andere sehr leicht lösliche Silikate mehr oder weniger angegriffen werden und dass Apatit grossenteils oder vollständig gelöst wird. Möglicherweise liesse sich eine noch weitergehende Verdünnung der Salpetersäure oder aber eine andere Säure finden, die Olivin weniger angreift ohne darum merklich schwächer auf Nephelin usw. einzuwirken. Zusammen mit einer quantitativen Analyse des Auszuges ist das Verfahren vielleicht einer weiteren Anwendung über den besonderen Fall hinaus fähig, für den es ursprünglich verwendet worden ist. Dies verlohnt durchaus weiterer Untersuchung.

B. Bestimmung der löslichen Kieselsäure.

Sehr oft wird bei der Behandlung mit Säure die Kieselsäure in gallertiger oder körniger Form abgeschieden und ist mit unangegriffenem Mineral untermischt. Es wird dann notwendig, diese Kieselsäure zu beseitigen oder zu bestimmen, oder man muss sonst zwischen löslicher und unlöslicher Kieselsäure unterscheiden. Gewöhnlich wurde für diesen Zweck eine siedende Lösung von Natriumkarbonat verwendet, während von anderen Seiten die Ätzalkalien empfohlen wurden.

G. Lunge und C. Millberg²⁾ haben bündig dargetan, dass

¹⁾ Am. Journ. Sci. (4) 2, 142 (1896).

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 1897, 393, 425.

Quarz in Lösungen der Ätzalkalien nicht annähernd so unlöslich ist, wie angenommen worden ist, vielmehr in genügend feiner Verteilung völlig in Lösung gebracht werden kann; sie haben ferner nachgewiesen, dass es unmöglich ist sicher eine völlige Trennung von Quarz und Opal mit Hilfe ätzender oder kohlenaurer Alkalien zu erreichen, dass die einzige Möglichkeit ungeglühte Kieselsäure von Quarz zu scheiden die ist, auf dem Wasserbade 15 Minuten mit 5%iger Sodalösung zu behandeln und dass dies auch nur dann erfolgreich ist, wenn das staubfeinste Pulver durch Schlämmen entfernt wurde. Die Verfasser sagen:

„Wenn jedoch nicht mehr solches staubfeines Pulver zugegen ist, als beim gewöhnlichen Pulvern und Beuteln durch feinste Beutelgaze entsteht, so ist der durch die eben erwähnte Behandlung entstehende Fehler so gering, dass er meist vernachlässigt werden kann; er beträgt 0.1 bis höchstens 0.2% der Gesamtkieselsäure, um welche der Quarz zu niedrig, die amorphe Kieselsäure zu hoch gefunden wird.“

Dieselben Verfasser zeigen indessen auch, dass die lösende Einwirkung der Ätzalkalien auf Quarz nur dann sehr bemerkbar wird, wenn das Material bis zu solch äusserster Feinheit zerteilt wird, wie sie in Wirklichkeit bei der Herrichtung von Proben für die Gesteinsanalyse niemals erreicht wird. Daher stehe ich nicht an, da, wo die durch Säure aus einem oder mehreren Gesteinsbestandteilen abgetrennte Kieselsäure bestimmt werden soll, die Verwendung von verdünnter Ätznatronlösung zu empfehlen. Selbst bei beträchtlicher Verdünnung tritt fast augenblickliche Lösung ein, und sobald sie vollendet ist, das Aussehen des Rückstandes lässt das leicht erkennen, verdünne man mit kaltem Wasser und filtriere sogleich. Die Schwierigkeit, die sich beim Filtrieren einstellt, kann man oft durch vorsichtiges Ansäuern beheben; dieses hat den weiteren Vorteil, dass zugleich jegliche weitere Einwirkung des Alkalis aufhört. Ist die Lösung hinreichend verdünnt, so tritt dabei keinerlei Kieselsäureabscheidung ein. Auch zum Auswaschen empfiehlt es sich verdünnte Säure zu verwenden. Lunge wäscht beim Arbeiten mit Soda mit heissem Lösungsmittel aus, dem zur Erzielung klarer Filtrate Alkohol zugesetzt ist.

B. Sjollem¹⁾ hält Diaethylamin für ein geeignetes Lösungsmittel für amorphe Kieselsäure und Quarz in Böden. Er fand, dass eine 33%ige, kochende wässrige Lösung davon 0.65 g amorpher Kieselsäure bei achtstündiger Einwirkung praktisch vollständig auflöste und eine 16%ige bis auf ein Prozent, während die Löslichkeit von Quarzpulver nach zwei Tagen nur 1.2% betrug.

¹⁾ Journ. landw. Chem. 50, 371 (1902); Auszug in Chem. Ztg. Rep. 1903, 21.

Analyse der Karbonatgesteine.

I. Teil.

Einleitung.

29. Qualitativer Vergleich zwischen Karbonat- und Silikatgesteinen.

Die Analyse irgend eines vollkommen reinen Metallkarbonats ist äusserst einfach. Wahrscheinlich niemals ganz vollständig, wohl aber annäherungsweise können in der Natur vorkommende Karbonate gelegentlich diesem Reinheitsgrade entsprechen, so, wenn sie sich als gut ausgebildete kristallisierte Mineralien, wie Kalkspat, Magnesit, Siderit oder Weissbleierz usw. finden. Und selbst in solchen Fällen erweist es sich gewöhnlich, dass die Kristalle kleine Einschlüsse von Fremdstoffen enthalten oder aus mehreren Karbonaten in isomorpher Mischung bestehen, und dann kann die Trennung der einzelnen Metalle beträchtlichen Aufwand an Zeit und Mühe erfordern. Die grossen Karbonatbildungen der Erdkruste sind indessen niemals von so einfacher Zusammensetzung. Selbst der blendend weisse Marmor enthält andere Bestandteile als Calciumkarbonat, und der Reinheitsgrad kann alle Stufen durchlaufen von beinahe einheitlichem Metallkarbonat bis zu Gesteinen, die schon nicht mehr als Kalksteine oder Dolomite, sondern zweckmässiger als Kalktonschiefer oder Kalksandsteine usw. zu bezeichnen wären.

Die nicht aus Karbonaten bestehenden Fremdstoffe, die in diesen Gesteinen enthalten sein können, sind in der Hauptsache Bestandteile, die ursprünglich während der Entstehung der Gesteine in sie hineingelangten. Sie können aus den Überresten früherer geologischer Bildungen in Form von Sand oder Ton bestehen, die im weiteren Ver-

laufe der Zeiten geringe oder keine Veränderungen erfahren, ferner aus kohligter Substanz, die von dem zur Zeit ihrer Bildung vorhandenen Meeresleben herrührt. Ausser diesen können sich jedoch noch sekundäre Mineralien finden, die ihre Entstehung chemischen Umwandlungen im Inneren der Ablagerungen verdanken. Hierbei können starke dynamische Kräfte, wie lang dauernde Bewegungen der Erdkruste oder das Eindringen schmelzflüssiger Gesteinsmassen mitgewirkt haben. Die durch diese letzten Kräfte hervorgerufenen Veränderungen können aussergewöhnlich tief eingreifende sein und eine grosse Mannigfaltigkeit von Mineralien innerhalb der Masse der Ablagerungen neubilden. Gleichzeitig mit solchen Veränderungen können neue Stoffe eingedrungen oder untermengt worden sein, und selbst, wenn das nicht der Fall ist, dann sind doch notwendigerweise alle die chemischen Bestandteile des ursprünglich vorhanden gewesenen Detritus mit den Karbonatgesteinen zu einem Ganzen geworden. Diese Bestandteile sind fernerhin notgedrungen Weise solche, die den Silikatgesteinen der Erdkruste gemeinsam sind, woraus sich ergibt, dass die Karbonatgesteine in qualitativer Hinsicht nicht wesentlich sich von den Silikatgesteinen unterscheiden, ausser dass in ihnen das Vorkommen kohlenstoffhaltiger Stoffe verbreiteter ist. Die vollkommene Analyse irgend eines von ihnen wird daher die Mehrzahl derjenigen Trennungen und Bestimmungen mit sich bringen, die im ersten Teile dieses Buches beschrieben sind. In gewisser Hinsicht weicht allerdings das analytische Verfahren ab, weil hier in den meisten Fällen Stoffe vorherrschen, die in den gewöhnlichen Mineralsäuren leicht löslich sind. Dies macht dann entweder eine Alkalischemelze ganz unnötig oder erlaubt doch viel weniger Schmelzmittel zu verwenden, wodurch sich die nachfolgende Weiterverarbeitung vereinfacht. Des Ferneren wird die Analyse dadurch einfacher gestaltet, dass solche Elemente, die die Silikatanalyse so sehr erschweren, in der Regel nur in geringerem Maasse vorkommen. Einige von ihnen fehlen nur in den reinsten Karbonatgesteinen, so Kieselsäure, Aluminium und die Alkalien, während die selteneren Bestandteile, wie Zirkon, Barium und Strontium oft nur in unbestimmbaren Beträgen anwesend sind.

Die folgende Darstellung beschäftigt sich wesentlich mit den grossen Ablagerungen karbonathaltiger Stoffe, die als Kalksteine, Magnesia- oder Dolomit-Kalksteine und Dolomite bezeichnet werden, und von denen viele eine grosse und stets wachsende wirtschaftliche Bedeutung besitzen. Für die Zwecke des Analytikers ist die genaue Feststellung dieser Begriffe von untergeordneter Wichtigkeit. Sogar bei den Geologen sind sie nicht nach einheitlichen Regeln abgegrenzt,

und aus der Sachlage heraus ergibt sich, dass notwendigerweise jede Regel rein willkürlich sein würde, weil Kalksteine und Dolomite eine völlig lückenlose Reihe bilden. Genau genommen kommt der letzte Name nur dem gleichatomigen Doppelsalz von Calcium und Magnesium $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ zu, und Einige stellen die Forderung, man solle ihn nur darauf anwenden. Auf der anderen Seite wiederum gehen diejenigen am weitesten, die die Meinung verfechten, es sollten alle Kalksteine, die bis zu ein oder zwei Prozent Magnesiumkarbonat enthalten, den Dolomiten zugezählt werden. F. W. Pfaff¹⁾ nennt Kalksteine mit 11—46% MgCO_3 Dolomite, da diese die am häufigsten vorkommenden sind, während diejenigen mit 7—11%, wie er sagt, sehr selten sind, wenn sie überhaupt gefunden werden. Nach H. Ries²⁾ scheint bei den Geologen die Einteilung am meisten bevorzugt zu werden, nach der alle Kalksteine, die zwischen 5 und 18% Magnesiumkarbonat enthalten, Magnesiakalksteine und die übrigen, je nachdem, ob ihr Magnesiumkarbonatgehalt unter oder über diesen Grenzen liegt, Kalksteine oder Dolomite genannt werden. Andere indessen schliessen sich zwar dieser Festlegung der Magnesiakalksteine an, sondern aber noch diejenigen Gesteine mit einem Magnesiumkarbonatgehalt von 20% bis hinauf zum Atomverhältnis des Dolomits als Dolomitkalksteine heraus.

Selten hat die Notwendigkeit vorgelegen, Karbonatgesteine mit irgend grösserer, ins einzelne gehender Genauigkeit zu untersuchen. Die Mehrzahl der Analysen ist mit Rücksicht auf die technische Nutzbarmachung und unter Bestimmung nur der wichtigeren Bestandteile ausgeführt worden. In solchen Fällen ist es allgemein üblich gewesen, eine direkte Bestimmung des Kohlendioxyds zu unterlassen und entweder seine scheinbare Menge aus den für Kalk und Magnesia gefundenen Werten auszurechnen, oder den Glühverlust als den Wert für die Kohlensäure anzusehen. Der in Salzsäure unlösliche Teil ist häufig als Kieselsäure aufgeführt worden. Wenn Eisen bestimmt wurde, so wurde es als Fe_2O_3 angegeben, Wasser und Kohle wurden entweder gänzlich übersehen, oder vernachlässigt, wie gleichfalls Titan, Phosphor und die selteneren Bestandteile, und Schwefel wurde fast durchweg als SO_3 angeführt. Diese Gepflogenheiten haben wiederholt in den Bestimmungen wie in den Nichtbestimmungen grobe Fehler mit sich gebracht, die zwar in manchen Fällen für den Handel nicht sehr wesentlich waren, indessen den Wert dieser Analysen in den Augen des Geologen erheblich herabsetzen. Denn dieser will mit ihrer Hilfe möglichst genauen Aufschluss über eine wichtige Formation oder über die

¹⁾ Neues Jahrb. Min. Geol. Pal. Beilageband 23, 529 (1907).

²⁾ Bull. New-York State Mus. Nr. 44, 644 (1901).

Herkunft wirtschaftlich wertvoller Erzlager gewinnen, mögen diese letzteren den Überrest atmosphärisch zersetzter Kalksteine darstellen, oder Erzlager des Bleis, Zinks, Vanadins usw. sein, die sich unterirdisch durch die Einwirkung zirkulierenden Wassers gebildet haben.

30. Mineralzusammensetzung der Karbonatgesteine.

Die Hauptminerale, die sich am Aufbau der Karbonatgesteine beteiligen, sind erstens natürlich Calciumkarbonat im Falle der eigentlichen Kalksteine und dann das in wachsenden Mengen in der Reihe der Magnesia-Kalksteine und Dolomite hinzutretende Doppelkarbonat, das Mineral Dolomit; jedoch nur in der Ausnahme wird man sie frei von wesentlichen Beimengungen anderer Karbonate finden, besonders denen des Eisens und Mangans, die gewöhnlich dem einen oder dem anderen der eben genannten Karbonate isomorph beigemischt sind. Diese beigemengten Stoffe sind in weit kleineren Beträgen vorhanden, als die anderen, jedoch zuweilen bis zu mehreren Prozenten. Herrschen sie vor, so hört das Gestein auf ein Kalkstein zu sein, und es wird dann ein Eisen- oder Manganerz.

Das Ausserachtlassen dieser unbedeutenderen Karbonatbestandteile ist häufig die Ursache fehlerhafter Analysenaufstellungen, in denen man oft als Karbonate nur Calcium und Magnesium und gleichzeitig womöglich eine beträchtliche Menge Eisen als Fe_2O_3 und Mangan mit der Formel eines seiner höheren Oxyde aufgeführt findet, obwohl mit fast völliger Sicherheit angenommen werden kann, dass diese zum überwiegenden Teil als Ferro- und Manganokarbonat vorgelegen haben müssen. Oft vermag eine sorgfältige Bestimmung des Kohlendioxyds darüber Auskunft zu geben, ob das der Fall ist oder nicht, z. B. dann, wenn sich ein Überschuss an Kohlensäure über die aus den Kalk- und Magnesiawerten berechneten Menge findet. Andererseits darf aber, wenn ein solcher sich nicht zeigt, daraus keineswegs die Abwesenheit von Eisen- oder Mangankarbonat oder beider als feststehend angenommen werden. Denn sehr oft kann ein kleiner Teil der Magnesia als Silikat gebunden sein, oder es können in einigen Gesteinen geringe Mengen Gips einen kleinen Anteil des Kalks für sich in Anspruch nehmen. Dies letzte ist bei der Mehrzahl der zur Cementbereitung verwendeten Gesteine nicht sehr wahrscheinlich. In ihnen stammt der oft als SO_3 aufgeführte Schwefel wohl hauptsächlich aus Pyriten und, in geringerem Maasse, möglicherweise zuweilen aus organischer Substanz. Daraus ist leicht zu ersehen, dass es unmöglich ist, das genaue Verhältnis zwischen Calcium- und Magnesiumkarbonat zu

ermitteln, ausser in Abwesenheit von Mangan und Eisen, und dass dies zuweilen auch dann nur gelingt, nachdem getrennte Analysen des in verdünnter Säure löslichen und des darin unlöslichen Anteils ausgeführt sind.

Das in Kalksteinen am weitesten verbreitete Sulfid ist Pyrit, dessen Auffindung indessen oft durch äusserst feine Verteilung oder durch kohlige Substanz erschwert ist. In den umgewandelten Kalksteinen, besonders denen, die durch eingedrungene schmelzflüssige Massen verändert wurden, sind andere Sulfide, wie Zinkblende und Bleiglanz nicht ungewöhnlich, und diese können bedeutende Erzlager zuweilen bilden oder wiederum durch Oxydation für die Entstehung entsprechender oder wertvollerer Erze anderer Art die Veranlassung werden. Die stark veränderten silikathaltigen Kalksteine indessen sind, besonders für Zwecke des Handels selten zum Gegenstand chemischer Analysen gemacht worden.

Die Silikatbestandteile können verschiedenartigster Natur sein. Ihre Namen allein könnten eine Seite ausfüllen. Es genügt hier aufzuführen Granat, Vesuvian, Wollastonit, Tremolit, Diopsid, die Scapolite, Turmaline, Apatite und Kieselsäure in Form von Hornstein. Hornstein haltige Kalksteine sind ausserordentlich häufig, und die Kieselsäure in ihnen ist ohne Zweifel während ihrer Umwandlung eingedrungen. Die hauptsächlichsten Kieselsäurebestandteile der nicht umgewandelten Kalkgesteine sind, wie vorher gesagt, Sand und Ton. Der letzte enthält seiner Natur nach Wasser, und diese Tatsache wird in gewöhnlichen Analysen in der Regel übersehen. Es kommt vor, dass sich in der Ergebnisaufstellung kein Wasser aufgeführt findet, obwohl das Vorhandensein grosser Mengen Ton angegeben ist. Der Sand pflegt zumeist oder ganz aus Quarz zu bestehen, oder kann sich zum Teil zusammensetzen aus Mineralien, die in Sanden gewöhnlich gefunden werden, wie Glimmer, Granat, Zirkon usw. Diese letzteren kann man selbst in den wenig Silikat und Ton enthaltenden Kalksteinen oft nachweisen, indem man eine grosse Menge in Salz- oder Essigsäure löst und den Rückstand, wenn nötig nach dem Verbrennen störender kohlehaltiger Substanz, der mikroskopischen Prüfung unterwirft. Der ungeglühte Rückstand enthält natürlich das, was das Gestein etwa an Pyrit oder anderen, gegen verdünnte Säuren beständigen Sulfiden enthält. Er kann auch, im Falle einiger silikatfreier Gesteine, zu erheblichem Betrage aus Eisenoxyd, in den meisten Fällen wohl in Form eines hydratischen Oxyds, sehr leicht aber auch aus Hämatit bestehen. Gelegentlich verrät sich die Anwesenheit eines solchen Bestandteils am frischen Stein durch einen Stich ins Rötliche, vorausgesetzt, dass

nicht soviel kohlige Substanz vorhanden ist, ihn zu verdecken. Die Gegenwart eines Ferrioxides ist nicht immer mit dem gleichzeitigen Vorkommen solch kohligter Substanz unvereinbar.

Eine purpurrote Färbung kann, wie in einigen Schiefeln, von einem Gemenge eines Eisenoxides oder Hydroxides und Kohlenstoff haltiger Substanz hervorgerufen sein, während diese letzte die oft angetroffenen grauen und schwarzen Farben verursacht. Der grünliche Farbton sedimentärer Kalksteine kann zurückzuführen sein auf gewisse Mineralien der Glimmergruppe, wie die Chlorite.

Die Bindungsart des Phosphors ist, wenn er in nur winzigen Mengen vorliegt, mit Sicherheit nicht bestimmbar. Spurenweise kann er zuweilen in den unlöslichen Rückständen zweifellos in der Form schwerer Phosphate, wie Monazit und Xenotim gefunden werden, in anderen Fällen ist er an Eisen und Aluminium gebunden, indessen ist er in den sehr Phosphat reichen Gesteinen in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle als Phosphorit oder Apatit vorhanden, der sogar der vorherrschende Bestandteil werden kann.

Meine Analysen haben gezeigt, dass Vanadin ein regelmässiger, wengleich sehr untergeordneter Bestandteil sowohl von Kalk- wie auch von Sandsteinen und Eruptivgesteinen ganz allgemein ist. Neuere Untersuchungen mit Hundertgrammproben eines sehr mächtigen Kalksteins im nordwestlichen Mexiko lehren, dass er zum mindesten sowohl Molybdän als auch Vanadin und ebenfalls Nickel führt. Über die Art ihres Bindungsverhältnisses in Kalksteinen ist mit Sicherheit von diesen Elementen nichts bekannt. Es ist sehr wohl möglich, dass wenigstens das Vanadin ein ursprünglicher Bestandteil der Aluminiumsilikate des Tons war und dass etwa vorhandenes Nickel, Zink und Blei hauptsächlich in Form der Karbonate oder Sulfide vorliegen.

Kohlige Substanz ist oft als ein verbreiteter Bestandteil von untergeordneter Wichtigkeit hingestellt worden. Sie fehlt in den weissen Marmorsorten und einigen gefärbten Ziersteinen, ist aber in aussergewöhnlichen Fällen zu erheblichen Prozentsätzen an der Zusammensetzung anderer Kalksteine beteiligt.

Einige Arten bituminöser Kalksteine zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Zerstoßen oder Zerreiben einen üblen Geruch verbreiten. Dieser rührt wohl zumeist von Schwefelwasserstoff her, der entweder ursprünglich als solcher vorhanden ist, oder bei der Zersetzung organischer Stoffe entstand. Zuweilen ist die Gegenwart von Schwefelwasserstoff unverkennbar, und in einem Stinkkalk von Kanada hat B. J. Harrington seine Menge zu ungefähr 0.02% in Gestalt von Flüssigkeitseinschlüssen festgestellt.

Das vorstehend Gesagte erschöpft keineswegs den Gegenstand der Mineralzusammensetzung der Kalkgesteine, welche Bezeichnung hier und andererorts als Gattungsbegriff auch für die Magnesia-Abarten gebraucht wird. Diese Bemerkungen können indes demjenigen, der sich mit ihrer Analyse beschäftigen will, hinreichende Führerdienste leisten. Die Unkenntnis der Mineralzusammensetzung in Rücksicht auf die unbedeutenderen Bestandteile hat sich denen, die diese Gesteine analysierten, als die Ursache vielfacher Fehler erwiesen.

31. Unterscheidung von Karbonaten durch ihr Verhalten verschiedenen Reagentien gegenüber.

Wengleich dem Chemiker im Laboratorium gewöhnlich wenig daran liegt, andere Hilfsmittel zur Unterscheidung der verschiedenen Arten von Karbonatgesteinen zu besitzen, als sie die gewöhnlichen Methoden der qualitativen Analyse ihm an die Hand geben, so können doch einige Verfahren, die im Augenblick eine Unterscheidung ermöglichen, zu Zeiten sehr gute Dienste leisten, besonders im Gelände, wo das Mitführen umfangreichen Arbeitsgeräts und grosser Mengen flüssiger Reagentien schwierig oder unmöglich ist.

a) Verschiedene Löslichkeit in Wein- und Zitronensäure und in saurem schwefelsaurem Kalium.

Dieser von früheren Bearbeitern hin und wieder berührte Gegenstand wurde zuerst von H. C. Bolton¹⁾ untersucht und lange Zeit nachher wurden viele seiner Ergebnisse von J. W. Richards und N. S. Powell²⁾ betätigt. Feste organische Säuren, wie Zitronensäure und Weinsäure erwiesen sich durch die Verschiedenheit ihrer Einwirkung als wohl geeignet zur Unterscheidung vieler Karbonatmineralien voneinander. Saures Kaliumsulfat war früher von E. Jannettaz³⁾ in ausgedehntem Maasse verwendet worden, und auch Richards und Powell machen Angaben über dieses Unterscheidungsmittel für Karbonate. Es wird genügen hier auf die Arbeiten selbst, besonders diejenigen von Bolton hinzuweisen, wo sich Angaben über die Löslichkeit der mannigfaltigsten Mineralien in den oben genannten Lösungsmitteln, wie auch in anderen, anorganischer Natur vorfinden.

¹⁾ Ann. New-York Acad. Sci. 1, 1, 153 (1877-1880), 2, 1; Proc. Am. Assoc. Adv. Sci. 31, 271 (1883); Chem. News 36, 37, 38, 43, 47 (1877-1883); Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci. 1880, 506; Min. Mag. 4, 181 (1880-1881); Ber. Deutsch. chem. Ges. 13, 726 (1880).

²⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 22, 117 (1900).

³⁾ C. r. 77, 838 (1873), 78, 852 (1874).

Für den vorliegenden Zweck ist es wichtiger, in Kürze diejenigen Verfahren vorzuführen, die zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit und zwischen verhältnismäßig reinen und Magnesia reichen Kalksteinen dienen können.

b) Meigens Reaktion zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit.

Nach W. Meigen¹⁾ bleibt beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Kobaltnitrat Calcit weiss, oder wird in Gegenwart von organischer Substanz gelblich, während Aragonit durch Bildung eines basischen Kobaltkarbonats eine lilarote Färbung annimmt. G. Panebianco²⁾ stellt im Gegensatz dazu fest, dass wenn man Calcit eine Minute mit dem Kobaltnitrat reagens kocht, er himmelblau und nach vier Minuten lavendelblau wird, Aragonit hingegen sich sofort lila und später violett färbt. Es wird angenommen, dass die Farbenverschiedenheiten auf der Bildung verschiedener basischer Karbonate beruhen. Auch beobachtete Panebianco, dass man bei Auftreten der Aragonit-Reaktion nicht auf die Abwesenheit von Calcit schliessen kann, weil in einem Gemisch beider die dem Aragonit eigene Färbung noch auftritt, wenn nur 1 Teil davon neben 19 Teilen Calcit vorhanden ist. Frisch gefälltes gallertartiges Calciumkarbonat, ebenso wie solches, das aus heisser Lösung niedergeschlagen wurde, gibt die Aragonitreaktion, während solches, das bei 0° entstanden ist, sich wie Calcit verhält.

A. Hutchinson³⁾ scheint nachgewiesen zu haben, dass die Abweichungen in den Ergebnissen dieser beiden Forscher auf einem Eisen-gehalt der von Meigen verwendeten Kobaltnitratlösung zurückzuführen sind.

Nach Meigen verhalten sich ebenso wie Aragonit die Karbonate des Bariums und Strontiums, nicht aber das des Magnesiums, und Calciumphosphat liefert ein blaues Pulver.

c) Unterscheidung zwischen Calcit und Dolomit.

Man muss wissen, dass Magnesiakalksteine und Dolomitmalksteine in der Regel Gemische des Doppelkarbonats Dolomit mit Calcit, und nicht von Calcit und Magnesit darstellen. Calcit ist in verdünnter Salzsäure und Essigsäure leicht löslich; Dolomit und Magnesit sind nahezu unlöslich. Daher braust Calcit unter der Einwirkung dieser Säuren stark auf, selbst in Form unzerkleinerter Stücke, während Do-

¹⁾ Centralbl. Min. 1901, 577.

²⁾ Rivista min. crist. ital. 28, 5 (1902).

³⁾ Min. Mag. 13, XXVIII (1903).

lomit nur geringe oder gar keine Einwirkung erkennen lässt. Dadurch hat man ein bequemes Hilfsmittel diese zwei zu unterscheiden. Dolomitkalksteine werden entsprechend ihrem Calcitgehalt auch angegriffen, wengleich nur schwach, so dass man in einem pulverförmig vorliegenden Gemisch ohne Schwierigkeit Calcit annäherungsweise von Dolomit und Magnesit, nicht aber von Magnesiumhydrokarbonaten trennen kann. Diese indessen sind in den grossen Kalksteinbildungen niemals als wesentliche Bestandteile vorhanden.

J. Lemberg¹⁾ fand, dass Calcitpulver bei der Behandlung mit einer Lösung von Aluminiumchlorid und Hämatoxylin (Blauholzabkochung) eine violette Farbe annimmt, dass dagegen Dolomit unverändert bleibt. Zur Bereitung der Reagenslösung löst man 4 Teile trocknen Aluminiumchlorids in 60 Teilen Wasser, setzt 6 Teile Blauholz hinzu und kocht unter Ersatz des fortsiedenden Wassers 25 Minuten lang. Die tief violette Lösung wird darauf filtriert.

Grob gepulverter isländischer Doppelspat und karrarischer Marmor zeigten, nachdem sie fünf bis zehn Minuten in die Lösung eingetaucht und dann zur Entfernung der anhaftenden Flüssigkeit abgespült wurden, eine violette Färbung. In einem gepulverten Dolomitkalkstein konnte man mit Hilfe dieses Mittels leicht die Calcitkörner von denen des Dolomits unterscheiden. Es ist nicht ratsam, die Behandlung unnötig lange dauern zu lassen, denn nach Verlauf von 20 Minuten können an den Dolomitteilchen gelegentlich blass-blaue Flecken auftreten. Die Reaktion beruht darauf, dass sich Aluminiumhydroxyd, das mit dem Farbstoff einen Farblack bildet, auf dem Calcit niederschlägt.

F. Hinden²⁾ stellt fest, dass bei Zimmertemperatur Kalkstein (Calcit) in 10⁰/₀-iger Ferrichloridlösung Kohlendioxyd abgibt, was beim Dolomit nur beim Erwärmen eintritt. Als ein weiteres Unterscheidungsmittel erwähnt er Kupfersulfatlösung, aus der Calcit basisches Kupferkarbonat niederschlägt, während dies Dolomit nicht tut.

Auch das Verhalten beim blossen Erhitzen kann zuweilen zur Unterscheidung nützlich sein. Dolomit gibt seine Kohlensäure so leicht ab, dass das Pulver, wenn nicht sehr vorsichtig angewärmt wird, mit Heftigkeit aus dem Tiegel geschleudert wird, während Calcit ohne weiteres stark erhitzt werden kann, ohne dass durch Fortspringen Verluste eintreten können.

¹⁾ Zeitschr. Deutsch. geol. Ges. 40, 357 (1888).

²⁾ Verh. Naturf.-Ges. Basel 15, 1 (1905).

II. Teil.

Genauere Analysenmethoden.

32. Kieselsäure. Trennung von Aluminium usw.

A. Die Zersetzung des Gesteins.

Wenige Kalksteine sind so rein, dass sie bei der Behandlung mit Salzsäure keinen Rückstand hinterlassen. Er kann bestehen aus Quarz, Ton oder anderen Silikaten, kohligter Substanz, Pyrit usw., und das Zersetzungsverfahren wird im einzelnen Falle von der Menge ungelösten Stoffes und davon abhängen, ob man seine Zusammensetzung gesondert von derjenigen des löslichen Anteils ermitteln will oder nicht.

a) Der unorganische Rückstand soll getrennt untersucht werden.

Ein Gramm Gesteinspulver wird mit Wasser befeuchtet und in bedecktem Becherglase mit verdünnter Salzsäure, oder, wenn zu befürchten ist, dass diese die Silikate merklich angreift, mit verdünnter Essigsäure solange behandelt, bis das Aufbrausen völlig aufhört. Tritt dieses in so schwachem Maasse auf, dass ein Gestein von dolomitischem Gepräge als vorliegend angenommen werden muss, so ist mässiges Erhitzen notwendig. Die Lösung filtriert man durch ein Filter (7 cm) und wäscht den Rückstand mit Wasser, oder mit heisser verdünnter Salzsäure, wenn Gips anwesend ist und die Silikate von ihr nicht angegriffen werden. Das Filter verbrennt man nebst Inhalt nass im Platintiegel und glüht (Gebläsehitze ist nur notwendig, wenn der ungelöste Anteil beträchtlich gross ist). Nach dem Wägen wird der Rückstand mit Natriumkarbonat geschmolzen und wie ein Silikatgestein weiterbehandelt (d), S. 82 u. ff.). Sind in ihm wasserhaltige Mineralien vorhanden, dann bestimmt man den Wassergehalt des Rückstandes am besten in einer neuen Probe und nicht dadurch, dass man ihn auf gewogenem Filter trocknet, wägt und dann glüht. Die Menge des Wassers muss man zum Gewicht des geglühten Rückstandes hinzurechnen, um den wahren Wert des unlöslichen Anteils zu erhalten.

Besteht der Rückstand nur aus Quarz, oder ist er nur sehr unscheinbar, dann kann er sogleich mit einem Tropfen Schwefelsäure und wenigen Tropfen Flussäure behandelt werden. Die Säuren werden in dem auf S. 24 in Fig. 2 abgebildeten Luftbade entfernt. Bleibt dann noch ein kleiner Rückstand sichtbar, so tut man gut die Behandlung mit Säuren und das Fortrauchen zu wiederholen, denn es

kann nicht genug betont werden, dass Quarz der Einwirkung von Flusssäure hartnäckiger als viele Silikate widersteht, und dass unter Umständen erst mehrfaches Abbrauchen zum Ziele führt, es sei denn, dass das kristallisierte Mineral vorher bis zu unfehlbar feinstem Pulver zerrieben wurde. Wenn nach fünf Minuten langem Glühen in der vollen Brennerflamme das Gewicht sich nicht mehr ändert, so stellt der Gewichtsverlust die Kieselsäure dar. Hinterbleibt dann noch ein kleiner Rückstand, (von dem mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden kann, er bestehe hauptsächlich aus Tonerde), so wird der später erhaltene Niederschlag von Aluminiumhydroxyd usw. hinzugegeben und im selben Tiegel geglüht. Das Filtrat behandelt man am besten nach 33. **A, a)** S. 229.

Ist der ursprüngliche Rückstand gering und soll seine genaue Zusammensetzung ermittelt werden, so löst man zweckmässig mehrere Gramme Gestein auf und untersucht am besten das gesamte Filtrat auf gelöstes Eisen, Aluminium und Mangan nach 33. **A, a)**, S. 229, verwendet aber nur einen bestimmten Teil des dann erhaltenen Filtrats zur Ermittlung des Calciums und Magnesiums.

Wenn, wie das gelegentlich der Fall sein kann, die vom Rückstand abfiltrierte Lösung durch organische Substanz merklich gefärbt ist, dann muss diese vor der Fällung des Eisens und Aluminiums völlig zerstört werden, weil sonst eins dieser Metalle oder beide unvollständig gefällt werden könnten. Ganz kann man diese störenden Beimengungen nicht immer mit Hilfe der gewöhnlichen Oxydationsmittel entfernen, sondern muss eindampfen und bis zu ihrer Verkohlung erhitzen. Dabei ist es zur Vermeidung von Eisenverlusten durch Verflüchtigung des Chlorids nötig, mit Salpetersäure ein paarmal zur Trockne zu bringen und dann erst vorsichtig mit freier Flamme auf die nötige Temperatur zu erhitzen. Verbietet sich das aus irgend einem Grunde, so ist es am besten zur Ausführung der Hauptanalyse eine frische Gesteinsprobe nach einem der unter **b)** unten aufgeführten Verfahren zu verarbeiten.

b) Der unorganische Rückstand soll nicht getrennt untersucht werden.

Es ist dies der gewöhnliche Fall. Wie oben gesagt, kann der Rückstand bestehen aus Ton oder anderen Silikaten, kohligter Substanz, Pyrit usw., mit oder ohne Quarz. Es gibt zwei Wege den nicht verbrennlichen Anteil des Rückstandes in Lösung zu bringen.

a) Durch starkes Glühen und nachfolgendes Lösen in Salzsäure. Dies Verfahren bewährt sich in allen Fällen am besten,

wo das Verhältnis von unlöslichem zu löslichem Anteil kleiner ist als in den tonigen Kalken, die ohne weiteres zu Portlandcement gebrannt werden können, das heisst, wenn der Kieselsäuregehalt 15 % nicht viel übersteigt und die Oxyde von Eisen, Aluminium und Titan zusammen nicht mehr als 6 % ausmachen. Die strenggültigen Grenzen sind hier noch nicht genau ermittelt, auch ist nicht bekannt, welchen Wert dies Verhältnis in Dolomiten und Dolomitkalksteinen annimmt. Es muss dies den Gegenstand fernerer Untersuchungen bilden.

Es erweist sich nun, dass Kalksteine, deren Gehalt an Kieselsäure, Aluminium usw. die eben angeführten Prozentzahlen nicht überschreitet, durch Glühen in einem guten, eine Hitze von 1100—1200° liefernden Gebläse in Salzsäure völlig löslich gemacht werden können, vorausgesetzt, dass das Pulver zuvor bis zu äusserster Feinheit zerrieben wurde.

Ein Gramm Gesteinspulver wird in bedecktem Platintiegel mit schräg stehender Gebläseflamme erhitzt. Bei Kalksteinen kann das Gebläse sofort, oder nach kurzer Einwirkung der vollen Bunsenflamme angewendet werden, ohne dass Verluste zu befürchten sind. Magnesia reiche Kalksteine, indessen, müssen, wenn das Verfahren auf sie überhaupt angewendet werden darf, mit der grössten Vorsicht erhitzt werden, denn ihre Zersetzungstemperatur liegt weit unterhalb derjenigen der Kalksteine, und oft beginnt schon noch lange bevor sich Rotglut einstellt, das Material mit Heftigkeit herausgeschleudert zu werden.

Das starke Erhitzen unterbricht man gewöhnlich nach zehn bis fünfzehn Minuten. Der Glührückstand hat dann das Aussehen einer gesinterten oder hartgebrannten Masse, die sich grösstenteils leicht vom Tiegel ablösen lässt¹⁾. Sie wird in ein Becherglas oder eine Abdampfschale übergeführt und mit Wasser befeuchtet. Der im Tiegel haften gebliebene Anteil wird mit Salzsäure (1:1) entfernt und zu dem übrigen gegeben. Unter vorsichtigem Erwärmen beschleunigt man die Durchfeuchtung der gröberen Teile durch Zerdrücken mit dem platten Ende eines Glasstabes. Sie gehen innerhalb weniger Minuten grösstenteils in Lösung. Eine gewisse Menge Kieselsäure kann in Flocken ungelöst zurückbleiben, das hat jedoch nichts auf sich. Sind alle körnigen Be-

¹⁾ Während des Glühens entweicht die gesamte Kohlensäure, alles Wasser und die organische Substanz; aller Pyrit wird oxydiert, und sein Schwefel wird vollständig als Calciumsulfat festgehalten. Bei fortgesetztem Erhitzen würde allmählich alles Schwefeltrioxyd aus dem schwefelsauren Kalk entweichen, und später würden die Alkalien fortgehen, die man mit einem kräftigen Gebläse innerhalb einer Stunde oder kürzerer Zeit völlig verflüchtigen kann. Bei geneigt stehendem Gebläse verdichten sich die Alkalien zum Teil an der Unterseite des Deckels und bilden hier einen, mit stark alkalischer Reaktion löslichen Beschlag, der bisweilen mehrere Milligramme wiegt. Bei der oben vorgeschriebenen Erhitzungsdauer scheint ein Verlust an Alkalien nicht stattzufinden.

standteile verschwunden, wird die Lösung, wenn sie sich in einem Becherglase befindet, in eine Schale gespült und zur Trockne eingedampft. Wurde die Auflösung von vornherein in einer Schale vorgenommen, so braucht die Flüssigkeit nur wenige Kubikzentimeter zu betragen, und das Verdampfen nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Es genügt eine viel kleinere Schale, als bei den wirklichen Silikatgesteinen, weil hier nur wenig Lösung vorhanden ist und der Aufschluss ohne Zusatz fester Salze geschah.

β) Durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und darauffolgendes Lösen in Säure. Sind die Silikatbestandteile in solcher Menge vorhanden, dass durch starkes Glühen eine völlig säurelösliche Masse nicht erhalten werden kann, dann wird es nötig, das Pulver mit Soda zu vermischen und so die Silikate in der Gebläseflamme aufzuschliessen. Dies Verfahren kann auf alle Silikat haltigen Kalksteine angewendet werden. Die erforderliche Menge Schmelzmittels ist nur ein Bruchteil der bei einem Silikataufschluss benötigten. Es genügt ein viertel bis ein halb Gramm auf ein Gramm Kalkstein¹⁾, denn der beim Glühen entstehende Kalk ist selbst ein kräftiges Aufschlussmittel, und es ist völlig unnötig, dass dabei die Masse schmelzflüssig wird. Es genügt vielmehr schon, wenn sie sintert. Dieser Schmelzmittelsatz genügt auch für reichlich Magnesia haltige Kalksteine und für Cementsteine, die nur 50% Calciumkarbonat enthalten²⁾.

B. Abscheidung der Kieselsäure.

Für die Abscheidung der Kieselsäure sei das unter β) auf S. 88 Gesagte sorgfältiger Beachtung empfohlen.

Weil hier grosse Mengen von Alkalisalzen und auch von Kieselsäure nicht vorhanden sind, nimmt im Vergleich zu einer regelrechten Silikatanalyse das Eindampfen der in **A, a)** und **b) α)** und **β)** erhaltenen salzsauren Lösung nur geringe Zeit in Anspruch. Ist auf dem Wasserbade die Masse völlig oder fast trocken geworden, dann bringt man die Schale in ein Luftbad, oder (bedeckt) auf ein Platindreieck, das auf einer heissen Platte liegt, und erhitzt, wenn ein Kalkstein vorliegt, eine Stunde lang auf 200°. Handelt es sich aber um einen Magnesia reichen Kalkstein, dann darf man nicht über 120° hinausgehen, weil nach J. P. Gilbert³⁾ sich sonst Kieselsäure und Magnesia wieder vereinigen könnten, so dass, wenn nachher Säure hinzugegeben wird, Kieselsäure wieder mit in Lösung geht.

1) P. W. Shimer in R. K. Meade, The Chemist's Pocket Manual, 162.

2) Persönliche Mitteilung von R. K. Meade.

3) Technology Quart. 3, 61 (1890); Ref. Zeitschr. anal. Chem. 29, 688 (1890).

Bertram Blount¹⁾ behauptet, dass, wenn in dieser Weise auf 200° erhitzt wird, die Kieselsäure durch einmalige Behandlung völlig abgeschieden werden kann. Ich habe das jedoch nicht bestätigt gefunden, obgleich die Mengen, die bei Zusatz von Säure wieder in Lösung gehen, sehr geringe sind und selten mehr als 2 oder 3 Milligramme betragen. Daher sollte man, wenn genaue Werte gewünscht werden, und Kieselsäure in Beträgen von 2–4% und darüber vorhanden ist, das bereits unlöslich Gemachte abfiltrieren und die Lösung von neuem eindampfen. Zu dem Zwecke durchfeuchtet man die trockene Masse mit konzentrierter Salzsäure, überlässt sie wenige Minuten sich selbst, fügt dann soviel Wasser wie vorher Säure hinzu und erwärmt zehn Minuten auf dem Wasserbade. Anstatt konzentrierter Säure kann man auch halbverdünnte verwenden und dann sogleich mit dem Erwärmen beginnen. Die Kieselsäure wird dann auf einem Filter von geeigneter Grösse gesammelt, mit verdünnter Säure gründlich gewaschen und mit Wasser zweimal nachgespült. Das Filtrat dampft man wiederum zur Trockne, zieht den Rückstand wie vorher, jedoch diesmal nur wenige Minuten lang, mit Salzsäure aus und filtriert die Lösung durch ein zweites, kleineres Filter. Beide Filter werden samt Inhalt vorsichtig getrocknet und verascht. Man glüht im Platintiegel, zum Schluss zehn Minuten im Gebläse. Um sie auf ihre Reinheit zu prüfen, dampft man, wie in c) S. 92 angegeben, die gewogene Kieselsäure mit 5 ccm Flussäure und ein bis zwei Tropfen Schwefelsäure ein. Der Rückstand, den man dann nach dem Glühen erhält, ist stets beträchtlich kleiner als derjenige, der sich an dieser Stelle bei Silikatanalysen findet, und es genügt in fast allen Fällen ihn nach Vertreibung der Schwefelsäure ein oder zwei Minuten in der vollen Brennerflamme zu erhitzen. Er ist qualitativ ähnlich dem zusammengesetzt, den man bei Silikaten erhält. Calcium und Magnesium sollten niemals darin sein, und er besteht hauptsächlich aus Tonerde mit etwas Eisenoxyd, Titan- und Phosphorsäure. Er wird aufbewahrt und mit dem später erhaltenen Niederschlag dieser Stoffe vereinigt, die in demselben Tiegel verglüht werden.

33. Aluminium, Gesamteisen, Titan (Kieselsäure, Mangan); Phosphor usw. werden mitausgefällt²⁾.

Die nächsten Abschnitte der Weiterbehandlung gehen weit auseinander, je nach den Mengenverhältnissen von Eisen und Aluminium usw. und je nachdem ob Mangan zugleich mit ihnen, oder, nach der

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Ind. 21, 1217 (1902).

²⁾ Siehe auch 8, S. 95.

Abtrennung von ihnen, gesondert gefällt werden soll. Erfahrene Analytiker werden in ihren Ansichten über die zweckmässigste Methode im einzelnen abweichen, und es ist nicht beabsichtigt, hier bestimmend den Gang vorzuschreiben, dem ein jeder unbedingt folgen müsste; noch sind im Folgenden alle Trennungsmethoden erwähnt, die gute Ergebnisse zu liefern vermögen. Es gibt einige, die zwar Vertrauen erwecken, jedoch weder im Laboratorium der Landesanstalt noch sonstwo ernstlich so weit untersucht sind, dass sie mit Fug und Recht beschrieben werden könnten. Es kann der Fall eintreten, dass ein Verfahren, das bei einer gewissen Elementzusammensetzung sich gut bewährt, wertlos wird, sobald auch nur ein anderer Stoff hinzutritt; oder aber es ist möglich, dass ein störender Einfluss dieses Elements bisher nicht Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

A. Fällung von Aluminium, Eisen usw.

a) Gemeinsame Fällung von Aluminum, Eisen, Mangan, Titan und Phosphor mit Ammoniumsulfid.

Machen diese Elemente in ihrer Gesamtheit nur 2—3 Prozent des Gesteins aus, so gibt man das Filtrat von der Kieselsäure (32. B, S. 227) nachdem es nötigenfalls eingeeengt ist, in einen Kolben von 150 ccm Inhalt und versetzt es mit soviel Salzsäure, dass nachher beim Übersättigen mit Ammoniak genügend viel Chlorammonium entsteht um ein Mitfallen des Magnesiums zu verhindern. Dies letzte ist ein Punkt von sehr grosser Wichtigkeit. Sodann fügt man bis zu stark alkalischer Reaktion karbonatfreies Ammoniak hinzu und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Sodann gibt man soviel Ammoniak hinzu, wie vorher über den Neutralisationspunkt hinaus überschüssig zugesetzt war. Man füllt mit Wasser bis in den Hals des Kolbens hinein auf, verschliesst mit einem Stopfen und lässt 12 bis 24 Stunden absitzen. Darauf filtriert man durch ein kleines Filter (7 cm) und wäscht mit ein wenig Ammoniumsulfid und -nitrat enthaltendem Wasser. Bei dem einen oder dem anderen der Bestandteile des Niederschlages ist die Fällung keine vollständige, indessen pflegen die aus dem Filtrat noch wiederzugewinnenden Mengen sehr klein zu sein. (Über die Weiterbehandlung des Filtrats siehe 36. S. 235.)

Nach dem Waschen mit Ammonnitrat wird das Filter samt Inhalt vorsichtig verascht und in dem Tiegel, der den nach der Verflüchtigung der Kieselsäure hinterbliebenen Rückstand enthält, geglüht. Dabei lässt man der Luft völlig freien Zutritt. Wendet man dann noch höchstens fünf Minuten lang die schräg gerichtete Gebläseflamme an, so ergibt

die Wägung schliesslich das Gesamtgewicht von Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , TiO_2 und P_2O_5 . (Über ihre Trennung siehe **C**, S. 231.)

Das Verfahren ist nicht anwendbar auf solche Kalksteine, die im Verhältnis zum vorhandenen Phosphor zu wenig Aluminium enthalten, so dass auch phosphorsaures Calcium hier mitgefällt wird. In solchen Fällen könnte man die unter **b**) oder **c**) beschriebenen Verfahren benutzen, wenn Aluminium und Eisen zusammen ausreichen den Phosphor niederzuschlagen, im allgemeinen aber wird es notwendig sein, eine gewogene Menge reinen Eisens im dreiwertigen Zustande hinzuzufügen, dann mit Ammoniak oder essigsauerm Salz zu fällen und vom erhaltenen Eisenwert das vorher zugesetzte abzuziehen.

b) Fällung von Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor mit Ammoniak.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird unter Zusatz weniger Tropfen Bromwasser oder ein bis zwei Tropfen starker Salpetersäure in einem Becherglas aus widerstandsfähigem Glase gekocht, bis die letzten Spuren des Broms oder Chlors vertrieben sind. Dann fügt man, wenn nötig, noch soviel Salzsäure hinzu, dass, wenn man nun ammoniakalisch macht, genügend viel Chlorammonium vorhanden ist um ein Mitfallen des Magnesiums zu verhüten. Man versetzt die, wenn angängig in einem Plattingefäss siedende, 100—200 ccm betragende Lösung mit Ammoniak in geringem Überschuss und setzt das Kochen zwei oder drei Minuten lang fort. Man bedeckt die Schale, lässt den Niederschlag absitzen und filtriert ihn rasch. Er wird mit heissem Wasser ein paarmal gewaschen und trocken gesogen. Sodann wird er in heisser, mässig starker Salzsäure gelöst. Die entstehende Flüssigkeit kocht man zur Vertreibung jeglichen durch etwa mitgefälltes Mangandioxyd beim Lösen entstandenen Chlors und wiederholt wie oben beschrieben die Fällung zwei- oder dreimal, je nach der Menge des im Gestein vorhandenen Mangans. Handelt es sich um grosse Hydroxydmengen, dann fügt man vor der letzten Fällung zerkochtes Filterpapier hinzu. Der endgültige Niederschlag wird mit Wasser, dem etwas Ammoniumnitrat zugesetzt ist, ausgewaschen. Über die Behandlung des Filtrats siehe **B**. unten.

Der Niederschlag wird feucht in demselben Tiegel verglüht, der den Rückstand aus der Kieselsäureverflüchtigung enthält. Dieser, die nun dazugegebene Hauptmenge, und endlich die Spuren, die man später noch (siehe unten **B**.) wiedergewinnt, stellen dann zusammen alles Eisen als Fe_2O_3 , ferner alles Al_2O_3 , TiO_2 und P_2O_5 dar. Die Trennung der geglühten Oxyde s. **C**, S. 231.

c) Fällung von Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor mit Hilfe des Acetatverfahrens.

Diese Trennungsmethode kommt in der Analyse von Kalkgesteinen weniger zur Anwendung als bei Silikatanalysen, weil hier diejenigen Elemente, die durch Acetat gefällt werden, in verhältnismässig kleineren Beträgen vorliegen und daher durch Ammoniak von beträchtlichen Mengen Mangan leichter abgetrennt werden können. Die Ausführung des Acetatverfahrens findet sich in **A, b), β** S. 97 beschrieben. Es ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass bei Kalksteinen kleinere Eisen- und Manganmengen in Betracht kommen als bei Silikatgesteinen.

B. Behandlung des Filtrats von Aluminium usw.

Die vereinigten Filtrate, die nach **A, b)** (oder auch **c)**), oben, erhalten wurden, und die neben dem gesamten Calcium und Magnesium das Mangan und gewöhnlich Spuren von Aluminium und auch Eisen enthalten, werden in einer Platinschale unter gelegentlichen Zusätzen von einigen Tropfen Ammoniak auf eine geringe Flüssigkeitsmenge eingeengt. Entsteht ein Niederschlag, so wird er abfiltriert. Man wäscht ihn ein wenig, löst ihn wieder in Salzsäure (unter Zusatz von ein oder zwei Tropfen schwefliger Säure, wenn seine Farbe darauf hindeutet, dass Mangan darin ist) und fällt ihn in einem Becherglas aus siedender Lösung mit Ammoniak zurück. Nötigenfalls wird die Fällung wiederholt, es ist das aber selten erforderlich. Die doppelte Fällung indessen, ist zur Entfernung einer kleinen Menge Calciumkarbonat, das sich während des Eindampfens im ammoniakalischen Filtrat ausgeschieden haben kann, notwendig. Das auf diese Weise erhaltene Aluminium und unter Umständen auch die geringen Spuren Eisen werden mit der Hauptmenge vereinigt. (**A, b), c)**, oben.) Die Weiterbehandlung des Filtrats ist in 34, S. 233 angegeben.

C. Lösung und Trennung der in A. und B. erhaltenen Oxyde.

Die Behandlung ist die nämliche, gleich, ob zur Fällung von Aluminium und Eisen die Verfahren **a), b)**, oder **c)** in **A**, oben befolgt wurden. Je nach der Menge der geglühten Oxyde werden diese in bedecktem Tiegel über kleiner Flamme mit einem bis mehreren Grammen Kalium- oder besser Natriumpyrosulfat¹⁾ geschmolzen. Benutzt man das Pyrosulfat anstatt des sauren Sulfats, so verkürzt sich die Dauer der Schmelze bedeutend, besonders, wenn, wie nach der Fällung in Gegenwart von zerkochem Filterpapier, die Oxyde sich in fein verteiltem Zustande befinden.

¹⁾ Seine Herstellung s. S. 32.

Sobald vollständige Zersetzung erreicht ist, löst man die erkaltete Schmelze in verdünnter heisser Schwefelsäure, führt die Lösung in eine geräumige Platinschale über und verdampft soweit als möglich auf dem Wasserbade. Sodann gibt man vorsichtig konzentrierte Säure hinzu, setzt in einem Luft- oder Sandbade, oder aber mit freier Flamme, so vorsichtig, dass kein Spritzen erfolgt, das Eindampfen fort, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen soll dann die Masse breiig, nicht aber fest und trocken sein. Sie wird unter Erwärmen in nicht zu viel Wasser gelöst und 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade digeriert. Gewöhnlich pflegen dann geringe Kieselsäureflocken auf dem Boden der Schale zu erscheinen. Gleichgültig ob sie sichtbar sind oder nicht, filtriert man durch ein Filter von 7 cm Durchmesser und wäscht mit heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit salzfrei ist.

a) Kieselsäure. (Barium.)

Man verascht das Filter mit der Kieselsäure, glüht und wägt. Den Glührückstand behandelt man mit einem Tropfen Schwefelsäure und wenigen Tropfen Flussäure und wägt den Tiegel von neuem. Der Gewichtsverlust ist Kieselsäure, die bis hierher der Abscheidung entgangen war, und ihr Gewicht wird zu der bereits gefundenen hinzugerechnet.

Ist der endgültige Rückstand nach Vertreibung dieser Kieselsäure rötlich gefärbt, so wird mit etwas Pyrosulfat aufgeschlossen. Die Lösung gibt man, wenn sie klar ist, zu dem Filtrat, das die Hauptmenge des Eisens enthält. Zeigt sie eine Trübung, so kann diese von einer Spur Bariumsulfat herrühren, das natürlich abfiltriert und vom Gesamtgewicht des Aluminiums und der anderen Oxyde abgezogen werden muss.

b) Eisen.

In seiner Lösung wird das Eisen nach vorangegangener Reduktion durch Schwefelwasserstoff in genau der unter 8. **B, a)** S. 106 im einzelnen beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Menge des vorhandenen Vanadins ist, soweit bekannt, stets so klein, dass es nicht nötig ist, das in 8. **B, b)** S. 109 angegebene Verfahren zur Anwendung zu bringen.

c) Titan.

Nach der titrimetrischen Bestimmung des Eisens wird die Lösung genau so, wie unter 8. **B a), γ)** S. 109 beschrieben ist, behandelt und der Titangehalt kolorimetrisch ermittelt. (S. 132.)

d) Aluminium.

Den Wert des Aluminiums findet man dadurch, dass man von der Gesamtmenge der Oxyde die nach den obenstehenden Angaben ermittelten Einzelgewichte des Eisens, der Titan- und der Phosphorsäure, die in einer besonderen Probe (S. 236) bestimmt wird, und des Maganoxyduloxys, wenn dies absichtlich zugleich mit dem Eisen und Aluminium nach **A, a)** S. 229 niedergeschlagen wurde, in Abzug bringt. (Über die Bewertung dieses indirekten Bestimmungsverfahrens für Aluminium im Vergleich zu den direkten s. 8. **A, a)** S. 95 und **C. S. 111.**)

34. Mangan.**A. In den Filtraten von 33. B. (S. 231.)**

Die das Calcium, Magnesium und Mangan enthaltenden Filtrate werden in einem Kolben von etwa 150 ccm Inhalt gesammelt, mit 2 ccm Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Darauf gibt man noch einmal 2 ccm Ammoniak hinzu. Der verschlossene Kolben wird 12 bis 24 Stunden sich selbst überlassen, der (durch ein wenig Platin, Eisen oder ein anderes Schwermetallsulfid möglicherweise dunkelgefärbte¹⁾) Niederschlag auf einem Filter von 7 cm Durchmesser gesammelt und mit einer verdünnten Chlorammonlösung, die etwas Schwefelammonium²⁾ enthält, ausgewaschen. Über die Weiterbehandlung des Filtrats s. 35. S. 234.

Wird das Mangan nicht in einer besonderen Probe des Gesteins bestimmt, dann reinigt man den Kolben von möglicherweise anhaftenden Sulfidteilchen mit halbverdünnter Salzsäure, die mit dem fünf-fachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser versetzt ist. Diese Lösung gibt man dann durch das Filter um das Mangansulfid aufzulösen. Soll das Mangan gewichtsanalytisch bestimmt werden, so verfährt man mit dem Filtrat genau nach 9. **B, b)** S. 116. Mit Rücksicht auf die ausserordentlich grossen Fehler, mit denen dieses Verfahren behaftet ist, wenn es sich um kleine Mengen handelt, (s. 9. **A.** S. 114)

¹⁾ Mehr als eine zu vernachlässigende Spur Eisen sollte an dieser Stelle nicht auftreten. Wenn indessen die organische Substanz des Kalksteins säurelöslich ist, und das Verfahren direkter Auflösung angewendet wurde, dann kann es sehr leicht geschehen, dass ein gewisser Teil des Eisens (auch des Aluminiums), der Fällung mit Ammoniak entgeht. Das nicht mit niedergeschlagene erscheint dann an dieser Stelle. Es ist daher in solchen Fällen unbedingtes Erfordernis vor dem Lösen die Probe zu glühen.

²⁾ Die Waschflüssigkeit stellt man am besten so her, dass man mit Ammoniak ein wenig Salzsäure in einem kleinen Becherglase erheblich überneutralisiert, dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und wenige Augenblicke hindurchleitet und, wenn nötig, verdünnt.

ist es weit sicherer die salzsaure Lösung mit Salpeter- oder Schwefelsäure bis zur Vertreibung der letzten Spur Chlor einzudampfen und dann das kolorimetrische Verfahren anzuwenden. (9. C, b), S. 118.)

Wenn das Mangan in einer Probe für sich ermittelt wird, so verwirft man den Sulfidniederschlag; und zwar lohnt sich seine Abtrennung an dieser Stelle vielleicht nicht, (s. 36. S. 235) wenn bekannt ist, dass nur wenige Hundertstel Prozent vorhanden sind.

B. Gesonderte Bestimmung des Mangans.

Kleine Mengen Mangan ermittelt man immer am besten kolorimetrisch, und zwar am genauesten in einer besonderen Probe. Das Pulver löst man, wenn es ohne Rückstand von Säure zersetzt wird, in verdünnter chlorfreier Salpetersäure, filtriert die Lösung nötigenfalls und behandelt sie im ganzen oder zu einem gemessenen Teil nach 9. C, b) auf S. 118. Ist das Gestein nicht völlig von Säure zersetzlich, oder zeigt sich die Lösung durch organische Substanz gefärbt, dann ist es am besten, das Pulver mit der Hälfte seines Gewichts an Natriumkarbonat (das selbst manganfrei sein muss) in einem kräftigen Gebläse zu erhitzen, die abgekühlte Masse mit Salpetersäure zu erwärmen bis der etwa bleibende Rückstand völlig farblos geworden ist, in einen Kolben von geeigneter Grösse zu filtrieren und das Mangan nach 9. C, b) S. 118 zu bestimmen.

35. Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, seltene Erden, Chrom, Vanadin und Molybdän.

Es verlohnt sich in der Regel nicht in der zur Hauptanalyse verwendeten Probe eins dieser Elemente aufzusuchen. Es sind dazu vielmehr 50—100 g Gesteinspulver nötig. Man löst in Salzsäure und filtriert vom Rückstand ab. Ist die Analyse dieses Rückstandes wünschenswert, so wird sie am besten nach dem Aufschliessen mit Soda und Auslaugen mit Wasser gesondert ausgeführt. Vanadin und Molybdän befinden sich dann im Auszug, die anderen Metalle im Rückstand. Die ersten beiden können nach 18. S. 152 und die letzten mit Hilfe der üblichen Verfahren bestimmt werden.

Die salzsaure Lösung, welche die oben genannten Elemente der Hauptsache nach oder ganz enthält, wird wohl am vorteilhaftesten der unter 33. A, a) S. 229 beschriebenen Weiterbehandlung unterworfen, und die hier in den Umrissen gegebene Darstellung der Arbeitsweise möge die Übersicht erleichtern.

Man löst den Schwefelammoniumniederschlag auf, schlägt mit Schwefelwasserstoff das Kupfer und unter Umständen etwas Molybdän nieder, oxydiert das Filtrat, verdampft zur Trockne und kocht den Rückstand mit Oxalsäurelösung. Die seltenen Erden fallen, möglicherweise mit Kieselsäure verunreinigt, aus und werden mit verdünnter Oxalsäure gewaschen, geglüht, mit Schwefelsäure und Flussäure behandelt, wiedergelöst, in neutraler oder nahezu neutraler Lösung mit Oxalsäure von neuem gefällt, geglüht und gewogen. Sie können dann nach Verfahren, die sich in Sonderdarstellungen über die seltenen Erden finden, weiter untersucht werden. Die Filtrate befreit man durch Eindampfen und gelindes Glühen von der Oxalsäure, löst den Rückstand auf und prüft auf Nickel, Kobalt, Zink, Chrom, Vanadin und Molybdän nach geeigneten Methoden. Man muss daran denken, dass das Filtrat des ursprünglichen Schwefelammoniumniederschlages Vanadin, Molybdän und auch Kupfer enthalten kann, die durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wiedergewonnen werden können.

Vanadin kann man gewöhnlich mit hinreichender Genauigkeit in fünf Gramm Kalksteinpulver finden, wenn man mit Soda aufschliesst und weiter nach 18. C, S. 154 verfährt.

36. Calcium, Strontium, Barium, Magnesium (Mangan).

Das in 33. A, a) S. 229 oder 34. A, S. 233 erhaltene Filtrat wird in der Hauptsache wie bei Silikatanalysen behandelt (S. 120—132).

Bei Dolomitkalksteinen und bei Dolomiten pflegt es meist unmöglich zu sein, für die kleine, in das Magnesiumpyrophosphat hineingehende Menge Calcium nach der zweiten in C, b) S. 130 angegebenen Methode eine Korrektur zu ermitteln. Es empfiehlt sich das erste der dort beschriebenen Verfahren anzuwenden.

Die genaue Bestimmung des Bariums ist in einem Kalkgestein schwieriger als in Silikaten. Es ist vielleicht das beste es, wenn es vorhanden ist, aus den Filtraten des Calciumoxalats wiederzugewinnen. Nachdem man sie eingedampft und von den Ammonsalzen befreit hat, nimmt man den Rückstand mit möglichst wenig Salzsäure auf, fügt ohne zu filtrieren wenige Tropfen Schwefelsäure hinzu und lässt einige Stunden stehen. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wird zur Entfernung der Kieselsäure mit einem Tropfen Schwefelsäure und wenigen Tropfen Flussäure eingedampft. Den endgültigen Rückstand löst man in ein wenig heisser konzentrierter Schwefelsäure, giesst die entstehende Lösung in wenige Kubikzentimeter kalten Wassers und spült den Tiegel sorgfältig mit kaltem Wasser aus unter

Zuhilfenahme einer Federfahne oder eines Wischers. Erscheint nun ein Niederschlag, so besteht er aus Bariumsulfat, das abfiltriert und in der üblichen Weise zur Wägung gebracht wird.

Will man in der Bestimmung des Magnesiums den äussersten Grad der Genauigkeit erreichen, so tut man wohl am besten, die Filtrate vom Calciumoxalat zur Trockne zu dampfen, die Ammoniumsalze durch Glühen zu verjagen, nach Zusatz von Salzsäure und erneutem Eindampfen mit so wenig Säure als möglich aufzunehmen und durch ein möglichst kleines Filter zu filtrieren. Dies wird für später aufgehoben. Zu dem möglichst wenig Flüssigkeit betragenden Filtrat gibt man wenige Tropfen Schwefelsäure. Wenn nach dem Verlaufe einiger Stunden sich etwas Bariumsulfat abgeschieden hat, so wird es abfiltriert und im Platintiegel zusammen mit dem vorhergehenden Filter und seinem Inhalt verbrannt. Die geglühte Masse behandelt man wie im vorigen Absatz beschrieben ist.

Das Filtrat wird mit genügend viel Salzsäure versetzt, so, dass, wenn ammoniakalisch gemacht wird, Magnesium nicht mitausfällt. Man gibt in geringem Überschuss Ammoniak hinzu und kocht einige Minuten in einer Platinschale. Sehr leicht erscheint dann ein schwacher Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Man löst ihn wieder und fällt ihn von neuem. Im Filtrat bringt man das Magnesium in der an anderer Stelle (S. 127) beschriebenen Weise zur Abscheidung und bestimmt im Niederschlag auch etwa vorhandenes Mangan wie dort angegeben (S. 131).

37. Phosphor.

Man löst das Gestein in verdünnter Salpetersäure, filtriert die Lösung, schliesst den Rückstand mit ein wenig Soda auf und gibt die Salpetersäurelösung der Schmelze zur Hauptlösung.

Oder aber man kann, wenn ein ziemlich stark tonhaltiges Gestein vorliegt, das Pulver mit der Hälfte seines Gewichts an Soda in einem kräftigen Gebläse aufschliessen. Die salpetersaure Lösung der Schmelze wird zur Trockne verdampft. Dadurch wird die Hauptmenge der Kieselsäure unlöslich. Man filtriert, wäscht, glüht und verdampft mit Flussäure und Salpetersäure. Zur Vertreibung des Fluors raucht man noch ein- bis zweimal mit Salpetersäure allein ab, löst den Rückstand schliesslich in Salpetersäure und gibt die Lösung zur vorigen.

Zu der auf eine dieser Weisen erhaltenen Lösung fügt man Ammoniummolybdat und behandelt den Niederschlag nach einer der bewährten Methoden.

38. Ferroeisen.

In Kalksteinen macht die Gegenwart kohligter Bestandteile eine genaue, ja sogar eine auch nur angenäherte Bestimmung des Ferroeisens oft unmöglich. Trotzdem können zuweilen auch bei Vorhandensein solcher Stoffe annehmbare Werte erhalten werden, wenn ihre Menge nicht gross ist und wenn beim Auflösen des Gesteins in Säure keine gefärbte Lösung entsteht. Aber auch dann ist nur das lösliche Eisen, das hauptsächlich, wenn nicht ganz, als Karbonat vorhanden ist, bestimmbar. Gelegentlich zeigen Kalksteine Häutchen von Mangansuperoxyd, und dieses stört ebenfalls die Bestimmung.

A. In Abwesenheit von kohligter Substanz.

a) Ferroeisen des in Schwefelsäure löslichen Teils.

Ein bis zwei Gramm des Pulvers werden in einem Kolben von 200 bis 250 ccm Inhalt mit wenig Wasser gekocht, bis alle Luft vertrieben ist. Bei fortgesetztem Kochen wird von Zeit zu Zeit, jedesmal wenig, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis das Aufbrausen aufhört und dann noch ein Überschuss zugegeben. Calciumsulfat schlägt sich nieder, während das Eisen in Lösung bleibt. Sodann wird die Flamme entfernt und der Kolben durch einen Stopfen verschlossen, durch den ein kleiner Tropftrichter hindurchführt. Nach dem Abkühlen gibt man kaltes Wasser in den Tropftrichter, öffnet dessen Hahn vorsichtig und lässt unter Nachfüllen des Trichters soviel Wasser in den Kolben hineinsaugen, dass die Lösung 100 oder 150 ccm beträgt. Indessen wird ein so ängstliches Fernhalten der Luft in den meisten Fällen kaum nötig sein, denn in Gegenwart von Schwefelsäure oxydiert sich Ferroeisen ausserordentlich langsam. Gewöhnlich ist es völlig ausreichend, nach dem Abkühlen durch Öffnen des Hahns den Druck innen und aussen auszugleichen, den Stopfen zu entfernen und kaltes Wasser hinzuzusetzen. Sodann bringt man den Kolben unter eine gebrauchsfertige Bürette mit verdünnter Permanganatlösung und titriert das Eisen ohne Verzug. Ein ohne Wärmezufuhr lösliches Karbonat behandelt man am besten mit kalter Säure in einer Kohlendioxidatmosphäre, dabei ist die Gefahr geringer, dass Silikate angegriffen werden, falls diese anwesend sind. In dem Falle, dass zur Titration dem Kaliumbichromatverfahren der Vorzug gegeben wird, kann in Abwesenheit von Mangansuperoxyd Salzsäure an Stelle von Schwefelsäure verwendet werden. Dann tritt natürlich die Bildung eines unlöslichen Calciumsalzes nicht ein, und es vereinfacht sich dadurch die spätere Bestimmung des Ferroeisens in einem etwa bleibenden säure-

unlöslichen Gesteinsanteil. Das so ermittelte Ferroeisen ist der Hauptsache nach, wenn nicht ausschliesslich, das als Karbonat gebundene.

b) Ferroeisen im unlöslichen Rückstand.

Man filtriert die titrierte Lösung durch ein mässig grosses gehärtetes Filter und wäscht den unlöslichen Anteil mit Wasser. Vom Filter spült man den Rückstand in einen geräumigen Platintiegel, verdampft das Wasser zum grössten Teil und ermittelt den Ferroeisengehalt des Rückstandes wie in 19. **D, d** S. 177 beschrieben.

Das in **a**) und **b**) gefundene Ferroeisen ergibt zusammen, auf Ferrieisen umgerechnet und vom Gesamtferrieisen abgezogen den Gehalt des Gesteins an Ferrioxyd. Den Ferrieisengehalt im einzelnen, im säurelöslichen und im unlöslichen Teil, kann man auf ähnliche Weise berechnen, wenn beide Anteile für sich analysiert sind.

c) Gesamtferroeisen.

Wenn gesonderte Bestimmungen nicht verlangt sind, gibt man in einem geräumigen Platintiegel Wasser auf das Gesteinspulver und versetzt bis kein Aufbrausen mehr wahrgenommen wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure. Sodann nimmt man unter Zusatz von 5 ccm Flussäure mit Hilfe einer der unter 19. **D, d** S. 177 beschriebenen Anordnungen den Aufschluss in einer Kohlendioxydatmosphäre vor und titriert wie dort angegeben ist.

B. In Gegenwart kohligter Bestandteile.

In einem Kolben versetzt man unter dem Schutze von Kohlendioxydgas die Probe mit verdünnter Schwefelsäure. Bei Kalksteinen ist, wenn lebhaft umgeschüttelt wird, äussere Wärmezufuhr nicht notwendig, jedoch bei Dolomiten muss erwärmt werden. Dann filtriert man die Lösung rasch (wenn viel Eisen vorhanden ist, in einer Kohlendioxydatmosphäre), wäscht Rückstand und Filter ein paarmal und titriert das Filtrat sofort mit Kaliumpermanganat. Ist die Lösung durch organische Substanz gefärbt, dann kann das Ergebnis fehlerhaft sein.

In Abwesenheit von Mangansuperoxyd darf, wie in **A, a**) S. 237, Salzsäure zum Lösen und Dichromat zur Titration verwendet werden. In beiden Fällen ist es wichtig, die Säure nicht länger als notwendig einwirken zu lassen und rasch zu filtrieren. Eine Bestimmung des Ferroeisens im unlöslichen Rückstand auszuführen verlohnt sich wegen der beigemengten organischen Stoffe gewöhnlich nicht.

39. Alkalien.

Die Alkalien der Karbonatgesteine sind natürlich Bestandteile der Silikatbeimengungen. Da diese gewöhnlich in der Minderheit sind, so empfiehlt es sich, nicht weniger als ein Gramm des Pulvers in Arbeit zu nehmen, und es ist ratsam dem Verfahren von J. Lawrence Smith in fast allen seinen Einzelheiten zu folgen (S. 182). Weil schon von vornherein eine grosse Menge Calciumkarbonat im Gestein vorhanden ist, möchte es zwecklos scheinen beim Aufschluss noch ausserdem gefällten kohlensuren Kalk zu verwenden. Dass dies indessen nicht der Fall ist, geht, wie es scheint, aus Versuchen hervor, die mit und ohne Zusatz von Calciumkarbonat ausgeführt wurden. Im ersten Falle wurde etwas mehr Alkali gefunden; es rührt das vermutlich daher, dass das künstliche, fein verteilte, Karbonat besser mit dem Chlorammonium reagiert als das kristallisierte natürliche Karbonat. Die Hälfte der gewöhnlich angewandten Menge gefällten Karbonats genügt.

40. Kohlendioxyd, Kohlenstoff (Wasser).

A. Bestimmung des Kohlendioxyds.

Die Bestimmung wird genau nach den unter 21. B. S. 190 gegebenen Vorschriften ausgeführt. Bei einer Höhe von etwa 10 cm und einer Weite von 1.2 cm müssten die Absorptionsröhren nach jeder zweiten Analyse neu gefüllt werden. Daher werden mit Kalilauge beschickte Röhren nach Liebig oder Geissler von einigen Analytikern vorgezogen.

B. Bestimmung des Kohlenstoffs aus kohligter Substanz.

Die Natur der kohligen Substanz in Kalksteinen ist, soweit mir bekannt, noch nicht zum Gegenstand eingehender Untersuchung gemacht worden. Man scheint indessen mit Grund annehmen zu können, sie stehe der Kohle näher als den undefinierten Humusstoffen. Obwohl zuweilen beim Lösen des Gesteins in verdünnter Säure der Geruch des entweichenden Gases das Vorhandensein flüchtiger organischer Bestandteile anzeigt, so kann doch die Menge des auf diese Weise sich verflüchtigenden Anteils niemals mehr als einen kleinen Bruchteil der Gesamtmenge ausmachen. Kocht man das Gesteinspulver mit Säure, so kann hin und wieder das Filtrat etwas gefärbt sein. Es geht indessen wahrscheinlich nur wenig oder gar keine organische Substanz in Lösung, wenn man darauf achtet, zum Lösen verdünnte

Säure zu verwenden und sogleich zu filtrieren, wenn eine Einwirkung der Säure auf die Karbonate nicht mehr wahrnehmbar ist. Es kann daher in allen solchen Fällen das folgende Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung verwendet werden, vorausgesetzt, dass Sulfide praktisch abwesend sind.

Man behandelt ein bis zehn Gramm des Gesteinspulvers mit verdünnter Salzsäure bis man völliger Zersetzung der Karbonate sicher sein kann. Man filtriert über einen Asbestpfropf, der sich in der Verengung eines Stücks Verbrennungsrohr befindet, wäscht gründlich mit Wasser, trocknet und verbrennt in einem Luft- oder Sauerstoffstrom die organische Substanz. Das entweichende Wasser fängt man in einem Chlorcalciumrohr und das Kohlendioxyd in Natronkalk auf. Die Verbrennung nimmt in der Regel nur wenige Minuten in Anspruch.

Sind in dem Gestein keine wasserhaltigen Mineralien, liefert auch der Asbest beim Glühen kein Wasser und ist der Rückstand zusammen mit dem Filterpfropf völlig trocken, dann darf man aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs den Wasserstoffgehalt der organischen Stoffe berechnen. Jedoch pflegen diese Bedingungen selten erfüllt zu sein, so dass nur die Kohlenstoffbestimmung verwertet werden kann. In Wirklichkeit ist in den meisten Fällen der Versuch die organische Substanz als solche zu bestimmen, sei es direkt oder durch Rechnung, völlig nutzlos, und man muss sich notgedrungen mit der Kenntnis ihres Kohlenstoffgehalts begnügen.

C. Gleichzeitige Bestimmung des Wassers, des Karbonat- und des organischen Kohlenstoffs.

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Wassers und des Karbonatkohlenstoffs oder dieser beiden zusammen mit dem organisch gebundenen Kohlenstoff eignet sich zuweilen, auch in Gegenwart von Sulfiden oder löslicher organischer Substanz das folgende Verfahren.

Man glüht im Luftstrom ein Gramm des Pulvers in einem Rohr aus sehr hartem Glase oder dem Gooch'schen Tiegel mit Aufsatz (s. Fig. 15 S. 71) und fängt das Wasser und die Kohlensäure wie in B. auf. Der Sulfidschwefel bleibt dabei als Calciumsulfat zurück. Für die erfolgreiche Durchführung des Versuchs ist es notwendig, dass die Temperatur hoch genug ist, alles Kohlendioxyd aus den Karbonaten zu vertreiben und andererseits nicht so hoch kommt, das Calciumsulfat zu zersetzen. Das gefundene Wasser setzt sich aus dem in den Mineralien des Gesteins enthaltenen und dem durch Verbrennung des Wasserstoffs aus der organischen Substanz entstandenen zusammen.

Nach gesonderter Bestimmung des als Karbonat vorhandenen Kohlendioxyds (vergl. A. S. 239) lässt sich dann der Wert für den Kohlenstoff der organischen Substanz durch Rechnung ermitteln.

Nach G. T. Morgan¹⁾ kann man in ein und derselben Probe den Kohlenstoff beider Bindungsformen nacheinander bestimmen, wenn man zuerst die Kohlensäure wie in A., nur mit Orthophosphorsäure an Stelle von Salzsäure, ermittelt und darauf, nachdem die Absorptionsröhren wieder gewogen und vorgelegt sind, Chromsäure hinzufügt und zur Oxydation der organischen Stoffe von neuem kocht.

41. Chlor.

Man löst in chlorfreier verdünnter Salpetersäure mehrere Gramme des Gesteins kalt, oder aber unter Anwendung der eben nur nötigen Wärme, filtriert die Lösung, gibt Silbernitrat hinzu, filtriert den Niederschlag ab und behandelt ihn wie üblich (s. 22. A., B. und C. S. 194).

Ist das Vorhandensein chlorhaltiger Silikate wahrscheinlich, so schliesst man das Gestein mit höchstens dem gleichen Gewicht chlorfreien Natriumkarbonats im Platintiegel auf. Man wendet Brenner- oder mässige Gebläsehitze an und vermeidet unnötig langes Erhitzen. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen und mit kalter verdünnter Salpetersäure angesäuert, oder man kann die Masse sofort mit Säure behandeln und die Lösung abfiltrieren. Die Weiterbehandlung ist die gleiche wie oben.

42. Fluor.

Mit unseren gegenwärtigen Verfahren ist ebenso wie in Silikatgesteinen auch in den Karbonatgesteinen eine genaue Bestimmung des Fluors schwierig, wenn nicht überhaupt unmöglich, und wenig oder gar nichts ist bisher in dieser Richtung zur Besserung der Sachlage geschehen.

Weil Kalk in so ausserordentlichem Maasse überwiegt, scheint es einigermaassen zweifelhaft, ob das Verfahren, die Substanz mit Kalium-Natrium-Karbonat und Kieselsäure zu schmelzen brauchbar ist. Vermutlich würde die folgende Behandlungsweise die besten Ergebnisse liefern.

Man löst, wenn irgend möglich, ohne zu kochen, das Pulver in verdünnter Essigsäure und filtriert. Die Lösung versetzt man mit einem

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 1001 (1904).

geringen Überschuss wässrigen Natriumkarbonats, kocht und behandelt den Niederschlag von Calciumkarbonat und möglicherweise -fluorid wie auf S. 199 beschrieben. Auf diese Weise kann man die Hauptmenge des in Essigsäure gelösten Fluors ermitteln. Den in Essigsäure unlöslichen silikathaltigen Rückstand schliesst man mit Kalium-Natrium-Karbonat auf und behandelt ihn weiter nach 23. **B, a)** S. 197.

43. Schwefel.

A. Ermittlung seiner Bindungsform. Bestimmung des Sulfatschwefels.

In sehr vielen, vielleicht in den meisten Karbonatgesteinen ist der vorhandene Schwefel, wenn nicht ganz, so doch hauptsächlich als Sulfid gebunden, und zwar gewöhnlich als Pyrit. Seine Bindungsform ist leicht zu ermitteln. Die Schwärzung von feuchtem Bleiacetatpapier, das man der Öffnung des Reagensrohres nahebringt, in dem eine Probe des Gesteins mit verdünnter Salzsäure gekocht wird, zeigt die Gegenwart eines löslichen Sulfids an. Es wird aber selten mehr als eine unwesentliche Spur gefunden werden. Wenn das Filtrat, nachdem es mit Ammoniak nahezu neutralisiert ist, mit Chlorbarium eine Fällung ergibt, dann ist Sulfat anwesend.

Beträgt die nach **B.**, unten, ermittelte Menge des Gesamtschwefels mehr als der Sulfatschwefel und derjenige der löslichen Sulfide zusammen, so kann der Unterschied unbedenklich auf Zweifachschwefel-eisen berechnet werden.

Ist neben viel als Sulfat gebundenem Schwefel viel sulfidischer vorhanden, so wäre es am besten, jenen in einer Kohlendioxidatmosphäre zu extrahieren, gewöhnlich jedoch ist diese Vorsicht ganz überflüssig.

B. Bestimmung des Gesamtschwefels.

a) Die Sulfide werden in Sulfate verwandelt.

a) Durch einfaches Glühen. Für Gesteine, die nicht viel Sulfide enthalten, hat sich, selbst bei Anwesenheit von 1% organischer Substanz, mein Glühverfahren ganz vortrefflich bewährt, dessen Anwendungsbereich allerdings noch nicht sicher abgegrenzt ist. Man verfährt dabei in folgender Weise:

Der ein bis zwei Gramm des Gesteinspulvers enthaltende Platintiegel wird in der durchlocherten Scheibe (Fig. 3. S. 25) fünfzehn Minuten lang Brennerhitze oder zehn Minuten lang der schräg gerichteten

Flamme eines mässig starken Gebläses ausgesetzt. Soweit die Erfahrung reicht, ist es durchaus nicht nötig, langsam anzuheizen. Aller Sulfidschwefel wird zu Sulfat oxydiert, das vom Kalk als schwefelsaures Calcium zurückgehalten wird. Es tritt nicht der geringste Verlust durch Verflüchtigung ein, die gesamte organische Substanz verschwindet, und die Silikate werden, wenn sie nicht im Überschuss vorhanden sind, säurelöslich gemacht. (Vergl. 32. A. b, *a*, S. 225).

β) Durch Aufschliessen mit Soda. Man mischt ein bis zwei Gramm der Pulvers in einem Platintiegel mit der Hälfte des Gewichts an Schwefel freier Soda und erhitzt in der Lochscheibe wie in *a*). Selbst bei Anwesenheit von ziemlich viel organischer Substanz ist ein Zusatz von Salpeter kaum notwendig. Da die Menge des Aufschlussmittels so gering bemessen ist, dass sie nur ein Zusammensintern des erhitzten Gemisches hervorruft, so bewirkt die nach dem Entweichen der Hauptmenge des Kohlendioxyds in die poröse Masse eindringende Luft eine schnelle und leichte Oxydation.

Trotzdem kann es bei sehr unreinen Kalksteinen zu Zeiten notwendig werden, die Menge des Schmelzmittels zu erhöhen und mit etwas Salpeter nachzuhelfen.

b) Weiterbehandlung nach dem Glühen.

Die geglühte, nach *a*) oder *β*) in **a**) erhaltene Masse pflegt sich meist leicht von der Tiegelwand loszulösen. Sie wird in ein kleines Becherglas überführt und mit Wasser bedeckt. Den Tiegel spült man mit verdünnter Salzsäure aus und gibt die Lösung in das Becherglas. Sodann fügt man in der Kälte oder bei nur schwachem Erwärmen mehr Säure hinzu, bis alles zersetzt ist. Man filtriert, verdünnt die Lösung gegebenenfalls auf 150 bis 200 ccm, kocht auf, oder erhitzt einfach auf dem Wasserbade, fügt Chlorbarium hinzu, filtriert, nachdem es sich hinreichend gesetzt hat, das ausgefällte Sulfat ab und bringt es wie üblich zur Wägung.

Zur Abscheidung der gelösten Kieselsäure bis zur Trockne zu dampfen, ist völlig überflüssig. Nach der Zersetzung durch Säure darf sich Kieselsäure niemals ausscheiden, und es gehört seitens des Analytikers nur geringe Übung dazu, dies mit grösster Sicherheit zu vermeiden. Sollte es aber dennoch einmal eintreten, dann ist es am besten, von vorne zu beginnen; wenn nur wenig freie Säure zugegen ist, kann man jedoch den Schaden ausbessern, indem man in Schwefel freiem fixem Alkali die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure löst und in der Kälte von neuem mit Salzsäure ansäuert.

44. Wasser.

A. Hygroskopisches Wasser.

Ein bis mehrere Gramme des lufttrockenen Pulvers werden in einem Glasrohr bei 100 bis 105° in einem mit Chlorcalcium getrockneten Luftstrom erhitzt. Das abgegebene Wasser fängt man in einem Chlorcalciumrohr auf. Man kann auch den Luftstrom mit Schwefelsäure trocknen und das Wasser in Schwefelsäure aufnehmen. Mit dieser direkten Bestimmung des Wassers erhält man sicherlich höhere und genauere Werte, als wenn man die Probe im Tiegel bei der oben angegebenen Temperatur trocknet.

B. Gebundenes Wasser.

Das gebundene Wasser bestimmt man gewöhnlich in der Weise, dass man die lufttrockene Probe in einem Verbrennungsrohr erhitzt und das Wasser in Chlorcalcium unter den oben angegebenen Vorichtsmaassregeln auffängt. Man kann das Pulver auch mit trockenem Natriumkarbonat mischen und im Gooch Apparat (5. D, b), S. 70) oder nach Jannasch mit entwässertem Borax erhitzen (5. D, b), S. 75). Von dem so erhaltenen Werte zieht man den gesondert bestimmten Gehalt an hygroskopischem Wasser ab um die Menge des gebundenen zu erhalten. Es sei daran erinnert, dass das Ergebnis fehlerhaft sein kann um den Betrag desjenigen Wassers, das aus dem Wasserstoff der im Kalkstein etwa vorhandenen organischen Substanz durch Verbrennung gebildet wird.

III. Teil.

Abgekürzte Analyse.

Für manche Zwecke, besonders für technische, ist eine in der Genauigkeit und in der Ausdehnung auf möglichst viele, auch geringfügige, Bestandteile mit äusserster Sorgfalt ausgeführte Analyse nicht erforderlich. Die Zahl der heutzutage ohne streng wissenschaftliche Genauigkeit durchgeführten Analysen übertrifft bei weitem diejenigen, auf die viele Abschnitte des II. Teils zugeschnitten sind. Um nun den Bedürfnissen derjenigen gerecht zu werden, die solche Analysen für irgend einen mehr praktischen Zweck auszuführen haben, ist im Folgenden eine Anleitung dazu in gedrängter Form gegeben, welche

die wichtigsten Bestandteile der Kalksteine umfasst. Die einzelnen Anweisungen finden sich allgemein ohne Begründung. Diejenigen, denen an den Gründen für die jeweilige Arbeitsweise gelegen ist, werden auf die entsprechenden Abschnitte des II. Teils verwiesen.

45. Zersetzung und Lösung.

Wenn die Substanz durch Gebläschitze in Salzsäure völlig löslich gemacht werden kann, so glüht man in einem bedeckten Platintiegel einhalb bis ein Gramm des feinsten Pulvers fünfzehn Minuten lang kräftig in der Flamme des Gebläses, oder noch längere Zeit, wenn dieses nicht sehr wirksam ist.

Bei sehr unreinem Material erhitzt man die mit der Hälfte ihres Gewichts an reinem kohlen-sauren Natron gemischte Probe im Brenner so lange, bis die Masse gut zusammengesintert ist.

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Glühprodukt wird in eine Abdampfschale, am besten aus Platin, überführt und mit wenigen Kubikzentimetern Wasser durchfeuchtet. Den Tiegel spült man mit verdünnter Salzsäure, gibt die Lösung in die Schale, die, wenn Soda zum Erhitzen verwendet wurde, bedeckt zu halten ist, und fügt mehr Säure hinzu. Den Lösungsvorgang kann man durch Zerstossen der Masse mit dem abgeplatteten Ende eines Glasstabes unterstützen. Dann wird die Lösung auf dem Dampfbade zur Trockne geraucht. Bei Kalksteinen mit geringem Magnesiumgehalt kann man unbeschadet das Unlöslichmachen der Kieselsäure dadurch beschleunigen, dass man, nachdem die Masse trocken geworden ist, sie in einem Luftbade bei höherer Temperatur oder auf einem Dreieck, das auf einer heißen Platte liegt, eine Stunde oder kürzere Zeit auf 200° erhitzt.

46. Kieselsäure.

Den Rückstand behandelt man mit fünf bis zehn Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure und setzt darauf eine gleiche Menge Wasser hinzu oder man übergiesst ihn von vornherein mit entsprechend mehr halbverdünnter Säure. Die bedeckte Schale erwärmt man dann 10 Minuten auf dem Wasserbad, filtriert durch ein Filter von 7 cm Durchmesser und wäscht die Kieselsäure zuerst mit kaltem, dann mit heißem Wasser, oder zunächst mit heißer verdünnter Salzsäure und zum Schluss mit etwas heißem Wasser. Das Filtrat wird von neuem zur Trockne verdampft, diesmal nur auf dem Wasserbade, worauf der Rückstand wie vorher mit Säure, nur jetzt in geringerer Menge,

behandelt wird. Diesen zweiten, in der Regel dunkel gefärbten Kieselsäureanteil gibt man auf ein anderes, kleineres Filter. Die Filter samt Inhalt werden in einem Platintiegel vorsichtig verascht, dann glüht man, zuerst über dem Brenner und schliesslich, je nach der Menge der Kieselsäure, fünf bis fünfzehn Minuten im Gebläse. Bei Verwendung eines schwachen Gebläses sollte man nach der ersten Wägung noch einmal glühen. Die schliesslich gewogene Kieselsäure wird mit Wasser angefeuchtet und mit zwei Tropfen Schwefelsäure und 5 bis 10 ccm reiner Flussäure im Luftbade (Fig. 2 S. 24) abgeraucht. Den Rückstand glüht man eine Minute im Gebläse und wägt ihn nach dem Erkalten. Diese Korrektur unterlässt man besser, wenn man nicht beabsichtigt, auch die Kieselsäure zu ermitteln, die stets mit dem Aluminium und dem Eisen geht. Soll aber diese bestimmt werden, dann sollte man auch niemals verabsäumen an dieser Stelle die Reinheitsprobe auszuführen.

47. Aluminium, Eisen usw.

Das Filtrat, das bei Kalksteinen von grosser Reinheit nicht mehr als 100 ccm zu betragen braucht, wird in einem Becherglase, oder besser in einer Platinschale zum Sieden erhitzt und mit wenigen Kubikzentimetern Bromwasser und, wenn nötig, noch mit Salzsäure versetzt, so dass im ganzen 10 bis 15 ccm konzentrierter Säure darin enthalten sind. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch. Das Ammoniak werde nicht in so grossem Überschuss zugegeben, dass dessen Hauptmenge durch Kochen zu vertreiben lange Zeit in Anspruch nimmt; auch ist das Fortkochen des gesamten überschüssigen Ammoniaks weder nötig, noch überhaupt wünschenswert. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtriert man durch ein Filter von entsprechender Grösse, wäscht den Niederschlag ein paarmal mit heissem Wasser und saugt gut trocken. Dann löst man ihn in heisser Salzsäure und fällt ihn in Gegenwart von Brom mit Ammoniak zurück. Der Chlorammoniumgehalt und die Flüssigkeitsmenge der Lösung sind hierbei kleiner als bei der ersten Fällung. Ist das Filter noch in gutem Zustande, so benutzt man es auch für den zweiten Niederschlag. Diesen wäscht man mit heissem Wasser und saugt ihn an der Strahlpumpe trocken. Bei hohem Gehalt an Eisen und Magnesium ist es gut die Fällung noch einmal zu wiederholen.

Die Wiederauflösung des ersten Niederschlages kann auch, wenn das wünschenswert erscheint, mit Salpetersäure vorgenommen werden. Tut man das, dann braucht man den zweiten Niederschlag nur sehr

wenig auszuwaschen. Damit möglichst geringe Mengen Aluminium nur in das Filtrat übergehen, empfiehlt es sich, die ausgefällten Hydroxyde mit Wasser zu waschen, das im Liter 20 ccm mit Ammoniak neutralisierter Salpetersäure enthält.

Man bringt den endgültigen Niederschlag samt Filter in einen Platintiegel, verascht vorsichtig und glüht dann zuerst über allmählich verstärkter Flamme und zum Schluss zwei bis fünf Minuten im Gebläse. Durch Wägung ermittelt man das Gesamtgewicht der Oxyde von Ferriessen, Aluminium, Titan, Phosphor und Mangan, dies vermutlich als Mn_3O_4 .

In dem geglühten Gemisch bestimmt man Eisen, Titan und Kieselsäure nach dem Aufschliessen mit Natriumpyrosulfat genau so wie es in 33. C. S. 231 beschrieben ist. Nachdem Phosphor und Mangan in besonderen Proben ermittelt sind (37. S. 236 und 34. B. S. 234), gewinnt man den Aluminiumwert, indem man die einzeln bestimmten Oxyde vom Gesamtgewicht des Gemisches abzieht. Oft ist in dem als Tonerde aufgeführten Wert in Wirklichkeit auch noch das Titan, der Phosphor und ein Teil des Mangans enthalten, wenn diese nicht für sich bestimmt wurden.

48. Calcium.

Die vereinigten Filtrate von Eisen, Aluminium usw. werden nötigenfalls auf eine Flüssigkeitsmenge von 200—250 ccm unter zeitweiligen Zusätzen von wenigen Tropfen Ammoniak eingeengt. Erscheint ein geringer Niederschlag, so sammelt man ihn auf einem kleinen Filter, wäscht mit Wasser, löst ihn in Salzsäure und fällt mit Ammoniak zurück. Er wird zur Hauptmenge des Eisens und Aluminiums gegeben und mit ihr gemeinschaftlich weiterbehandelt. Die Filtrate werden vereinigt. In Siedehitze werden sie dann mit 20 ccm einer gesättigten Ammoniumoxalatlösung versetzt, und man fährt mit dem Kochen so lange fort, bis das Calciumoxalat gleichmässig körnig geworden ist. Man lässt eine Stunde absitzen, filtriert und wäscht ein paarmal mit heissem Wasser. Man bringt Filter nebst Niederschlag in einen Platintiegel, verascht und glüht das Oxalat bis es in Oxyd übergegangen ist. Dies löst man wieder in Salzsäure und verdünnt die Lösung auf 100 ccm. Bei Kochhitze setzt man Ammoniak in geringem Überschuss hinzu und fällt siedend heiss mit Ammoniumoxalat den Kalk zurück. Nach einstündigem Stehen wird filtriert. Das Oxalat wäscht man ein paarmal mit kleinen Mengen heissen Wassers, verglüht es im Gebläse zu Oxyd und wägt dieses.

Anstatt zu glühen und das Oxyd zu wägen darf man auch das Oxalat in Schwefelsäure lösen, sorgsam das Filter mit heisser verdünnter Säure ausziehen und die Lösung mit Permanganat titrieren.

49. Magnesium.

Die vereinigten Filtrate der Calciumfällungen werden mit überschüssiger Natriumammoniumphosphatlösung und, wenn bei lebhaftem Umrühren der Niederschlag sich gebildet hat, mit Ammoniak in beträchtlichem Überschuss versetzt. Nach mehreren Stunden, erst nach zwölf oder fünfzehn, wenn der Niederschlag sehr gering ist, wird filtriert. Den Niederschlag löst man von neuem in Salzsäure und fällt ihn mit einem nur mässigen Ammoniaküberschuss und einem Tropfen des Fällungsmittels in der üblichen Weise wieder aus. Nach zwei Stunden wird er auf einem Filter oder in einem Gooch Tiegel gesammelt, dann geglüht und als Pyrophosphat gewogen.

50. Alkalien.

Siehe 39. S. 239.

51. Kohlendioxyd.

Siehe 40. S. 239.

52. Schwefel.

Siehe 43. S. 242.

53. Wasser.

Siehe 44. S. 244.

54. Glühverlust.

Die Ermittlung des Glühverlustes ist von geringer Bedeutung, obwohl sie einen mehr oder weniger genauen Schluss auf das Verhältnis der Karbonate im Gestein ziehen lässt. Da die Bestimmung in technischen Laboratorien gewöhnlich ausgeführt wird, so sei ihr auch hier Raum gewährt.

Bei Karbonatgesteinen stellt, ebenso wie bei Silikaten, der Glühverlust die algebraische Summe verschiedener, einzelnen chemischen Vorgängen entsprechender Gewichtszunahmen und -abnahmen dar, und sein Betrag wird in hohem Maasse von der Glühtemperatur abhängig sein. In der Hitze eines mässig starken Gebläses entweichen bei be-

decktem Tiegel Kohlendioxyd, Wasser und kohlige Substanz vollständig. Sulfide werden zu Sulfaten oxydiert und aller Schwefel wird vom Calcium als Sulfat zurückgehalten. In einem kräftigen Gebläse wird schwefelsaurer Kalk allmählich zersetzt, unter Umständen so vollständig, dass aller Schwefel fortgeht. Bei dieser Temperatur beginnen auch die Alkalien sich als Oxyde zu verflüchtigen, das Kalium verhältnismässig stärker als das Natrium, und sie können sich zum Teil als Beschlag an der Unterseite des Deckels finden. Bei langer Erhitzungsdauer können sie vollständig entweichen. Diesen Verlusten steht die geringe Aufnahme von Sauerstoff seitens des Pyriteisens, des Eisens und Mangans aus Ferro- und Manganokarbonaten entgegen. Die Metalle vereinigen sich dabei mit dem Kalk. Durch geeignete Regulierung der Temperatur ist es nicht schwierig, Verluste an Schwefel und Alkalien zu verhüten, und darauf muss bei der Bestimmung geachtet werden.

Man bringt einhalb bis ein Gramm des Pulvers in einen Platintiegel von 20 bis 25 ccm Inhalt, hängt den Tiegel zu drei Fünfteln seiner Höhe in eine durchlochte Scheibe aus Platin oder Asbestpappe (Fig. 3. S. 25) und lässt die schräg gerichtete Flamme eines recht kräftigen Gebläses fünfzehn bis zwanzig Minuten auf den Boden des bedeckten Tiegels wirken. Glüht man fünf Minuten lang ein zweites Mal, so wird man in der Regel nur eine kleine oder überhaupt keine weitere Gewichtsabnahme mehr feststellen können. Doppelbestimmungen sollten innerhalb 0.2% übereinstimmen, und hat man erst einige Übung, dann wird die Abweichung kaum 0.1% betragen. An Stelle des Gebläses kann eine Muffel treten. Als wichtig sei indessen hervorgehoben, dass der Analytiker sich stets über die Wirkungsweise seines Gebläses oder seiner Muffel Gewissheit schaffen muss. Die Hitzquelle ist für den gewollten Zweck geeignet, wenn nach dem Glühen der gesamte Schwefel sich vollständig als Sulfat gebunden vorfindet.

Verzeichnis der Abbildungen.

		Seite
Fig. 1.	Tiegelzangen mit Platinspitzen	24
" 2.	Luftbad für schnelles und sicheres Eindampfen	24
" 3.	Vorrichtung zur Fernhaltung von Flammgasen beim Glühen	25
" 4.	Wägeschaufelchen aus Platin	26
" 5.	Kolorimeter der Landesanstalt	27
" 6.	Schreiners Kolorimeter	29
" 7.	Moores Anordnung Mineralpulver luftfrei zu machen	44
" 8.	Gesteinsmörser nach Ellis	46
" 9.	Mc Kennas Erzerreiber	51
" 10.	Steigers Trockenapparat	63
" 11.	Chatards Trockenofen zur Wasserbestimmung	64
" 12.	Penfields Röhrchen zur Wasserbestimmung	68
" 13.	Penfields Kombination zur Wasserbestimmung	69
" 14.	Penfieldsches Röhrchen zur Wasserbestimmung	69
" 15.	Abgeänderte Form von Goochs Platintiegel mit Aufsatz zur Wasserbestimmung	71
" 16.	Apparat zur Wasserbestimmung nach Gooch während des Trocknens	72
" 17.	Apparat zur Wasserbestimmung nach Gooch während des Schmelzens	73
" 18.	Glasrohr zur Wasserbestimmung (Jannasch)	75
" 19.	Glasrohr zur Wasserbestimmung in besonderen Fällen (Jannasch)	76
" 20.	Cookes Apparat zur Bestimmung von Ferroeisen	179
" 21.	Treadwells Apparat zur Ferroeisenbestimmung	181
" 22.	J. Lawrence Smiths Tiegel zur Alkalibestimmung	184
" 23.	Apparat zur Kohlensäurebestimmung	191
" 24.	Kreiders Apparat zur indirekten Bestimmung flüchtiger Substanzen	193
" 25.	Kurve zur Fluorbestimmung nach Steiger	203

Namen- und Sachverzeichnis.

- Abgekürzte Analyse von Karbonatgesteinen 244.
Absorptionsröhren 69—76.
Alkalien, Bestimmung 182—189, 239.
— — Apparat von Smith, Abbildung 184.
Allen, E. T. 113.
— und Day, A. L. 60.
— — Pyknometerverfahren 43.
Aluminium, direkte Bestimmung 111—114.
— Fällung 95—102, 110, 113, 229—231, 246.
— Glühen des Hydroxydniederschlags 103.
— indirekte Bestimmung 95—111, 229—231, 233.
— Trennung von Eisen 111—114.
— Unvollständigkeit der Fällung bei Anwesenheit von Fluor 77, 95.
— Verunreinigung durch Mangan 115.
— Wiedergewinnung aus Filtraten 101—102, 231.
Aluminiumchlorid, Verlust durch Verflüchtigung 96.
Analyse, abgekürzte der Karbonatgesteine 244.
— Bewertung älterer Analysen 5—9.
— Aufstellung der Ergebnisse 21.
— Methoden der 2.
— Nutzen für die Lösung geologischer Probleme 7—12.
— qualitative 30.
— Vorbereitung der Probe zur 45—53.
— Wichtigkeit von Vollständigkeit und Gründlichkeit 4—13.
— Zeitdauer 22.
- Analyse, siehe auch Karbonatgesteine, Silikatgesteine.
Ammoniak, Vorkommen in Gesteinen 211—212.
Ammoniumchlorid als Reagens, Bereitung 96, 182.
Ammoniumoxalat als Reagens, Reinheit 33.
Aragonit, Erkennung neben Calcit 222.
Atterberg, A. 185.
Austin, M. und Gooch, F. A. 117, 126, 148.
- Bailey, G. H. 143—144.
Barium, Abwesenheit im geglühten Kieselsäureniederschlag 93.
— Bestimmung 121—123, 140—143, 232, 235.
— Entfernung aus dem Magnesiumpyrophosphat 130.
— Fällbarkeit mit Ammoniumpersulfat 99—100.
— Trennung von Strontium 122.
— Vorkommen in Gesteinen 9, 10, 17, 216.
— Wiedergewinnung aus dem Aluminiumniederschlag 106.
Baskerville, C., Titanbestimmung 139.
— Zirkonbestimmung 145.
Baubigny, H., Chrombestimmung 150.
Bayly, P. G. W. 66.
Berichtigung des Kieselsäurewertes 92.
Beryllium, Vorkommen in Gesteinen 19.
Bestandteile, die hauptsächlichsten der Karbonatgesteine 215—221.
— die hauptsächlichsten der Silikatgesteine 13.

- Bestimmungen, Wichtigkeit ihrer Reihenfolge 34-35.
 Bibliographie über Gesteinsanalyse 1-3.
 Bisbee, H., Richards, T. W. und McCaffrey, C. T. 121.
 Blair, A. A., Tiegelzangen 23.
 Blei, Vorkommen in Gesteinen 19, 210.
 Bleiglanz, Vorkommen in Karbonatgesteinen 107, 219.
 Bloor, W. R. 94.
 Blount, B. 90, 228.
 Bolm, F. 185.
 Bolton, H. C. 221.
 Bor, Bestimmung 208.
 — Vorkommen in Gesteinen 19.
 Borax als Reagens, Bereitung 76.
 Borsäureanhydrid als Reagens, Bereitung 79.
 Bravo, José J. 16.
 Broockmann, K. 129.
 Browning, P. E. 122.
 Brühl, E. und Friedheim, C. 116, 150.
 Brunck, O., Acetatmethode zur Trennung von Eisen, Mangan usw. 99.
 — Vergleich der Bestimmungsformen des Calciums 124.
 Brush, G. J. Wasserbestimmung 67.
 Buckley, E. R., Bestimmung der Porosität 39-40.
 Bunsen, R. 61, 86, 195.
- Calcit, Erkennung 189-190, 222, 223.
 Calcium, Bestimmung 120, 123-125, 235, 247.
 — Entfernung aus Magnesiumpyrophosphat 130.
 — Entfernung bei der Alkalibestimmung 184.
 — Fällbarkeit durch Ammoniumpersulfat 99.
 — Glühen des Oxalats 121.
 — Trennung von Strontium 121.
 — Vorkommen in Gesteinen 218-221.
 Calciumkarbonat als Reagens, Bereitung 182.
 Calciumchlorid als Trockenmittel 61.
 Calciumfluorid, Prüfung des ausgefallten 199.
 Calciumoxalat, Löslichkeit 121.
 Cameron, A. 86.
 Campbell, E. D. und Hess, W. H. 113.
 Carnot, A. 109.
- Cathrein, A. 111, 137.
 Cer, Auffindung 146.
 — Vorkommen im Piedmontit 97.
 Chalkopyrit, Vorkommen in Gesteinen 18.
 Chapin, Borbestimmung 208-209.
 Chatard, T. M. 137, 149.
 — Trockenofen, Beschreibung, Abbildung 63-65.
 Chlor, Bestimmung 194-196, 241.
 — Bindungsform in Gesteinen 194.
 — Vorkommen in Gesteinen 18.
 Chrom, gewichtsanalytische Bestimmung 150.
 — kolorimetrische Bestimmung 150-152, 154-156, 157-160, 234.
 — kolorimetrische Bestimmung, Einfluss von Vanadin 149.
 — Vergleich der Bestimmungsmethoden 159.
 — Vorkommen in Gesteinen 15, 160.
 Claassen, Edo 154.
 Clarke, F. W. 10.
 Classen, A. 33.
 Cloedt, E. v. und Jannasch, P. 116, 150.
 Cooke, J. P., Ferroeisenbestimmung 161, 178-180.
 — Ferroeisenbestimmung, Apparat 179.
 Coppadoro, A. 107.
 Cramer, E. 40.
 Cross, W. und andere 35.
 Curtis, J. S. 210.
 Czudnowicz, C. 154.
- Daniel, K. 197.
 Darstellung der Analysenresultate 21.
 Dauer einer Analyse 22.
 Davis, J. T. 145.
 Davy, Humphrey 79.
 Day, A. L. und Allen, E. T. 60.
 — — Pyknometerverfahren 43-45.
 Delesse, A. 211.
 Deussen, E. 104, 170, 171.
 Dieulafait, L. 11, 13, 210.
 Dittrich, Max 1, 20, 54, 76, 82, 95, 96, 103, 112, 188.
 — Titanbestimmung 140.
 — und Freund, Trennung von Titan, Zirkon, (Thor) von Eisen 112, 140, 145.
 — — und Pohl, R. 140.
 Dolomit, Prüfung auf 222.

- Dolomite, Abgrenzung 216.
 Dolomitskalksteine, Abgrenzung 216.
 Dunn, J. T. 207.
 Dunnington, F. P. 133.
- Eakins, L. G.** 41—43.
 Eisen bei der Titanbestimmung 137.
 — Bestimmung 106—108, 160—181, 228—232, 246.
 — Bestimmung, Einfluss von kohligter Substanz 174, 176, 237, 238.
 — Bestimmung, Einfluss von Sulfiden 166, 167, 174—176, 207.
 — Bestimmung, Einfluss von Vanadin 108—110, 176.
 — Empfindlichkeit zweiwertigen Eisens gegen freien Sauerstoff bei Gegenwart von Flussäure 172.
 — Fällung 95—101, 228—231, 246.
 — Reduktion 106—108.
 — Titration 108—109, 177—181, 232, 237, siehe auch Ferrieisen und Ferroisen.
 — Trennung von Aluminium 111—114.
 — Vorkommen in Kalkgesteinen 218—220.
 — Wiedergewinnung aus den Filtraten 101.
 Eisenhydroxyd, Glühen des gefällten 103.
 Eisenkorrektur bei der Titanbestimmung 134.
 Eisenoxyd, Löslichkeit in schmelzendem Alkali 110.
 Eisenoxyde, Fehler in der Bestimmung der 11, 160—165, 167, 170—176, 181.
 Elektrische Erscheinungen an Glasgefäßen, Einfluss bei Wägungen 62.
 Ellis, C. W. H., Gesteinsmörser, Beschreibung, Abbildung 46.
 Exsikkatoren, Gebrauch 55, 56, 57, 61.
- Faber, 133, 136.**
 Fehlergrenze, zulässige bei Analysen 19.
 Feldspate, Fehler in der Berechnung 10.
 Ferrieisen, Berechnung 110.
 Ferroisen, Bestimmung 160—181, 237—238.
 — Flussäureverfahren 169—181.
 — Bestimmung im Einschmelzrohr 167—169.
 — Bestimmung, Einfluss des Zerreibens 160.
 Fischer, T. 159.
 Flüchtige Stoffe, Bestimmung, Apparat, Beschreibung, Abbildung 192—194.
 Flüssigkeitseinschlüsse, Entweichen 211.
 Fluor, Bestimmung 196—205, 241.
 — Einfluss auf die Kieselsäurebestimmung 77, 80.
 — indirekte Bestimmung nach Steiger 201.
 — indirekte Bestimmung nach Steiger, Kurve 203.
 — qualitativer Nachweis 196.
 — Vorkommen in Gesteinen 18.
 Flussäure, Einfluss bei der Titanbestimmung 132.
 — als Reagens, Reinheit 32.
 Flussäureverfahren zur Bestimmung des Ferroisens 169—181.
 Franz, B. und Streit, G. 145.
 Fresenius, R. 120, 122.
 Friedel, C. 56, 57.
 Friedheim C. und Pinagel, A. 88.
 — und Brühl, E. 116, 150.
 Forchhammer, J. G. 210.
 Ford, W. E. 209.
 Foullon, H. von 210.
 Funk, W., Acetatmethode zur Trennung von Eisen, Mangan usw. 99.
- Gage, R. B.** 172.
 Gase, beim Erhitzen aus Gesteinen entweichende 211.
 Gautier, A. 211.
 Gebläse, Temperatur, Prüfung 92.
 Genth und Penfield 96.
 Gewicht, spezifisches, Bestimmung 36—45.
 Gibbs, Wolcott 127.
 Gilbert, J. P. 87, 88, 227.
 Glaswaren, Minderwertigkeit 31.
 Glühtemperaturen, Einfluss verschiedener 91.
 Glühverlust als Wasserbestimmung, Ungenauigkeit 66.
 — bei Karbonatgesteinen 248.
 Gold, Vorkommen in Gesteinen 19, 210.
 Gooch, F. A. 112, 208.
 — Apparat zur Wasserbestimmung, Beschreibung, Abbildungen 70—74.
 — Lithiumbestimmung 187.
 — Titanbestimmung 137.
 — und Austin, M. 117, 126, 148.
 — und Eddy 188.
 — und Jones, L. C. 208.

- Gooch, F. A. und Newton, H. D., Ferroisentitration in Gegenwart von Titan 109.
 — — Oxydation von Vanadin mit Wismutoxyd 109.
- Hall, R. W. 90.
- Harper, D. N. und Penfield, S. L. 96.
- Harrington, B. J. 221.
- Harrison, J. B. 17, 19.
- Hauyn, Andeutung für sein Vorhandensein 205.
 — Vorkommen in Gesteinen 18.
- Heidenreich, O. und Jannasch, P., Borsäureanhydridaufschluss 79.
- Hempel, W. 52.
- Hess, W. H. und Campbell, E. D. 113.
- Hewett, Foster 16.
- Hilfsmittel und Apparate, Beschreibungen, Abbildungen 23—30.
- Hinden, F. 223.
- Hinrichsen, F. W. 77, 95.
- Holthof, C. 83, 85.
- Horn, D. W. 152.
- Hüttner, K. 211.
- Hutchinson, A. 222.
- Hygroskopische Feuchtigkeit, Bestimmung 53—65, 74, 244, siehe auch Wasser.
- Iddings, J. P. und andere 35.
- Järwinen 127, 129.
- Jannasch, P., Nickelbecher 24.
 — Silikataufschluss 78—79.
 — Wasserbestimmungen, Apparat, Beschreibung, Abbildungen 75—76.
 — und Schüler, Arbeiten über Silikataufschlüsse 79—82.
 — und Cloedt, E. von 116, 150.
 — und Heidenreich, O. 79.
 — und Weber, H. 80—81.
- Jannettaz, E. 221.
- Jones, L. C. und Gooch, F. A. 208.
- Jordis und Kanter 91.
 — — und Ludewig 88.
- Kalium, Bestimmung 185.
- Kaliumnatriumkarbonat, Vergleich mit Natriumkarbonat 82.
- Kaliumbisulfat, als Reagens, Umwandlung in Pyrosulfat 32, 104.
- Kaliumbisulfat, Bedenken gegen seine Verwendung 104.
 — Reinheit 32—33.
 — verschiedenes Lösungsvermögen für Karbonate 221.
- Kaliumpyrosulfat als Reagens, Vorteile 104.
- Kalkgesteine, unbedeutendere Bestandteile 218.
 — Ursache ihrer Färbung 220.
- Karbonate, qualitative Prüfung 221—223.
- Karbonatgesteine, Analyse 215—249.
 — — abgekürzte für praktische Zwecke 244—249.
 — — Methoden 224—244.
 — Anteil an der Zusammensetzung der Erdkruste 2.
 — Glühverlust 248—249.
 — Mineralzusammensetzung 218—221.
 — qualitative Prüfung 221—223.
 — qualitativer Vergleich mit den Silikatgesteinen 215—218.
 — Ursache ihrer Färbung 220.
 — Verunreinigungen 215—216.
- Kieselsäure, Berichtigung des Wertes für 92.
 — Bestimmung 77—94, 103—106, 201, 224—228, 232, 245—246.
 — Bestimmung, Genauigkeit 92.
 — Entfernung aus dem Aluminiumniederschlag 103—106.
 — Entfernung bei der Fluorbestimmung 197.
 — Entfernung bei der Schwefelbestimmung 207.
 — lösliche 213.
 — Trennung von Aluminium 77—94, 224—228.
 — Unlöslichmachen 86—90.
 — Verglühen 90—91.
 — Zusammensetzung des Rückstandes 93.
- Knop, A. 106.
- Kobalt, Auffindung 116—117.
 — Bestimmung 117, 234—235.
 — Vorkommen in Gesteinen 16.
- Koch, A. A. und Treadwell, F. P. 199, 200.
- Kohlendioxyd, direkte Bestimmung 191—192, 239.
 — direkte Bestimmung, Apparat, Abbildung 191.
 — Erkennung 189.
 — indirekte Bestimmung 192—194.

- Kohlendioxyd, indirekte Bestimmung, Apparat. Abbildung 193.
 — Vertreibung durch Erhitzen 211.
 Kohlenmonoxyd, Entweichen beim Erhitzen von Gesteinen 211.
 Kohlenstoff, Kohle, kohlige Substanz, Bestimmung 194, 239—241.
 — Kohle, kohlige Substanz, Einfluss auf die Ferroisenbestimmung 174, 176, 237, 238.
 — Vorkommen in Gesteinen 220.
 Kolorimeter, Beschreibung verschiedener und Abbildungen 26—30.
 Kolorimetrische Chrombestimmung 150—152, 154—156, 157—160, 234.
 — Chrombestimmung, Vergleich mit der gewichtsanalytischen Bestimmung 152.
 — Manganbestimmung 118—120.
 — Titanbestimmung 132—137, 140.
 — Vanadinbestimmung 160.
 Koninck, L. L. de 129, 166.
 Koningh, L. de 150.
 Kortright, F. L. 89.
 Krauch 31.
 Kreider, J. L., Apparat zur Bestimmung flüchtiger Stoffe, Beschreibung, Abbildung 193.
 Kristallwasser, siehe Wasser.
 Kupfer, Bestimmung 117, 234—235.
 — Vorkommen in Gesteinen 16.
- Lang, W. R. und Manning, R. J. 208.
 Lazurit, Erkennung in Gesteinen 205.
 — Vorkommen in Gesteinen 18.
 Lemberg, J. 223.
 Lindemann, O. 154.
 Lindo, D. 87.
 Literatur über Analyse der Silikatgesteine 1—3.
 Lithium, Bestimmung 186—188.
 — Vorkommen in Gesteinen 17.
 Lösungen, schwere 45.
 Löwe, J. 26.
 Low, W. H. 208.
 Ludwig, E. 86.
 Luedeking, C. 212.
 Luftbäder zum Eindampfen 23—25.
 Lunge, G. 26.
 — und Millberg, C. 91, 213—214.
- Magnesiakalksteine, Abgrenzung 217.
 Magnesium, Abscheidung bei der Alkali- bestimmung 182, 188—189.
 — Bestimmung 125—132, 235, 248.
 — Fällung 127.
 — Fällungsbedingungen 125—127.
 — Vorkommen in Karbonatgesteinen 218.
 Magnesiumniederschlag, Glühen 128—121.
 — Reinigung 130—132.
 Magnetkies, Erkennung in Gesteinen 205.
 Maillard, L. C. 160.
 Manasse, O. 156.
 Mangan, Bestimmung 114—120, 131, 233, 234, 247.
 — Entfernung aus dem Magnesiumpyrophosphat 131.
 — Fällung 99—101, 115—116, 229—230.
 — Verteilung bei gewichtsanalytischer Bestimmung 115.
 — Vorkommen in Gesteinen 16, 218.
 — zweiwertiges, Oxydierbarkeit in Gegenwart von Flußsäure 170—172.
 Manning, R. J. und Lang, W. R. 208.
 Mar, F. W. 142.
 Marmor, Verunreinigung durch Sulfide 107.
 Mauzelius, Einfluss des Zerreibens auf die Ferroisenbestimmung 49, 160.
 Mc. Caffrey, C. T., Bisbee, H. und Richards, T. W. 121.
 Mc. Kenna Brothers Brass Co., Erzzerreiber, Beschreibung, Abbildung 50—52.
 Meade, R. K. 227.
 Mechanische Scheidung, Literatur 3.
 Meigen, W. 222.
 Meineke, C. 86.
 Merwin, H. E. 201, 204.
 Metallsiebe 47.
 Meteorite, Analyse 2.
 Mikroskopische Prüfung, Wert 12.
 Millberg, C. und Lunge, G. 91, 213—214.
 Mineralfragmente, Bestimmung des spezifischen Gewichts 41.
 Mingaye, J. C. H. 11.
 Minor, J. C. und Penfield, S. L. 199.
 Mitchell, W. L. und Wells, H. A. 107.
 Mitscherlich, Eisenbestimmung 165, 167—169.
 — Einwände 165, 167.
 Mittasch, A. 98—99.

- Moissan, H. 208.
 Molybdän, Bestimmung 154, 234.
 — Vorkommen in Gesteinen 11, 19, 152, 235.
 Moore, E. G., Anordnung zur Vertreibung
 von Luft aus Mineralpulvern 44.
 Morgan, G. T. 194, 241.
 Morley, E. W. 183.
 Morosewicz, J. 185.
 Moureu, C. 211.
- Natrium, Bestimmung 186.
 Natriumbisulfat, Bedenken gegen seine Ver-
 wendung 104.
 — Reinheit 32.
 Natriumhydroxyd als Reagens, Reinheit 34.
 Natriumkarbonat als Reagens, Reinheit 33,
 78, 82.
 Natriumpyrosulfat als Reagens, Bereitung 32.
 — Verwendung, Vorteile 104.
 Nephelin, Auffindung neben Olivin 213.
 Neubauer, H. 125—126, 128—129.
 Neustadt, L. und Skrabal, A. 122.
 Newton, H. D. und Gooch, F. A. 108.
 Nickel, Bestimmung 117, 234—235.
 — Fällung 115—117.
 — Vorkommen in Gesteinen 14, 19.
 Nickelluftbad 24.
 Niob, Vorkommen in Gesteinen 14, 16, 220.
 Nosean, Erkennung 205.
 — Vorkommen in Gesteinen 18.
 Noyes, W. A. 135.
- Organische Substanz, Zerstörung 225, siehe
 auch Kohlenstoff, Kohle, kohlige Sub-
 stanz.
 Oxydation von Ferroeisen beim Zerreiben
 49, 160.
 — unvollständige, beim Glühen von Eisen-
 hydroxyd 66.
- Panbianco, G. 222.
 Pattinson, I. 207.
 Penfield, S. L. 41, 96.
 — Wasserbestimmung, Verfahren, Apparate,
 Abbildungen 67—70.
 — und Harper, D. N. 96.
 — und Minor, J. C. 199.
 — und Sperry, E. S. 208.
- Peters, R. 172.
 Pfaff, F. W. 217.
 Phenylhydrazin, als Reagens 113—114.
 Phosphor, Bestimmung 147—149, 236, 247.
 — Fällung 148—149.
 — Verlust durch Verflüchtigung 111.
 — Vorkommen in Gesteinen 17, 220.
 Phosphorsalz als Reagens, Reinheit 33, 34.
 Piedmontit, Gehalt an seltenen Erden 97.
 Pinagel, A. 88.
 Pirsson, L. V. 22, 213.
 — und andere 35.
 Platin, Fällung 94, 107.
 — in Filtraten der Kieselsäureabscheidung 94.
 — Reduktion 186.
 — Vorkommen in Gesteinen 19, 94.
 Platintiegel, Gewichtsabnahme 90, 104.
 Pohl, R. und Dittrich, Max 140, 145.
 Porosität, Bestimmung 36, 39—41.
 Powell, N. S. und Richards, J. W. 221.
 Pratt, J. H. Ferroeisenbestimmung 161, 173,
 177.
 Precht, H. 185.
 Pyknometerverfahren bei der Bestimmung des
 spezifischen Gewichts 41—45.
 Pyrit, Einfluss auf die Ferroeisenbestimmung
 174.
 — Vorkommen in Gesteinen 14, 166, 218.
- Qualitative Analyse 30.
 Qualitative Unterscheidung von Karbonaten 221.
 Qualitative Zusammensetzung der Karbonat-
 gesteine 2, 218.
- Ransome, F. L. 16, 153.
 Reagentien, Prüfung auf Reinheit, Reinigung
 31—34.
 Richards, J. W. und Powel, N. S. 221.
 Richards, T. W., McCaffrey, C. T.
 und Bisbee, H. 121.
 Ridsdale, C. H. 110.
 Ries, H. 217.
 Riggs, R. B. 189.
 Robertson, J. D. 210.
 Rose, H. 111, 197, 211.
 Rosenblatt, Th. 208.
 Rückstand aus dem Kieselsäureniederschlag
 93.

- Säuren, Reinheit 31.
 Sandberger, F. 13, 210.
 Sargent, G. W. 208, 209.
 Schaffgotschsche Lösung, Verwendung 198.
 — Lösung, Zusammensetzung 188.
 Schaller, W. T. 184.
 Schreiner, Oswald, Kolorimeter, Beschreibung, Abbildung 28—30.
 Schwebemethode zur Bestimmung des spezifischen Gewichts 36—39.
 Schwefel, Bestimmung 140—141, 205—208, 242—243.
 — Ermittlung seiner Bindungsform 205, 242.
 — Vorkommen in Gesteinen 11, 18.
 Schwefeldioxyd als Reagens, Reinheit 156.
 Schwefelsäure, Entfernung bei der Alkalibestimmung 184.
 Schwefelwasserstoff, Vorkommen in Karbonatgesteinen 220.
 Seemann, F. 198, 201.
 Seeger, H. 40.
 Seltene Erden, Berücksichtigung 97, 115.
 — — Bestimmung 140, 144, 145—147, 234.
 — — Vorkommen in Gesteinen 19.
 Shimer, P. W. 227.
 Silber, Vorkommen in Silikatgesteinen 19, 210.
 Silikatgesteine, Analyse 4—214.
 — Aufschlussmethoden 77—86.
 — Bestandteile 13—19.
 — Literatur 1—3.
 Silikathaltige Kalksteine, Verhalten 219.
 Silvestri, O. 212.
 Sjollem, B. 214.
 Skrabal, A. und Neustadt, L. 122.
 Smith, J. Lawrence 104.
 — — Alkalibestimmung, Apparat, Abbildung 182—185.
 Sonstadt, E. 186.
 Sperry, E. S. und Penfield, S. L. 208.
 Spezifisches Gewicht, Bestimmung 36—45.
 Spur, als Begriff bei Analysenzusammenstellungen 22.
 Stahlmörser 46.
 Steiger, George, 114, 184.
 — — Indirektes Verfahren zur Fluorbestimmung 201.
 — — Trockenapparat, Beschreibung, Abbildung 62—63.
 Steinlen, R. L. 183.
 Stickstoff, Vorkommen in Gesteinen 211.
 Stoddart, C. W. 206.
 Stokes, H. N. 144, 166, 167, 175.
 Streit, G. und Franz, B. 145.
 Strontium, Bestimmung 121.
 — Trennung von Barium 122.
 — Trennung von Calcium 121.
 — Trennung von Magnesium 120.
 — Vorkommen in Gesteinen 10, 17.
 Sulfide, Verwandlung in Sulfate in Kalkgesteinen 242.
 Tantal, Vorkommen in Gesteinen 14, 19.
 Thörner, T. W. 40.
 Thorpe, T. E. 11.
 Tiegelscheibe, Beschreibung und Abbildung 25, 26.
 Tiegelzangen, Beschreibung und Abbildung 23, 24.
 Titan, Fällung 95, 106, 108, 229—231.
 — gewichtsanalytische Bestimmung 111, 137—140, 247.
 — kolorimetrische Bestimmung 132—137, 232.
 — kolorimetrische Bestimmung, Überlegenheit 140.
 — Verluste an 136.
 — Vorkommen in Gesteinen 14—15.
 Titandioxyd, Löslichkeit in Alkalien 112.
 Titansulfat als Reagens, Bereitung, Analyse 133.
 Toluolbad, Beschreibung, Anwendung, Abbildung 62, 63.
 Treadwell, F. P. 91.
 — Ferroisenbestimmung, Anordnung, Abbildung 169, 180.
 — und Koch, A. A. 199, 200.
 Travers, M. W. 211.
 Trocknen, Zwecklosigkeit des Trocknens vor der Analyse 53.
 — zur Prüfung auf hygroskopische Feuchtigkeit 53—58.
 Tyrolit 55.
 Ulbricht, R. 129.
 Ullmann, C. 168.
 Unbedeutende Bestandteile der Silikatgesteine 19.
 Uran, Vorkommen in Gesteinen 19.

- Vanadin, Beständigkeit gegen die Oxyde von Kupfer und Wismut 109.
 — Einfluss auf die Eisenbestimmung 109—110, 152, 176.
 — gewichtsanalytische Bestimmung 149, 154—157, 234, 235.
 — kolorimetrische Bestimmung 160.
 — Unterlassung seiner Bestimmung, Fehler daraus 10.
 — Vorkommen in Gesteinen 10—11, 15, 152, 220.
 — Wertigkeitsstufe in Gesteinen 153.
 Veitch, F. P. 77, 95.
 Verjagen von Ammonsalzen 25.
 Vogt, J. H. L. 166.
 Volhard, J. 117.
 Vorbereitung der Probe für die Analyse 45.
- Wägeschauelchen, Beschreibung, Abbildung 26.
 Walters, H. E. 118.
 Walton, J. H. 136.
 Washington, H. S. 1, 2, 6, 7, 12, 14, 16, 17, 20, 22, 48, 108, 114.
 — Phosphorbestimmung 147.
 — und andere 35.
 Wasser, direkte Bestimmung 53—76, 239—241, 244.
 — direkte Bestimmung, Apparat, Beschreibung, Abbildung 71—73.
 — direkte Bestimmung, Vorsichtsmaassregeln 61.
 — indirekte Bestimmung 55—58.
 Wasserstoff aus Gesteinen beim Erhitzen 211.
 Wasserstoffsuperoxyd als Reagens, Reinheit 33, 132.
- Weber, H. 80, 81.
 Weinsäure, Entfernung bei der Titanbestimmung 137.
 — verschieden grosses Lösungsvermögen für Karbonate 221.
 Weller, A., Titanbestimmung 132.
 Wells, H. A. und Mitchell, W. L. 107.
 Wheeler, H. A. 212.
 Wherry, E. T., Borbestimmung 209.
 Williamson, J. A. 31.
 Wolfram, Vorkommen in Gesteinen 19.
 Wulfing, E. A. 165, 188.
- Zeolithe, Entwässerung 56.
 — Vorhandensein in Gesteinen 37.
 Zeolithisches Wasser, siehe Wasser.
 Zerreiben, Einfluss auf den Ferroisengehalt 160.
 — Einfluss auf den Wassergehalt 65.
 Zerschlagen von Gesteinen 46—48.
 Zimmermann, Magnesiumabscheidung 188.
 Zink, Bestimmung 114, 116, 234.
 — Fällung 115—117.
 — Vorkommen in Gesteinen 19, 210.
 Zinkblende, Vorkommen in Karbonatgesteinen 219.
 Zinkoxydlösung, Bereitung, Verwendung 198.
 Zirkon, Bestimmung 112, 140—145.
 — störender Einfluss auf die Titanbestimmung 8, 139.
 — Vorkommen in Gesteinen 15.
 Zitronensäure, Lösungsvermögen für verschiedene Karbonate 221.
 Zusammenstellung der Analysenresultate 19.

abestim.

igen für

L. 107.

9.

19.

ngehalt

ng 188.

steinen

ng 198.

mmung

r ver-

te 19.

