



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

## **Anleitung zur Gesteinsanalyse**

**Dittrich, Max**

**Leipzig, 1905**

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-78313](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-78313)

P  
03

Gesteinsanalyse  
von  
Max Dittrich



Verlag von Veit & Comp. in Leipzig

M  
36402

3.50

E. N. 5337

104

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

1472  
/6

PRAKTISCHER LEITFADEN  
DER  
GEWICHTSANALYSE.

Von

**Dr. Paul Jannasch,**

Professor an der Universität Heidelberg.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text.

gr. 8. 1904. geb. in Ganzleinen 8 *M.*

Vor anderen analytischen Büchern zeichnet sich das vorliegende durch die außerordentlich genaue Beschreibung der Arbeitsmethoden aus.

Die neue Auflage ist durch Aufnahme neuer Methoden sehr erweitert worden, besonders auch durch vom Verfasser selbst ausgearbeitete Methoden. Das Buch leitet in ausgezeichneter Weise zum selbständigen Arbeiten an und ist daher besonders geeignet, als Übungsbuch in analytischen Laboratorien eingeführt zu werden. Auch jedem im praktischen Leben Stehenden ist es ein guter Berater beim analytischen Arbeiten.

HANDBUCH DER MINERALOGIE.

Von

**Dr. Carl Hintze,**

o. ö. Professor der Mineralogie an der Universität Breslau.

Zwei Bände Lex. 8-Format mit zahlreichen Figuren.

Erster Band.

Elemente, Sulfide, Oxyde, Haloide, Carbonate, Sulfate, Borate, Phosphate.

*Erste bis achte Lieferung à 5 M. (Schluß in Vorbereitung.)*

Zweiter Band.

Silicate und Titanate.

1897. geh. 58 *M.*, geb. in Halbfr. 61 *M.*

*"The work is an invaluable book of reference, since it contains all that is to be found in other descriptive treatises and a great deal more beside, and appears to be extraordinarily accurate."* H. A. Miers. (*The mineralogical Magazine.* 1896. Vol. XI.)

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

DIE  
**HETEROCYKLISCHEN VERBINDUNGEN**  
DER  
**ORGANISCHEN CHEMIE.**

Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis

VON

**Dr. Edgar Wedekind,**

Professor der Chemie an der Universität Tübingen.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 12 *M.*

Das Buch kommt einem Bedürfnis entgegen. Es zeichnet sich durch übersichtliche Einteilung, klare Darstellung der Ableitung der einzelnen Typen von ihren Grundformen und eingehende Schilderung der wichtigeren Synthesen aus. Den Schluß bildet ein alphabetisches Register der bekanntesten heterocyclischen Verbindungen. — Den vorgerückten Studierenden und Doktoranden wird das Wedekindsche Werk besonders willkommen sein, weil es ihnen ermöglicht, sich einen Überblick auf dem so ungemein weiten Gebiete der heterocyclischen Verbindungen zu verschaffen.

**GESCHICHTE DER CHEMIE**

von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.

Zugleich Einführung in das Studium der Chemie.

VON

**Dr. Ernst von Meyer,**

o. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.

Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage.

gr. 8. 1905. geh. 11 *M.*, geb. in Ganzleinen 12 *M.*

„Eine stets wiederkehrende Erfahrung als Forscher wie als Lehrer hat mich überzeugt, daß es kein wirksameres Mittel zur Belebung und Vertiefung des Studiums gibt, als das Eindringen in das geschichtliche Werden der Probleme. Das Studium der Wissenschaft hat aber auch für den Forscher auf theoretischem wie auf praktischem Gebiete große Bedeutung.“ *Wilhelm Ostwald.*

Zahlreiche Studierende der Chemie hat diese Geschichte der Entwicklung der chemischen Wissenschaft chemisch denken gelehrt. Aber auch der erfahrene Praktiker wird aus einem Buche Nutzen ziehen, das den weiten Weg schildert, den die Chemie zurücklegen mußte, ehe sie zu ihrem heutigen Besitzstand gelangte.

3  
Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

LOGARITHMISCHE  
RECHENTAFELN FÜR CHEMIKER.

Im Einverständnis mit der Atomgewichtskommission  
der Deutschen chemischen Gesellschaft  
für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium  
und in der Praxis berechnet und mit Erläuterungen versehen  
von

**Dr. F. W. Küster,**

Professor der Chemie an der Bergakademie Clausthal,  
Vorstand des Kgl. Betriebslaboratoriums daselbst.

Vierte, neu berechnete und erweiterte Auflage.

12. 1904. geb. in Ganzleinen 2 *M.*

LEHRBUCH DER PHYSIK

zu eigenem Studium und zum Gebrauch bei Vorlesungen  
von

**Dr. Eduard Riecke,**

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Zwei Bände.

Zweite, verbesserte und erweiterte Auflage.

Mit gegen 800 Figuren im Text.

Lex. 8. 1902. geh. 24 *M.*, geb. in Ganzleinen 26 *M.*

„Unter den neuerdings erschienenen Lehrbüchern der Experimentalphysik für Hochschulen nimmt das vorliegende eine in doppelter Hinsicht besondere Stellung ein. Es bietet einerseits eine wirkliche Hochschulphysik, indem es die elementare Darstellungsweise jener meist für eine sehr ungleich vorgebildete Zuhörerschaft berechneten Werke völlig bei Seite läßt und wirklich die Physik so behandelt, wie man es im Unterschied zu den vorbereitenden Lehranstalten von der Universität erwarten muß. Andererseits aber enthält es auch nicht ein bloßes Konglomerat des Wissenswürdigsten, sondern es trägt den Stempel einer Persönlichkeit, in deren Geiste der ganze Stoff gleichsam flüssig geworden und umgeschmolzen worden ist; es zeigt eine Art von künstlerischem Gepräge, das die Lektüre dieses Werkes zu einem wahren Genusse macht. Ein besonders günstiger Umstand ist es, daß der Verfasser die theoretische wie die experimentelle Seite der Physik in gleichem Maße beherrscht; dementsprechend sind die Beziehungen zwischen beiden mit einer Vollkommenheit zur Darstellung gelangt, wie sie zuvor noch nicht erreicht worden ist.“

*(Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht.)*

C. N. 5337  
1472  
6

ANLEITUNG  
ZUR  
GESTEINSANALYSE

VON

DR. MAX DITTRICH  
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

MIT FÜNF FIGUREN



LEIPZIG  
VERLAG VON VEIT & COMP.  
1905

03

M

36402



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Vorwort

Vor zehn Jahren hatte ich als „Beiträge zur Gesteinsanalyse“ in den Mitteilungen der Großh. Badischen Geologischen Landesanstalt (III. Bd., 3. Heft, 1894) die Methoden beschrieben, welche ich zur Ausführung einer Reihe von Silikatanalysen verwendet hatte; die kleine Schrift wurde gern, soweit sie bekannt geworden, benutzt.

Nachdem im Laufe der Jahre eine Reihe von Methoden neu hinzugekommen waren, und ich selbst wieder Gelegenheit hatte, mich in meinem Laboratorium eingehender mit Gesteinsanalysen zu beschäftigen, wurde



von verschiedenen Seiten der Wunsch ausgesprochen, die früheren „Beiträge“ zu einer ausführlichen Anweisung zur Anfertigung von Gesteinsanalysen umzuarbeiten, welche sich auf Grund längerer Erfahrung als brauchbar erwiesen hatte.

In der vorliegenden Anleitung dürfte der analytische Chemiker manches selbstverständliche und vielleicht sogar überflüssige finden, sie ist jedoch insbesondere für solche geschrieben, welche seltener in die Lage kommen, Gesteinsanalysen auszuführen; infolgedessen ist die Darstellung, ähnlich wie schon in den „Beiträgen“, ziemlich breit gehalten, und die einzelnen Manipulationen sind so ausführlich beschrieben, daß die Benutzung weiterer analytischer Lehrbücher kaum noch erforderlich erscheint.

Es ist nicht beabsichtigt, eine vollständige Zusammenstellung aller auf Gesteinsanalyse bezüglichen Methoden zu bringen, sondern es sind nur solche aufgeführt, welche sich im Laufe der Jahre als einfach und brauchbar erwiesen haben, und deren Richtigkeit mehrfach an selbst zusammengesetzten Mischungen reiner Substanzen geprüft worden ist, ähnlich wie ich es im Neuen Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und

Paläontologie 1903, Bd. II, S. 69—82 beschrieben habe. Bei der Auswahl der verschiedenen Methoden kamen mir sehr die Erfahrungen zu statten, welche Hillebrand in seinen „Analysis of rocks“ niedergelegt hat; zahlreiche ältere und neuere Abscheidungs- und Trennungsverfahren haben darin wichtige kritische Besprechungen und manche Verbesserungen erfahren.

Ebensowenig wie alle Methoden sind auch alle in Gesteinen vorkommenden Elemente berücksichtigt, es sind nur diejenigen in Betracht gezogen, deren Bestimmung für den Geologen usw. von Wichtigkeit oder Interesse ist. Besonderer Wert ist auf möglichst direkte Bestimmung der einzelnen Elemente gelegt; indirekte Methoden sind selten verwendet, und zwar nur in den Fällen, wo es zu umständlich oder gar unmöglich ist, die betreffenden Elemente in geeigneter Form abzuscheiden und zur Wägung zu bringen.

Entgegen der jetzt immer mehr gebräuchlichen ionistischen Schreibweise der Analysenresultate sind die Bezeichnungen und Berechnungen nach den älteren Formeln angegeben, welche heute noch wohl ausschließlich bei Mineralogen und Geologen im Gebrauch sind; jedoch lassen sich diese durch eine einfache Rechnung

mit Hilfe der angefügten Tabelle in Ionenformeln umrechnen.

Es würde mich freuen, wenn das Büchlein eine günstige Aufnahme finden würde; gleichzeitig möchte ich aber auch die Bitte an die Herren Fachgenossen richten, mich auf etwaige Mängel aufmerksam machen zu wollen.

Heidelberg, im Oktober 1904.

**M. Dittrich.**

# Inhalt

	Seite
Einteilung der Gesteine . . . . .	1
Vorbereitung eines Gesteins zur Analyse . . . . .	2
<b>A. Analyse der Silikatgesteine . . . . .</b>	<b>4</b>
Aufschluß mit Soda . . . . .	4
Kieselsäure . . . . .	6
Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon, Mangan, Phosphorsäure (Ammoniakfällung) . . . . .	9
Trennung durch Natronschmelze . . . . .	12
a) Abscheidung von Eisen, Mangan, Titan und Zirkon	14
Trennung derselben	
$\alpha$ ) bei Abwesenheit von Zirkon . . . . .	15
1. Titan, Bestimmung durch Ausfällung . . . . .	17
Mangan . . . . .	18
Eisen . . . . .	19
2. Titan, kolorimetrische Bestimmung . . . . .	20
Mangan . . . . .	24
Eisen . . . . .	24
$\beta$ ) bei Anwesenheit von Zirkon . . . . .	24
Abscheidung von Eisen und Mangan . . . . .	24
Mangan . . . . .	25
Eisen . . . . .	26
Titan und Zirkon . . . . .	27
b) Abscheidung von Aluminium und Phosphorsäure	27
Phosphorsäure . . . . .	28
Aluminium . . . . .	30
Calcium . . . . .	30
Magnesium . . . . .	32
Bestimmung der Alkalien . . . . .	34
a) Aufschluß mittels Chlorammonium und Calciumkarbonat . . . . .	34
Kalium . . . . .	41
Natrium . . . . .	43
b) Aufschluß mit Fluß- und Schwefelsäure . . . . .	44

	Seite
Aufschluß mit Borsäure . . . . .	50
Kieselsäure . . . . .	54
Eisen, Aluminium, Mangan, Titan und Zirkon . . . . .	56
Calcium . . . . .	56
Magnesium . . . . .	59
Alkalien . . . . .	60
Glühverlust . . . . .	60
Wasserbestimmung . . . . .	61
Hygroskopisches Wasser . . . . .	61
Gesamtwasserbestimmung . . . . .	63
a) nach Brush-Penfield . . . . .	63
b) nach Jannasch . . . . .	69
c) nach Sipöcz und nach Gooch . . . . .	69
Kohlensäure . . . . .	70
Eisenoxydul . . . . .	71
a) nach Mitscherlich . . . . .	74
b) nach Cooke und Pebal-Dölter . . . . .	76
Phosphorsäure . . . . .	76
Schwefel . . . . .	76
Bestimmung des Schwefels in Sulfate enthaltenden Ge- steinen . . . . .	76
Bestimmung des Schwefels in Sulfide enthaltenden Gesteinen . . . . .	77
Chlor . . . . .	79
Baryum . . . . .	80
Strontium . . . . .	81
Kontrollbestimmungen . . . . .	82
<b>B. Analyse der Karbonatgesteine</b> . . . . .	84
Aufschluß durch Salzsäure . . . . .	84
Glühverlust . . . . .	86
Wasser . . . . .	86
Kohlensäure . . . . .	89
Eisenoxydul . . . . .	91
Phosphorsäure . . . . .	92
Schwefel . . . . .	92
Chlor . . . . .	92
Baryum . . . . .	92
Strontium . . . . .	93
Berechnung der Analysen . . . . .	93
Register . . . . .	96

## Einteilung der Gesteine.

Die Gesteine lassen sich nach ihrer Entstehung in zwei große Gruppen gliedern, in Erstarrungs- („Eruptiv-“) Gesteine und in Sedimentgesteine; die ersteren sind im wesentlichen Silikatgesteine, d. h. die sie zusammensetzenden Mineralien gehören der Gruppe der Silikate an. Unter den Sedimentgesteinen spielen ebenfalls die Silikatgesteine eine wichtige Rolle, daneben finden sich dort auch eine Reihe kieselsäurefreier Gesteine, welche zum Teil einen wichtigen Anteil an dem Aufbau der Gebirge nehmen, es sind dies besonders die Karbonate, z. B. Kalksteine und Dolomite. Diese beiden Gruppen sind in der folgenden Beschreibung der Analyse in erster Linie berücksichtigt, doch wird es auch danach keine Schwierigkeit verursachen, Zersetzungsprodukte von Gesteinen, Tone, Mergel usw. zu analysieren, da der Gang ihrer Analyse sich leicht in den der Silikate bzw. Karbonate einordnen läßt. Auf einige Gruppen von Mineralien, welche nur selten gebirgsbildend auftreten, und weniger wichtig sind, wie Gips, Steinsalz usw. ist im folgenden nicht eingegangen, zumal da ihre Zu-

sammensetzung sehr einfach und ihre Untersuchung nach den üblichen Regeln der Mineralanalysen ohne Schwierigkeit auszuführen ist.

Die chemische Untersuchung der beiden genannten großen Gruppen ist im allgemeinen die gleiche; doch macht die Analyse der Silikatgesteine, besonders auch infolge ihrer schwereren Zerlegbarkeit und ihrer Reichhaltigkeit an akzessorischen Gemengteilen wesentlich größere Schwierigkeiten; aus diesem Grunde ist sie an erster Stelle und sehr eingehend behandelt. Die Zusammensetzung der Karbonatgesteine ist verhältnismäßig viel einfacher, daher gestaltet sich auch ihre chemische Untersuchung wesentlich leichter, und es genügen bei der Beschreibung vielfach die Hinweise auf die Analyse der Silikatgesteine.

### Vorbereitung eines Gesteins zur Analyse.

Zur Analyse werden möglichst frische Stücke, etwa 20 bis 50 g, je nach der fein- oder grobkörnigen Beschaffenheit des Gesteins, in starkes weißes Papier eingewickelt und auf einer Stahlplatte durch einige kräftige Schläge mit einem gut gehärteten Hammer zerkleinert; anhängende Papierreste werden durch sorgfältiges Auslesen entfernt, die feineren Teile mittels eines blanken Messingdrahtnetzes abgeseibt. Zur weiteren Zerkleinerung der gröberen Stückchen benutzt man einen guten Stahlmörser, sog. Diamantmörser.

Damit sich keine Eisenteilchen dem Pulver beimengen, muß man sehr vorsichtig sein und das Pistill unter stetem Drehen nur leicht mit einem Holzklötzchen an Stelle eines Hammers klopfen. Zur Erlangung einer guten Durchschnittsprobe entnimmt man von dem jetzt erhaltenen gröblichen Pulver etwa 10 g in mehreren kleineren Portionen und zerreibt diese in Mengen von jedesmal  $\frac{1}{2}$  bis 1 g in einer Achat- schale so fein, daß sich das Pulver vollkommen in die Poren der Haut einreiben läßt. Beuteln des Pulvers ist nicht anzuraten, weil dadurch leicht Fäserchen der Leinwand in die Substanz gelangen und Störungen durch Reduktion z. B. bei der Eisenoxydulbestimmung hervorrufen können, und andererseits auch chemische Umwandlungen (Oxydation von FeO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Glimmer usw.) leicht möglich sind.

Das feine Gesteinspulver kann im lufttrockenen Zustande für die einzelnen Bestimmungen verwendet werden. Ein zweistündiges Liegenlassen über wasserfreiem trockenen Sand ist gestattet und auch zu empfehlen; ein Trocknen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure oder bei 100° dürfte besonders bei zeolithehaltenden Gesteinen bedenklich sein.

Da beim Aufbewahren des so vorbereiteten Pulvers leicht eine Entmischung stattfindet, indem die spezifisch schwereren Anteile zu Boden sinken, muß vor jeder Entnahme zur Analyse der Inhalt des Aufbewahrungsgefäßes, wozu am besten ein Pulvergläschen dient, gut durchgeschüttelt werden.



## A. Analyse der Silikatgesteine.

Nur wenige Silikate, insbesondere die Zeolithe und z. B. auch Wollastonit, werden beim Erhitzen mit konz. Salzsäure vollständig unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Auf Silikatgesteine wirkt Salzsäure gar nicht oder nur unvollständig ein; infolgedessen müssen diese durch energischer wirkende Mittel zerlegt, „aufgeschlossen“ werden.

Für diesen Zweck sind eine ganze Reihe von Methoden seit langer Zeit im Gebrauch, und einige weitere sind in letzter Zeit hinzugekommen.

### Aufschluß mit Soda.

Die älteste und auch jetzt noch allgemein angewandte Aufschlußmethode besteht darin, das feingepulverte Mineral oder Gestein mit einem großen Überschuß von Natrium- oder Natrium-Kaliumkarbonat zu schmelzen; Orthoklas z. B. wird in folgender Weise zerlegt:  $2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 6 \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 5 \text{CO}_2$ . Dadurch bilden sich Alkalisilikat und die Oxyde bzw. Karbonate der Basen; beim Aufnehmen mit Wasser und Salzsäure gehen die letzteren in Lösung, während die Kieselsäure sich abscheidet. Die Alkalien müssen bei dieser Aufschlußmethode in einer besonderen Portion bestimmt werden.

Soda-  
aufschluß

Zur Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  wird etwa 1 g des, wie oben Seite 3

beschrieben, vorbereiteten Gesteinpulvers in einem großen Platintiegel mit der sechsfachen Menge reinen, wasserfreien, kohlsauren Natriums<sup>1</sup> mittelst eines dicken Platindrahtes oder dünnen Glasstabes gemischt und letzterer mit kohlsaurem Natrium abgespült.

Die Anwendung von kohlsaurem Natrium ist dem vielfach gebräuchlichen Natrium-Kaliumkarbonat zum Aufschließen vorzuziehen, da Natriumsalze nicht so fest wie Kaliumsalze den einzelnen Niederschlägen anhaften resp. mitgerissen werden, und die Wirkung des Natriumkarbonates allein infolge des höheren Schmelzpunktes eine intensivere ist.

Der Tiegel wird mit dem Deckel bedeckt, zunächst etwa 10 Minuten mit kleiner Flamme, hierauf, bis das Spritzen aufgehört hat, mit der allmählich auf ihre größte Wirkung gesteigerten Flamme eines Teclubrenners erhitzt und schließlich  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde, je nach der Zusammensetzung des Gesteins, vor dem Gebläse geglüht, bis das gleichmäßige Fließen der Schmelze die Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und damit gleichzeitig des Aufschlusses anzeigt; zuletzt müssen auch die Seitenwände des Tiegels und der Deckel geglüht werden, um dadurch etwa Hinaufgespritztes aufzuschließen. Wenn sich alles in einem gleichmäßigen Fluß befindet, legt man den Deckel auf ein sauberes

<sup>1</sup> Die Reinheit des verwendeten Natriumkarbonats ist für diesen Aufschluß von großer Bedeutung; man prüfe dasselbe auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$ ; 10 g dürfen höchstens 0,1 g fremde Bestandteile enthalten.

Uhrglas beiseite, faßt den noch glühend heißen Tiegel mit einer am besten mit Platinspitzen versehenen Zange, verteilt die Schmelze durch drehende Bewegung auf die Tiegelwandungen und setzt, sowie die Masse zu erstarren beginnt, den Tiegel so in ein in kaltem Wasser stehendes Tondreieck, daß nur der untere Teil des Tiegels in das Wasser taucht. Auf diese Weise lockert sich die Schmelze etwas von den Tiegelwandungen und läßt sich durch vorsichtiges Klopfen und Drücken ziemlich vollständig herausbringen; vorteilhaft ist es auch, die Schmelze mit wenig Wasser im Tiegel anzufeuchten, sie läßt sich dann besser mit dem Spatel zerkleinern. Die Schmelze gibt man in ein geräumiges Becherglas; der noch im Tiegel und am Deckel hängende Rest wird mit heißem Wasser und wenig verdünnter Salzsäure gelöst und ebenfalls in das Becherglas gebracht.

#### Kieselsäure.

Abscheidung  
der  
Kieselsäure

Zur Abscheidung der Kieselsäure und Lösung der Basen fügt man zu der in dem Becherglase befindlichen Schmelze, unter Bedecken mit einem Uhrglase, ca. 60 ccm konz. reine Salzsäure hinzu und erwärmt unter öfterem Umrühren mit einem Glasstab, bis keine harten Teilchen mehr bemerkbar sind. Auf diese Weise lösen sich sämtliche Basen, während die Kieselsäure sich teils flockig abscheidet, teils aber noch in Lösung bleibt. Bei Gegenwart von Mangan ist die Schmelze vielfach grün, die Lösung rosa gefärbt; man

erwärmt dann so lange, bis die Rosafärbung verschwindet, und fügt eventuell zur Reduktion des gebildeten Permanganates einige Tropfen Alkohol hinzu.

Um die Kieselsäure unlöslich zu machen, spült man den Inhalt des Becherglases, nachdem die Kohlensäure vertrieben ist, in eine größere Platinschale oder weniger gut in eine Berliner Porzellanhenkelschale und bringt zuletzt unter Umrühren mittelst eines Platinspatels und Zerkleinern der gröberer Teilchen alles zur Trockne, bis die Masse nur noch schwach gelblich gefärbt und ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrzunehmen ist. So läßt man die Schale noch etwa eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade stehen und durchfeuchtet nach dem Erkalten den Inhalt mit ungefähr 10 ccm konz. Salzsäure, läßt jedoch ohne zu erwärmen wieder 15 Minuten zur Lösung der gebildeten basischen Chloride stehen, fügt ca. 100 ccm heißes Wasser hinzu und erwärmt schließlich noch  $\frac{1}{4}$  Stunde unter mehrmaligem Umrühren auf dem Wasserbade. Nun erst kann die ungelöst zurückbleibende amorphe Kieselsäure abfiltriert werden. Am besten geschieht dies, indem man sie nach dem Absitzen durch mehrmaliges Dekantieren mit heißem Wasser, anfänglich unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure, von dem größten Teile der anhängenden Salzlösung befreit, hierauf selbst auf das Filter bringt und mit heißem Wasser sorgfältig auswäscht, bis eine Probe des ablaufenden Wassers mit Rhodan-Kalium keine Eisen- oder mit Silbernitrat keine Chlorreaktion mehr gibt. Das Filtrat

wird dann von neuem in derselben Platinschale zur Trockne eingedampft und in gleicher Weise behandelt. Nur bei Gegenwart von viel Magnesium ist es hier vor der Salzsäurezugabe vorteilhaft, die Schale mit Inhalt eine Viertelstunde im Trockenschrank auf  $110-120^{\circ}$ <sup>1</sup> zu erhitzen, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen. Beim Aufnehmen mit Salzsäure und Wasser hinterbleiben noch geringe Mengen von Kieselsäure, welche aber infolge von Beimengungen meist viel dunkler gefärbt sind, als die zuerst abgeschiedenen Anteile. Nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen werden beide Filter mit der Kieselsäure in einem größeren gewogenen Platintiegel naß verascht, erst über dem Bunsenbrenner und schließlich mindestens 5 Minuten vor dem Gebläse geglüht; nur so ist es möglich, sämtliches Wasser der Kieselsäure zu entziehen.

Die auf diese Weise erhaltene Kieselsäure ist nie vollständig rein, sie enthält gewöhnlich Titansäure, falls solche im Gestein vorhanden, und etwas Tonerde und Eisenoxyd. Wenn das Gewicht nach nochmaligem Glühen konstant geworden ist, durchfeuchtet man den Tiegelinhalt mit ca. 10—15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, fügt etwa 5—10 ccm reine Flußsäure hinzu und verdampft alles im Flußsäureabzug anfangs mit kleiner Flamme, indem man den Tiegel auf eine dicke Asbestpappe stellt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Den hinterbleibenden, meist durch Eisen etwas

<sup>1</sup> Nicht höher, weil sich sonst ein durch Salzsäure leicht zersetzbares Magnesiumsilikat bilden würde.

rötlich gefärbten Rückstand<sup>1</sup> erhitzt man unter Zusatz von einem Körnchen kohlen-sauren Ammoniums — zur möglichst vollständigen Entfernung der Schwefelsäure — mit dem Bunsenbrenner anfangs gelinde und schließlich ziemlich stark. Das Gewicht des Rückstandes muß natürlich von dem der anfänglich gefundenen Kieselsäure in Abzug gebracht werden. Die Differenz ist reine Kieselsäure.

**Eisen, Aluminium, Titan, Zirkon, Mangan, Phosphorsäure  
(Ammoniakfällung).**

Die Filtrate von der Kieselsäure werden auf ungefähr 200 ccm eingedampft, in einem großen Becherglase zum Kochen erhitzt, vom Feuer hinweggenommen, mit ca. 10 ccm konz. Chlorammoniumlösung<sup>2</sup> und 5 bis 10 ccm reinem 3%igen Wasserstoffsperoxyd<sup>3</sup> versetzt und mit kohlen-säurefreiem Ammoniak in geringem Überschuß gefällt.

Fällung von  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
usw. durch  
Ammoniak

Um zu prüfen, ob Ammoniak im Überschuß vorhanden ist, darf die über der Flüssigkeit stehende Luft nur durch Fächeln mit der Hand, nicht durch Blasen mit dem Munde, entfernt werden, weil letzteres, d. h.

<sup>1</sup> Hat der Rückstand ein milchigweißes Aussehen, so ist dies ein charakteristisches Zeichen der Anwesenheit größerer Mengen von Phosphaten, Titansäure und Zirkonerde.

<sup>2</sup> Um Magnesium möglichst in Lösung zu halten.

<sup>3</sup> Zur vollständigen Oxydation des Eisens und gleichzeitigen Abscheidung des Mangans. Vergl. hierzu Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 35, 4072—73 (1902).

der Kohlensäuregehalt der ausgeatmeten Luft das Mit-  
ausfallen des Kalkes begünstigen könnte.

Den entstandenen gelatinösen Niederschlag, welcher  
Tonerde, Eisenoxyd, Titansäure, Zirkonerde,  
Mangandioxyd und Phosphorsäure (gewöhnlich als  
Aluminiumphosphat) und noch etwas Kalk und Magnesia  
enthalten kann, bringt man sogleich auf zwei große, gut  
an den Trichtern anliegende Filter und wäscht ihn ohne  
Anwendung der Luftpumpe mit heißem Wasser vielleicht  
6 bis 8 mal aus. — Den Niederschlag mit der Pumpe  
abzusaugen, ist nicht zu empfehlen, da sich dabei in  
demselben leicht Kanäle bilden können, durch welche das  
Wasser ohne auszuwaschen rasch abläuft, und auch die hin-  
durch gesogene kohlensäurehaltige Luft den Kalk teilweise  
ausfällen kann, während durch das zwar etwas langsamere  
Arbeiten ohne Saugpumpe der Niederschlag sich viel  
besser auswaschen läßt, besonders wenn man dafür Sorge  
trägt, denselben durch einen scharfen Strahl mittelst  
der Spritzflasche beim jedesmaligen Erneuern des ab-  
geflossenen Wassers tüchtig aufzurühren.

Da dieser Niederschlag gewöhnlich etwas Calcium,  
Magnesium und auch Alkalien mitzureißen pflegt, muß  
er noch einmal gelöst und wieder gefällt werden. Zu  
diesem Zwecke gibt man die Filter mit dem Niederschlage  
in das vorher benutzte Becherglas, fügt 5 bis 10 ccm konz.  
Salzsäure hinzu, erwärmt, bis alles gelöst und die Filter  
vollständig zu Brei zerfallen sind, und fällt von neuem,  
ohne vorher die Filterteilchen abzufiltrieren, nochmals  
heiß mit Ammoniak unter Zusatz von etwas Chlor-

ammonium und einigen Kubikzentimetern Wasserstoff-superoxyd. Diesmal darf jedoch der Niederschlag nicht sofort abfiltriert werden; sind namentlich größere Mengen von Magnesium vorhanden, so muß die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zur Zerlegung der Magnesium-Aluminate<sup>1</sup> noch einige Zeit, etwa 5 Minuten, im Kochen erhalten werden, wobei sorgfältig darauf geachtet werden muß, daß immer Ammoniak in geringem Überschuß vorhanden ist, da sonst leicht infolge Dissoziation des Chlorammoniums eine teilweise Wiederauflösung der Fällung eintreten könnte. Nach dem Filtrieren und gründlichem Auswaschen werden die Filter in demselben Tiegel, welcher die Rückstände von der Kieselsäure enthält, naß verascht und nur schwach geglüht, da bei starkem Glühen die Oxyde später nicht mehr in Lösung zu bringen sind. Infolge der Beimengung der von der ersten Fällung herrührenden fein verteilten Filter ballt sich der Glührückstand nicht zu festen Klumpen zusammen, sondern bildet ein äußerst feines bräunlich gefärbtes Pulver,<sup>2</sup> welches durch die Natronschmelze (s. u.) sehr leicht angegriffen wird.

Der Niederschlag kann also enthalten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ferner etwas  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  an Phosphorsäure gebunden. Da Phosphate in Gesteinen nur in geringer Menge vorzukommen

<sup>1</sup> Vergl. A. Knop, Beiträge zur Kenntnis einiger Glieder der Glimmerfamilie. Z. f. Kryst. 1887, XII. 592.

<sup>2</sup> Vergl. hierzu Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 37, 1840—42 (1904).



pflegen, braucht bei der folgenden Trennung der Oxyde auf Phosphorsäure nicht besondere Rücksicht genommen zu werden.

Trennung  
des Ammo-  
niaknieder-  
schlages  
(Natron-  
schmelze)

Zur Trennung schmilzt man die Oxyde mit reinem Ätznatron im Silbertiegel; beim Auslaugen mit Wasser hinterbleiben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ <sup>1</sup>,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  unlöslich auf dem Filter, während  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  an Natrium gebunden in das Filtrat übergehen. Diese Methode ist der sonst gebräuchlichen durch wäßriges Kalium- oder Natriumhydroxyd vorzuziehen, da man mittelst der Schmelze bessere Resultate erhält und auch nicht erst nötig hat, die Oxyde durch Salzsäure wieder in Lösung zu bringen.

Man gibt die schwach geglühten Oxyde mit Hilfe einer Federfahne in einen geräumigen starkwandigen Silbertiegel von ca. 5 cm Höhe und 4,5 cm oberem Durchmesser und überschichtet sie mit etwa 4 bis 6 g grob gepulvertem, aus metallischem Natrium bereitetem reinem (eisenfreiem!) Natriumhydroxyd. Sollten Teilchen des Niederschlages sich nicht aus dem Platintiegel entfernen lassen, so schmilzt man sie mit wenig entwässerter Soda (1 bis 2 g), löst die Schmelze in verdünnter Salzsäure und fällt die Oxyde von neuem wieder durch Ammoniak; nach dem Auswaschen und Veraschen fügt man sie der Hauptmenge zu. Der Silbertiegel wird zunächst einige Zeit zur Verjagung der anhaftenden Feuchtigkeit und des bei der Reaktion ent-

<sup>1</sup> Als Natriummetatitanat.

stehenden Wassers mit kleiner Flamme erwärmt, sodann stärker erhitzt und schließlich, wenn das Spritzen aufgehört hat, etwa 10 Minuten bei mäßiger Rotglut erhalten, wobei einige Male vorsichtig umgeschüttelt werden muß, damit alle Teilchen des Niederschlages an der Reaktion teilnehmen können. Der Deckel darf während der ganzen Operation nicht fest schließen, sondern muß nur leicht aufgelegt sein, da er sonst festklebt und nur schwer wieder los zu bekommen ist.

Nach dem Erkalten legt man den Tiegel in eine tiefe Schale von Berliner Porzellan, füllt dieselbe zur Hälfte mit heißem Wasser und bringt durch Bewegen die Schmelze in Lösung; die letzten Spuren des am Tiegel und Deckel meist festhaftenden Eisenoxydes entfernt man durch wenig verdünnte Salzsäure und gibt auch diese zu der alkalischen Flüssigkeit in der Porzellanschale. Um eventuell höhere lösliche Oxydationsstufen von Mangan, wie Manganate und Permanganate, in unlösliches Mangandioxyd überzuführen, fügt man einige Kubikzentimeter reiner Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und erwärmt die Schale unter mehrmaligem Umrühren auf dem Wasserbade. Hierdurch setzt sich das Eisenoxyd und alles Mangan als meist dunkelbraun gefärbter Niederschlag ziemlich vollständig zu Boden und läßt sich leicht filtrieren. Nach einer Viertelstunde Erwärmens wird die über dem Niederschlage stehende stark alkalische Flüssigkeit durch ein großes Filter von 15 cm Durchmesser gegossen, der Niederschlag erst mehrere Male mit heißem Wasser dekantiert, endlich

selbst auf das Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen allzulange fortzusetzen und den Niederschlag mittelst eines scharfen Wasserstrahls aufzurühren, ist nicht ratsam, da sonst leicht Teilchen desselben mit durchs Filter gehen.

Eisen ev.  
Mangan,  
Titan und  
Zirkon

Da das auf dem Filter zurückbleibende Eisen-oxyd usw. noch ziemlich stark alkalihaltig ist, würde es nach dem Veraschen und Glühen ein zu hohes Gewicht ergeben. Infolgedessen muß der Niederschlag noch einmal, am besten gleich auf dem Filter, in mäßig verdünnter, warmer Salzsäure gelöst werden.<sup>1</sup> Hierbei bleibt gewöhnlich etwas Chlorsilber, aus dem Silbertiegel stammend, zurück, welches durch Filtrieren zu entfernen ist. Das Filtrat wird von neuem mit Ammoniak in ziemlichem Überschuß unter Zusatz von wenig Wasserstoff-superoxyd, zur Abscheidung des Mangans, gefällt; ein Überschuß von Ammoniak ist notwendig, um den Rest des Chlorsilbers, welches bekanntlich in Eisenchlorid etwas löslich ist, vollständig in Lösung zu bringen. Um den Eisenniederschlag nach dem Veraschen in möglichst feinpulveriger Form zu erhalten, empfiehlt es sich, vor dem Filtrieren ein in einem Reagensglase durch kräftiges Schütteln mit Wasser vollständig zu Brei zerkleinertes Filter hinzuzufügen; dadurch filtriert auch gleichzeitig der Niederschlag wesentlich rascher und läßt sich leichter auswaschen. Bei irgend größeren Mengen gibt man die Fällung besser auf zwei Filter

<sup>1</sup> S. o. S. 10 unten.

und wäscht sie rasch mit heißem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion mehr gibt, da sonst bei dem nachherigen Veraschen durch Wechselersetzung leicht flüchtiges Eisenchlorid gebildet werden könnte. Die Filter mit dem Niederschlage werden hierauf im Platintiegel naß verascht und der Rückstand ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ev.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ ) über dem vollen Bunsenbrenner einige Zeit geglüht und gewogen.

Das zuletzt erhaltene Filtrat muß mit Essigsäure angesäuert, eingedampft und mit Ammoniumoxalat auf Calcium und das Filtrat davon durch Natriumphosphat und Ammoniak auf Magnesium geprüft werden; die eventuell hier ausfallenden Niederschläge sind später mit den Hauptniederschlägen von Calciumoxalat bzw. Magnesium-Ammoniumphosphat zu vereinigen.

Enthält das Gestein Titansäure und Zirkonerde, so befinden sich diese bei dem Eisenoxyd, da sie als unlösliche Natriumsalze bei der Natronschmelze beim Eisen geblieben und nun wieder mit Ammoniak als Oxyhydrate ausgefallen waren.

Ist nach voraufgegangener mikroskopischer Untersuchung nur Titansäure zugegen, so vermischt man, wenn das Gewicht des Glührückstandes konstant geworden ist, denselben in dem vorher benutzten Platintiegel mit etwa der 20 fachen Menge vorher entwässerten und geschmolzenen Kaliumhydrosulfates ( $\text{KHSO}_4$ ) und gibt noch etwas davon als Schutzschicht darüber. Sodann erwärmt man den Tiegel im Abzug anfangs

Trennung  
von Titan,  
Eisen und  
Mangan bei  
Abwesenheit  
von Zirkon

ganz gelinde mit leicht aufgelegtem Deckel, erhitzt später, wenn das noch anhaftende Wasser entfernt ist und das Spritzen aufgehört hat, stärker und erhält schließlich alles eine Zeitlang in ruhigem Schmelzfluß bei dunkler Rotglut, ohne dabei die Hitze so hoch zu steigern, daß eine Zersetzung des Kaliumhydro-sulfates eintreten kann. Damit das in dem letzteren enthaltene Schwefelsäureanhydrid imstande ist, auf das Eisenoxyd usw. lösend einzuwirken, darf die Schmelze nur ganz langsam erfolgen; gewöhnlich ist sie erst in 1 bis 2 Stunden beendet. Haben sich während des Schmelzens Teilchen des Niederschlages an den Tiegelwandungen emporgezogen, so müssen diese durch vorsichtiges Umschwenken oder Erhitzen des Tiegels in schräger Stellung wieder in die Schmelze zurückgebracht werden. Wenn alles klar ist, läßt man die Masse bei bedecktem Tiegel ein- bis zweimal eben aufschäumen und dreht dann sofort die Flamme ab. Infolge der Einwirkung des schmelzenden Kaliumhydro-sulfates, bezw. des daraus entstandenen Pyrosulfates, bilden sich die Sulfate von Eisen, Mangan und Titan, welche sich in Wasser lösen. Nach dem Erkalten gibt man den Tiegel mit Deckel in ein Becherglas und überschichtet alles mit kaltem Wasser. Wenn sich die Schmelze gelöst hat, was gewöhnlich erst am andern Tage der Fall ist, wird Tiegel und Deckel mit kaltem Wasser abgespült, und die Lösung von einem event. Rückstande abfiltriert. War derselbe rein weiß, so kann dies Kieselsäure sein, welche aus den Gefäßen stammt und nicht zu berück-

sichtigen ist; doch empfiehlt sich eine Prüfung durch Abdampfen mit einigen Tropfen Fluß- und einem Tropfen Schwefelsäure. Ein gefärbter Rückstand dagegen muß nach dem Trocknen noch einmal im Platintiegel mit Kaliumhydrosulfat verschmolzen und in gleicher Weise weiter behandelt werden.

In der erhaltenen Lösung läßt sich Titansäure durch Kochen quantitativ als  $\text{TiO}_2$  ausfällen, oder auch kolorimetrisch bestimmen.

Im ersteren Falle ist es nötig, um ein Mitfallen des Eisens zu verhindern, dieses durch Schwefelwasserstoff zu reduzieren und die Fällung im Kohlensäurestrom vorzunehmen; im Filtrat von der Titansäure befinden sich dann noch Eisen und Mangan.

Man leitet deshalb in die verdünnte schwachsaure und, wenn erforderlich, durch etwas Natriumkarbonatlösung beinahe neutralisierte Lösung der Schmelze in der Kälte Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein, filtriert nach dem Absitzen des ausgeschiedenen Schwefels von diesem in einen kurzhalsigen 1 Literkolben von Jenenser Glas ab und erhitzt die Flüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure langsam zum Kochen. Bei Gegenwart von Titansäure scheidet sich diese allmählich in Form eines weißen Pulvers aus. Um sie vollständig zur Abscheidung zu bringen, muß die Flüssigkeit noch  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Erneuern des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten und sofort durch ein doppeltes Filter filtriert werden; ist das Filtrat anfangs trübe, so gibt man die bereits durchgelaufene Flüssigkeit nochmals

auf das Filter. Die so abgeschiedene Titansäure wird mit heißem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen, naß verascht, geglüht und als  $\text{TiO}_2$  gewogen.<sup>1</sup> — An den Kolbenwandungen bleiben gewöhnlich noch sehr geringe Mengen Titansäure äußerst fest haften, welche durch Zusatz von heißem Wasser und etwas reiner Natronlauge abgelöst, nach dem Ansäuern mit Essigsäure abfiltriert und ebenfalls bestimmt werden können. — Zur Prüfung, ob sämtliche  $\text{TiO}_2$  ausgefällt war, muß das Filtrat nochmals zum Sieden erhitzt und eventuell sich noch abscheidende  $\text{TiO}_2$  wie vorher behandelt werden.

Eisen und  
Mangan

In dem Filtrat von der Titansäure befindet sich das ganze Eisen zusammen mit den meist geringen Mengen Mangan. Um letzteres abzuschneiden,<sup>2</sup> versetzt man das noch warme Filtrat mit etwas verdünnter Schwefelsäure und 20 bis 40 ccm einer 10%igen filtrierten Ammoniumpersulfatlösung und erwärmt unter mehrmaligem Umrühren einige Stunden auf dem schwach siedenden Wasserbade. Dadurch scheidet sich alles Mangan als Superoxydhydrat vollständig aus und kann nach dem Absitzen abfiltriert werden; das Filtrat enthält nur noch Eisen.

Das abgeschiedene Mangan ist jedoch nicht völlig

<sup>1</sup> Bei erheblichem Eisengehalt ist die geglühte Titansäure oft rötlich gefärbt, zur Reinigung muß sie dann nochmals mit Kaliumhydrosulfat geschmolzen und von neuem gefällt werden.

<sup>2</sup> Vergleiche hierzu: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 35, 4072—73 (1902).

rein, sondern stets etwas eisenhaltig; zur Trennung empfiehlt sich die Acetatmethode. Man löst den meist geringen Niederschlag auf dem Filter in wenig starker warmer Salzsäure, filtriert in ein ca. 200 ccm fassendes Becherglas und versetzt die Lösung in der Kälte so lange mit verdünnter reiner Sodalösung, bis eine bleibende Opaleszenz entsteht. Diese beseitigt man sodann durch wenig verdünnte Salzsäure, fügt etwa 1 bis 2 g Ammoniumacetat hinzu, verdünnt mit 50 bis 100 ccm siedend heißem Wasser, kocht einige Minuten auf, filtriert sofort ab und wäscht den Niederschlag von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit heißem Wasser aus. Bei der meist geringen Menge ist eine Gefahr des Mitreißen von Mangan kaum zu befürchten, und eine nochmalige Lösung und Wiederfällung ist daher nicht erforderlich.

Aus dem Filtrat fällt man das Mangan durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit Ammoniak und Ammoniumpersulfatlösung als Mangandioxyd, wäscht es gut aus, verascht und glüht den Niederschlag bei Luftzutritt im Platin- oder auch Porzellantiegel und bringt ihn als  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zur Wägung; für die Analyse rechnet man die gefundene Menge durch Multiplikation mit 0,9301 auf  $\text{MnO}$  um. Die Lösung des Glührückstandes in warmer Salzsäure darf mit Rhodankalium nur eine schwache Rotfärbung geben, sonst enthält das Mangan noch viel Eisen, und es muß die ganze Operation nochmals wiederholt werden.

In dem sauren Hauptfiltrate vom Mangan (S.18) wird das noch darin enthaltene Eisen nach entsprechendem



Eindampfen mittelst Ammoniak durch doppelte Fällung abgeschieden und mit dem oben bei der Trennung vom Mangan durch die Acetatmethode erhaltenen Eisenhydroxyd zusammen verascht, vor dem Bunsenbrenner geglüht und als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bestimmt. — Fast ebenso genau berechnet man auch den Eisengehalt aus der Summe von Eisen, Mangan und Titan durch Differenz.

b) Kolori-  
metrische  
Bestimmung  
der Titans

Die kolorimetrische Bestimmung der Titansäure<sup>1</sup> beruht auf der mehr oder weniger starken orangegelben Färbung, welche Wasserstoffsperoxyd in einer sauren titansäurehaltigen Flüssigkeit infolge Bildung von  $\text{TiO}_2$  hervorbringt.

Da die Intensität der Färbung proportional dem Titansäuregehalt ist, läßt sich dadurch das Titan kolorimetrisch bestimmen. Anwesenheit von Fluoriden, wie solche aus unreinem Wasserstoffsperoxyd herrühren können, beeinträchtigen schon in kleinen Mengen die Genauigkeit, ebenso müssen Chrom-, Vanadin- und Molybdänsäure abwesend sein, da diese gleichfalls mit Wasserstoffsperoxyd Färbungen geben. Eisen stört in geringen Mengen nicht, bei höherem Eisengehalt bringt man eine demselben entsprechende Korrektur bei der für Titansäure erhaltenen Zahl an. Die färbende Wirkung von 0,1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in 100 ccm 5% iger schwefelsaurer Lösung entspricht 0,2 mg  $\text{TiO}_2$ ; bei 1 g Gestein würde die Korrektur bei 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nur 0,02% betragen, ein kaum in Betracht kommender Faktor.

<sup>1</sup> Nach A. Weller: Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 15. 2592 (1882.)

Die zu untersuchende Lösung muß zur Vermeidung der Rückbildung von Metatitansäure, welche durch Wasserstoffsüperoxyd nicht gefärbt wird,<sup>1</sup> mindestens 5% Schwefelsäure enthalten.

Als Vergleichsflüssigkeit stellt man sich eine Titansäurelösung von bekanntem Gehalt her. Zu diesem Zweck gibt man 0,6003 g mehrfach umkristallisiertes und bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknetes Titanfluorkalium,  $K_2TiF_6$  (0,2 g  $TiO_2$  entsprechend) in einen größeren Platintiegel, dampft mehrere Male vorsichtig mit starker Schwefelsäure ein, gibt sodann einige Gramm Kaliumhydrosulfat hinzu und erhitzt alles längere Zeit auf dunkle Rotglut, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Nach dem Erkalten löst man den Tiegelinhalt in kaltem Wasser, gibt die Lösung in ein 200 ccm-Kölbchen, fügt 6 bis 8 ccm konz. Schwefelsäure hinzu und füllt zur Marke auf; jeder Kubikzentimeter dieser Flüssigkeit enthält 0,001 g = 1 mg  $TiO_2$ . Von dieser Lösung gibt man jedesmal kurz vor dem Gebrauch 10 ccm aus einer Bürette in ein 100 ccm-Kölbchen, fügt einige Kubikzentimeter reiner 3% iger Wasserstoffsüperoxydlösung hinzu, füllt zur Marke auf und schüttelt gut um. Dies ist die später zu gebrauchende „Vergleichslösung“; jeder Kubikzentimeter derselben enthält 0,1 mg  $TiO_2$ .

Vergleichs-  
lösung

<sup>1</sup> Vergl. hierzu Hillebrand, Some principles and methods of rock analysis. Bulletin of the United States Geological Survey. Nr. 176, p. 68.

Ausführung  
der kolori-  
metrischen  
Bestimmung

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung gibt man zu der oben nach Seite 15—17 erhaltenen Lösung der Kaliumhydrosulfatschmelze einige Kubikzentimeter reines Wasserstoffsperoxyd, bis eine weitere Zunahme der Färbung der Lösung nicht mehr zu bemerken ist. Die Lösung spült man in einem Maßkolben von 250 ccm und bei größerem Titansäuregehalt, welcher sich schon an der ziemlich dunklen Orangefärbung kenntlich macht, in einem solchen von 500 ccm, fügt soviel Schwefelsäure hinzu, daß die Lösung 5% davon enthält, füllt zur Marke auf und schüttelt gut um. Mit dieser Lösung füllt man den einen Zylinder des unten beschriebenen Kolorimeters,<sup>1</sup> in den anderen gibt man

<sup>1</sup> Apparat zur kolorimetrischen Titanbestimmung, nach Hillebrand a. a. O. S. 70. Derselbe besteht aus einem länglichen, innen geschwärzten Pappkasten (*a*) (Länge 35 cm, Höhe 13 cm, Breite 12 cm).

Auf der einen Seite ist er durch eine Glasplatte (*b*) geschlossen, hinter welcher zwei, aus planparallelen weißen Glasplatten zusammengekittete Zylinder (*c* und *c*<sub>1</sub>) (die Kolorimeterzylinder) von genau gleichen Dimensionen (Höhe 12 cm, innere Weite 2,8 bzw. 3 cm) sich befinden; die in der Längsrichtung des Kastens liegenden Seiten der Zylinder sind durch Überziehen der Außenseite mit schwarzem Papier zur Vermeidung von Reflexen geschwärzt. Hinter den Zylindern folgt eine geschwärzte Zwischenwand (*d*), welche längliche Ausschnitte besitzt, die etwas schmaler als die Glaszylinder sind. Ein zwischen dieser Wand und dem Zylinder beweglicher Schieber (*e*) wird bei Ausführung der Bestimmungen jedesmal soweit emporgezogen, daß Licht nur durch die zu vergleichenden Lösungen hindurchgehen kann.

Beim Gebrauch richtet man den Apparat so gegen ein Fenster, daß beide Kolorimeterzylinder gleichmäßig beleuchtet sind; künstliches Licht ist nicht zu gebrauchen.

aus einer Bürette genau 10 ccm der oben beschriebenen Vergleichslösung und läßt aus einer anderen Bürette so viel Wasser zufließen, bis nach dem Umrühren die Farbe in beiden Zylindern gleich ist; zur Kontrolle

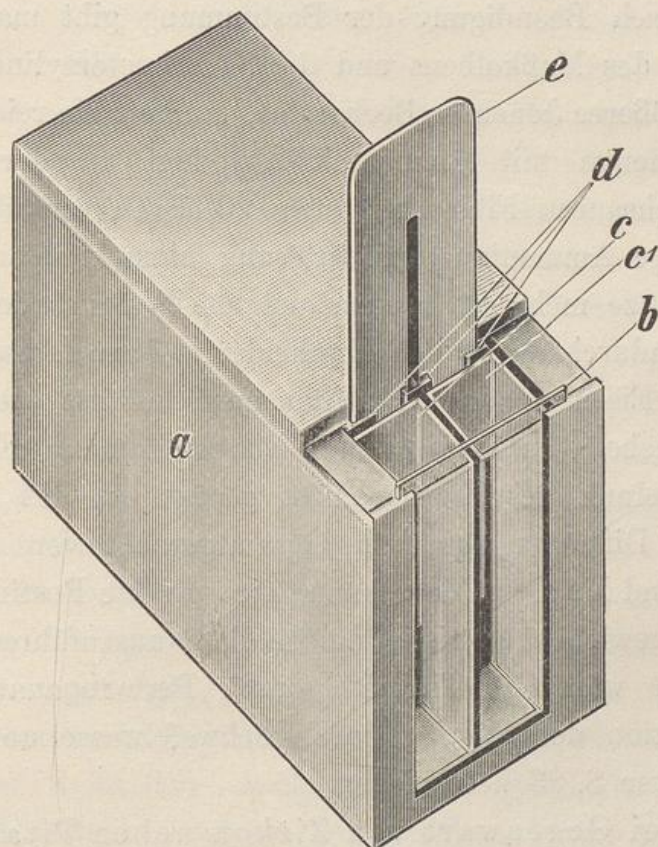


Fig. 1. Apparat zur kolorimetrischen Bestimmung der Titansäure.

fügt man dann nochmals 10 ccm Vergleichslösung hinzu und hierauf Wasser bis wieder Farbgleichheit erreicht ist; beide Versuche müssen übereinstimmen.

Zu den 10 ccm Vergleichslösung z. B. mußten noch 15 ccm Wasser gegeben werden, um mit der zu untersuchenden auf 250 ccm aufgefüllten Lösung gleiche Färbung zu erhalten; in

den 10 ccm der ursprünglichen sowohl wie in den 25 ccm der durch die 15 ccm Wasser verdünnten Vergleichslösung sind 1 mg  $\text{TiO}_2$  enthalten, folglich in den 250 ccm der zu untersuchenden Lösung  $10 \times 1 \text{ mg} = 10 \text{ mg TiO}_2$ , das ist bei Anwendung von 1 g Gesteinspulver 1%  $\text{TiO}_2$ .

Nach Beendigung der Bestimmung gibt man den Inhalt des Maßkolbens und des Kolorimeterzylinders in ein größeres Jenenser Becherglas, stumpft die reichliche Säuremenge mit Ammoniak ab, fügt zu der noch schwachsauren Flüssigkeit etwa 20 bis 40 ccm filtrierte 10% ige Ammoniumpersulfatlösung hinzu und erwärmt das Ganze mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das Mangan sich dadurch allmählich abscheidende Mangan enthält neben Eisen auch etwas Titansäure und ist wie S. 18 beschrieben, zu reinigen und zu bestimmen. Für die Eisen Ermittlung des Eisengehaltes genügt es, das Eisen durch Differenz aus dem Gesamtgewicht von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu berechnen; eine direkte Bestimmung wäre gewichtsanalytisch umständlich auszuführen, bequemer wäre die Titration durch Permanganat nach Reduktion der Lösung durch Schwefelwasserstoff, wie es später S. 83 beschrieben.

Trennung von Titan Eisen und Mangan bei Anwesenheit von Zirkon Bei Gegenwart von Zirkon neben Titan muß ein anderer Weg zur Trennung beider von Eisen und Mangan eingeschlagen werden: Man scheidet aus der Lösung der Kaliumhydrosulfatschmelze Eisen und Mangan durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Weinsäure als Sulfide ab, während Titan und Zirkon in Lösung bleiben und nach Zerstörung der Weinsäure bestimmt werden.

Zu diesem Zweck leitet man in die, wie oben erhaltene, saure Lösung der Schmelze bis zur Sättigung Schwefelwasserstoffgas ein, filtriert, wenn sich der meist dunkelbraun gefärbte Schwefel abgesetzt hat, von diesem in einen entsprechend großen Kolben ab und wäscht das Filter mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit einer etwa dem dreifachen Gewicht der Oxyde entsprechenden Menge Weinsäure und macht sodann die ganze Flüssigkeit mit Ammoniak eben alkalisch; Eisen und Mangan scheiden sich dadurch als Sulfide ab, welche sich rasch zu Boden setzen. Zur Prüfung, ob alles ausgefällt ist, fügt man vorsichtig, ohne den schwarzen Niederschlag aufzurühren, einige Tropfen farblosen Schwefelammoniums hinzu, füllt, wenn keine weitere Fällung mehr entsteht, den Kolben bis an den Hals mit Wasser an und läßt ihn leicht verkorkt stehen; im andern Falle ist die Fällung durch Zugabe weiterer Mengen des gleichen Schwefelammoniums erst vollständig zu machen. Schon nach einer halben Stunde kann man den Niederschlag filtrieren; man gibt zunächst die über demselben stehende, meist grüngelblich gefärbte Flüssigkeit auf ein großes Filter, bringt schließlich auch den Niederschlag selbst darauf und wäscht ihn mit kaltem schwefelammoniumhaltigem Wasser gut aus.

Eisen und  
Mangan

Unter Bedecken des Trichters mit einem Uhrglas löst man ihn sodann direkt auf dem Filter in verdünnter warmer Salzsäure, wäscht gut nach, oxydiert das erhaltene Eisenchlorür durch Bromwasser oder am

angenehmsten durch Wasserstoffsuperoxyd und fällt das Filtrat durch Ammoniak im Überschuß. Den unter Zugabe eines durch Schütteln mit Wasser zerkleinerten Filters gut ausgewaschenen Niederschlag verascht man naß und glüht ihn anhaltend bis zur Gewichtskonstanz vor dem Bunsenbrenner.

Zur Prüfung und Bestimmung des darin enthaltenen Mangans schmilzt man das geglühte feinpulvrige Eisenoxyd, wie oben beschrieben, mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in heißem Wasser und erwärmt die auf etwa 200 bis 300 ccm verdünnte Lösung unter Zugabe von 20 bis 30 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger filtrierter Ammoniumpersulfatlösung auf dem Wasserbade. Dadurch scheidet sich, manchmal erst nach einigen Stunden Stehens, alles Mangan, zwar noch eisenhaltig, aus; dasselbe wird wie oben Seite 18 angegeben, von dem mitgerissenen Eisen getrennt und für sich bestimmt. Die hierbei erhaltene geringe Menge Eisenhydroxyd vereinigt man mit dem aus dem eingedampften Hauptfiltrat vom Mangan durch Ammoniak gefällten und führt durch Glühen alles in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über. — Schied sich dagegen kein Mangan ab, so bestand der ganze Glührückstand aus Eisenoxyd.

Titan und  
Zirkon

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat, in welchem noch Zirkon und auch Titan vorhanden sind, wird in einer Platinschale stark eingedampft. Zur leichteren Zerstörung der Weinsäure, als wie es durch Glühen allein möglich ist, gibt man zu dem erhaltenen Rückstand nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter Bedecken mit Uhrglas in mehreren

Portionen eine konzentrierte Lösung von einigen Gramm Kaliumpersulfat,<sup>1</sup> erwärmt nach dem letzten Zugeben noch einige Zeit mit Uhrglas bedeckt auf dem Wasserbade weiter und dampft dann ein. Wenn alles trocken geworden ist, erhitzt man die Schale unter Umrühren erst auf dem Asbestdrahtnetz ganz allmählich, sodann auf freier Flamme, anfangs mittelst eines Pilzbrenners, schließlich stärker, bis die meiste Schwefelsäure verjagt ist. Nach dem Abkühlen löst man die erstarrte Masse in kaltem Wasser, filtriert von etwa noch unverbrannten Kohleteilchen ab, fällt das zum Sieden erhitzte Filtrat durch überschüssiges Ammoniak aus und bestimmt das Gewicht des erhaltenen Niederschlags<sup>2</sup> durch Glühen im Platintiegel.

Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Titansäure und Zirkonerde. Bei den kleinen Mengen Zirkon, wie sie gewöhnlich in Gesteinen vorhanden sind, versagen die Trennungsmethoden für Titan und Zirkon; es empfiehlt sich deshalb, letzteres indirekt aus der Differenz zu bestimmen, nachdem man den Titangehalt auf kolorimetrischem Wege ermittelt hat. Zu diesem Zwecke schmilzt man den erhaltenen Glührückstand, wie oben Seite 15 u. f. beschrieben, mit Kaliumhydrosulfat, bis alles in Lösung gegangen ist, löst die Schmelze in

<sup>1</sup> Ammoniumpersulfat ruft beim späteren Verjagen der Ammoniumsals zu starkes Schäumen hervor.

<sup>2</sup> Der Niederschlag muß des Alkalisulfates wegen sehr gut ausgewaschen oder besser nochmals in Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak gefällt werden.



Titansäure kaltem Wasser und bestimmt darin nach Seite 21—23 in der angesäuerten und durch Wasserstoffsuperoxyd oxydierten Lösung den Gehalt an Titan. Nach Abzug seines Gewichts von dem vorhin erhaltenen Glührückstand erhält man die in dem Gestein vorhandene Zirkonerde Zirkonmenge, welche als  $ZrO_2$  angegeben wird.

Tonerde und Phosphorsäure Das oben (Seite 12 u. f.) bei der Natronschmelze erhaltene alkalische Filtrat, welches neben Tonerde und Phosphorsäure auch Spuren von löslich gebliebener Kieselsäure enthalten kann, wird mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft und die vorhandene Kieselsäure wie früher abgeschieden und bestimmt; ihr Gewicht ist der Hauptmenge zuzuzählen.

Aus dem Filtrat fällt man nach Zugabe von Chlorammonium in der Hitze durch Ammoniak in geringem Überschuß die Tonerde als  $Al(OH)_3$  und gleichzeitig auch die Phosphorsäure als  $AlPO_4$  aus. Da das Tonerdehydrat die Neigung hat, Alkalisalze mitzureißen, ist auch hier eine zweimalige Fällung notwendig. Das Auswaschen muß bis zum Verschwinden der Chlorreaktion fortgesetzt werden, da sich sonst beim Veraschen, ähnlich wie bei  $Fe_2O_3$ , flüchtiges  $Al_2Cl_6$  bilden könnte. Ist das ablaufende Waschwasser chlorfrei, so werden die beiden Filter nach kurzem Trocknen bei  $90^\circ$  im Platintiegel noch ziemlich feucht verascht, und fünf Minuten vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die geglühte Tonerde zieht auf der Wage leicht Wasser an, und man kann oft während des

Wägens eine fortgesetzte Gewichtszunahme bemerken; man tut deshalb gut, das Gewicht erst annähernd bis auf Milligramme festzustellen, dann noch einmal kurze Zeit zu glühen und nun möglichst rasch zu wägen.

Zur Bestimmung der in dem Glührückstand enthaltenen Phosphorsäure gibt man denselben in ein kleines 100 ccm fassendes Becherglas,<sup>1</sup> und kocht ihn mit etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure (1:2) eine Viertelstunde auf mäßig hoher Flamme oder erwärmt ihn längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade; dadurch löst sich das gesamte Aluminiumphosphat. Zur Abscheidung der Phosphorsäure selbst fügt man, ohne zu filtrieren, ungefähr 20 ccm einer Lösung von molybdän-saurem Ammonium<sup>2</sup> hinzu und erwärmt die Flüssigkeit

Phosphor-  
säure

<sup>1</sup> Wenn nicht alles selbst mit Hilfe einer Federfahne aus dem Tiegel zu entfernen war, wiegt man denselben wieder zurück und rechnet die später erhaltene Phosphorsäure dann natürlich auf das Gewicht des ganzen Glührückstandes um.

<sup>2</sup> Zur Herstellung der Molybdänlösung werden 150 g käufliches molybdänsaures Ammonium zerrieben, in einen Literkolben gebracht, darin in  $\frac{1}{2}$  l destilliertem Wasser unter Erwärmen gelöst, noch  $\frac{1}{2}$  l Wasser hinzugefügt und die Lösung in 1 l Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht gegossen (nicht umgekehrt!). Nachdem die Lösung einige Tage im warmen Zimmer gestanden hat, wird sie — wenn nötig — klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt. Zur Fällung von 0,1 g  $P_2O_5$  braucht man 100 ccm der Molybdänlösung.

Die verdünnte Molybdänlösung besteht aus 80 Teilen der konzentrierten, 20 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) und 100 Teilen Wasser.

Die Magnesiamixtur erhält man durch Auflösung von 55 g kristallisiertem Magnesiumchlorid und 70 g Chlorammonium in

auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde gelinde. Nach dem Absitzen filtriert man den Niederschlag zur Vermeidung des Trübedurchlaufens durch ein doppeltes Filter, wäscht ihn einige Male mit verdünnter Ammoniummolybdatlösung aus und löst ihn hierauf auf dem Filter selbst mit verdünntem Ammoniak, indem man das Filtrat in das vorher angewendete Becherglas fließen läßt, um auch die darin befindlichen Reste des Molybdänniederschlags in Lösung zu bringen. Sodann filtriert man durch dasselbe Filter von dem Ungelösten in ein sauberes Becherglas von 100 bis 150 ccm Inhalt und gibt zu dem klaren Filtrat vorsichtig konzentrierte Salzsäure hinzu, bis der ausfallende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder auflöst. Hierauf macht man mit Ammoniak stark alkalisch und fällt nach dem Erkalten die Phosphorsäure durch wenig Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat aus. Nach einigen Stunden Stehens kann man den meist nicht allzustarken Niederschlag abfiltrieren; man wäscht mit verdünntem ca.  $2\frac{1}{2}\%$  igem Ammoniak nur so lange aus, bis durch Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur noch eine schwache Opaleszens entsteht. Hierauf trocknet man das Filter mit Niederschlag bei  $90^{\circ}$  und verascht beides im Porzellantiegel; bei größeren Mengen verascht man erst das Filter allein, gibt nachher den Niederschlag hinzu, erhitzt alles anfangs

---

650 ccm Wasser im Literkolben und Auffüllen bis zur Marke mit  $10\%$  igem Ammoniak (spez. Gew. 0,96). Zur Ausfällung von 0,1 g  $P_2O_5$  werden von dieser Lösung 10 ccm gebraucht.

gelinde und glüht dann stärker. Wenn der Glührückstand,  $Mg_2P_2O_7$ , nicht rein weiß sein sollte, durchfeuchtet man ihn mit ganz wenig konzentrierter Salpetersäure, verjagt dieselbe vorsichtig und glüht schließlich von neuem bis zur Gewichtskonstanz. Die aus dem Gewicht des erhaltenen  $Mg_2P_2O_7$  durch Multiplikation mit 0,6376 berechnete Menge  $P_2O_5$  ist von der oben gefundenen Summe von  $Al_2O_3 + AlPO_4$  abzuziehen; die Differenz ist reines  $Al_2O_3$ .

Tonerde

#### Calcium.

Die gesamten Filtrate von  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  usw., welche nur noch Calcium und Magnesium enthalten, werden nach ganz schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf ein mäßiges Volumen eingedampft, im Becherglas zum Kochen erhitzt und mit etwa 15 bis 20 ccm einer kochendheißen konzentrierten Lösung von reinem Ammoniumoxalat gefällt. Bei geringem Kalkgehalt bleibt die Lösung anfangs klar und scheidet erst allmählich das Calciumoxalat ab. Dasselbe wird absitzen gelassen und die darüber stehende Flüssigkeit mit einem Tropfen Ammoniumoxalat geprüft, ob alles ausgefällt ist. Wenn dies der Fall ist, läßt man abkühlen und filtriert nach etwa zwölf Stunden Stehens. Der Niederschlag wird erst durch Dekantieren mit heißem Wasser einige Male ausgewaschen und sodann auf dem Filter wieder in verdünnter warmer Salzsäure gelöst; denn da das oxal-saure Calcium gern fremde Salze mit einzuschließen pflegt und es hier aus einer ziemlich viel Kochsalz

Calcium

enthaltenden Flüssigkeit gefällt wurde, wäre die Bestimmung, wenn der Niederschlag sofort gegläht und gewogen worden wäre, viel zu hoch ausgefallen; erst durch nochmaliges Fällen ist er frei von Alkalien zu erhalten. Die ablaufende salzsaure Lösung des oxalsauren Calciums fängt man in dem zur ersten Fällung angewandten Bechergläse auf und wäscht jetzt das Filter mit heißem Wasser gut aus. Das salzsaure Filtrat erhitzt man zum Kochen, fügt noch 5—10 ccm konz. Ammoniumoxalatlösung hinzu, und fällt das Calcium durch vorsichtigen Zusatz von heißem Ammoniak wieder aus; damit das Glas durch das heiße Ammoniak beim Stehen nicht allzusehr angegriffen wird, macht man sodann die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach sauer. Schon nach vier bis sechs Stunden, je nach der Menge des Niederschlages, kann das Calciumoxalat abfiltriert, und nach dem Auswaschen mit heißem Wasser im Platintiegel naß verascht und schließlich vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz gegläht werden; auf diese Weise wird es in CaO übergeführt<sup>1</sup> und als solches bestimmt.

### Magnesium.

In den Filtraten von den Calciumfällungen wird das Magnesium durch Natriumphosphat<sup>2</sup> als Magnesium-

<sup>1</sup> Hier ist noch der im Filtrat von Eisen (Seite 15) erhaltene Kalk hinzuzurechnen.

<sup>2</sup> Nach der Modifikation von H. Neubauer, Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 439.

ammoniumphosphat  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  abgeschieden und als Magnesiumpyrophosphat  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  gewogen. Vor der Fällung müssen zunächst erst die verschiedenen mit Salzsäure schwach angesäuerten Filtrate ziemlich stark eingedampft werden, ohne daß jedoch beim Erkalten eine Salzabscheidung eintreten darf. Zu der erkalteten sauren Flüssigkeit gibt man zunächst phosphorsaures Natrium und sodann unter kräftigem Umrühren mit einem Glasstabe 10%iges Ammoniak im Überschuß ( $\frac{1}{3}$  des Volumens) hinzu. Nach dem Absetzen des Niederschlages prüft man mit einigen Tropfen phosphorsauren Natriums, ob alles ausgefällt ist, fügt, wenn nötig, noch etwas Phosphatlösung hinzu und läßt vier Stunden stehen. Vor dem Filtrieren ist es empfehlenswert, die Fällung erst einige Zeit umzuschütteln und dann wieder absitzen zu lassen, um auch die letzten Teilchen vollständig zur Abscheidung zu bringen; den Niederschlag wäscht man einige Male mit verdünntem Ammoniak ( $2\frac{1}{2}$ % ig) und löst ihn dann auf dem Filter wieder in Salzsäure. Nach dem Auswaschen des Filters gibt man etwas Chlorammonium und einige Tropfen Natriumphosphatlösung zum Filtrat und fällt das Magnesium von neuem durch Zusatz eines Drittels des bisherigen Flüssigkeitsvolumens mit 10%igem Ammoniak. Schon nach vier Stunden kann filtriert werden; man gibt zunächst die überstehende Flüssigkeit auf das Filter, dekantiert den Niederschlag anfangs einige Male mit  $2\frac{1}{2}$ % igem Ammoniak, bringt ihn dann selbst aufs Filter und wäscht ihn dort mit dem gleichen verdünnten

Ammoniak solange aus, bis das ablaufende Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silberlösung nur noch eine schwache Opaleszenz zeigt. Das Filtrat enthält, wenn die Fällung in möglichst konzentrierter Lösung vorgenommen wurde, in der Regel kein Magnesium mehr und kann fortgegossen werden, falls durch weiteren Zusatz von phosphorsaurem Natrium nach längerem Stehen eine Abscheidung nicht mehr entsteht.

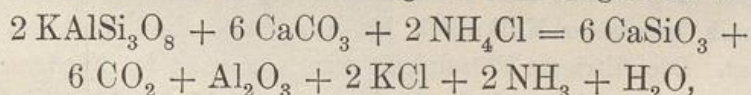
Der erhaltene Niederschlag muß erst an der Luft und später im Trockenschrank bei  $90^{\circ}$  getrocknet werden. Hierauf löst man durch Drücken und Reiben des Filters möglichst viel von demselben ab und gibt ihn vorläufig in ein Porzellanschälchen. Das Filter selbst wird erst für sich in der Platinspirale langsam verascht, und die Asche in einem gewogenen Porzellantiegel längere Zeit geglüht. Sodann fügt man die in dem Schälchen befindliche Hauptmenge des Niederschlages ebenfalls hinzu, verjagt sehr vorsichtig und langsam das Ammoniak, erhitzt dann stärker und glüht schließlich vor dem Gebläse, bis der Rückstand rein weiß ist. Sollte derselbe grau bleiben, so durchfeuchtet man ihn mit wenig konz. Salpetersäure, verjagt diese vorsichtig und glüht von neuem. Der Rückstand,  $Mg_2P_2O_7$ , wird gewogen und daraus durch Multiplikation mit 0,3602 das Magnesium als MgO berechnet.

### Bestimmung der Alkalien.

a) Aufschluß mittelst Chlorammonium und Calciumkarbonat nach Lawrence Smith.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung der Alkalien vorgeschlagen sind, zeichnet sich durch Einfachheit und rasche Ausführbarkeit diejenige von J. Lawrence Smith<sup>1</sup> aus, welche außerdem noch den Vorteil besitzt, daß das gesamte Magnesium gleichzeitig mit den übrigen Basen und der Kieselsäure unlöslich abgeschieden wird, während nur die Alkalien in Wasser löslich gemacht werden.

Sie besteht darin, daß man das Gesteinspulver mit einem großen Überschuß von Calciumkarbonat unter Zusatz von etwas Chlorammonium anfangs schwach erwärmt und später stärker glüht. Die Reaktion verläuft z. B. beim Orthoklas ungefähr in folgender Weise:



daneben bildet sich noch Chlorcalcium und Calciumoxyd. Aus dem wässrigen Auszug der Schmelze erhält man nach Entfernung des bei der Reaktion löslich gewordenen Calciums durch Ammoniumkarbonat und Verjagen der Ammoniumsalze nur die Alkalien als Chloride.

<sup>1</sup> Am. Journ. of Science, 2d series, Vol. L. p. 269; (1871) und Annalen der Chemie und Pharmacie 159 p. 82 (1871).



Das hierzu nötige Chlorammonium bzw. Calciumkarbonat muß natürlicherweise von höchster Reinheit sein.<sup>1</sup>

Für das Glühen nimmt man nach L. Smith zweckmässig einen sogenannten Fingertiegel aus Platin, der für 0,5 g Gesteinspulver und 4 g Calciumkarbonat 8 cm lang, an der Öffnung 1,8 cm und am Boden 1,5 cm weit ist und mit einem mit Griff versehenen Deckel verschlossen werden kann; derselbe wiegt ca. 25 g. Für größere Mengen (1 g Substanz) ist der Tiegel nur weiter, 2,5 cm bzw. 2,2 cm und wiegt 40 g.

Zur besseren Konzentration der Wärme beim Er-

---

<sup>1</sup> Chlorammonium muß entweder durch Sublimation gereinigt oder durch Neutralisation von reinem Ammoniak mit reiner Salzsäure und Eindampfen hergestellt werden.

Das Calciumkarbonat bereitet man sich nach L. Smith, indem man Kalkspath oder möglichst reinen Marmor mit nur so viel reiner Salzsäure erwärmt, daß noch ein Teil ungelöst bleibt und zur Abscheidung etwa vorhandener Verunreinigungen (Eisen, Magnesium oder Phosphate) Kalkwasser oder aus reinem Ätzkalk bereiteter Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion hinzufügt. Die filtrierte Flüssigkeit wird, da sonst der Niederschlag nicht dicht werden würde, auf mindestens 70° erhitzt und mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man erst durch Dekantieren mit heißem Wasser und schließlich auf dem Filter selbst unter Benutzung der Saugpumpe gut aus. Das in der beschriebenen Weise dargestellte Calciumkarbonat bildet ein dichtes Pulver und ist bis auf Spuren von Baryum und Strontiumkarbonat für die Alkali-bestimmung als genügend rein zu betrachten. Für ganz genaue Bestimmungen müssen jedoch die bei der Herstellung nicht entfernbaren Spuren Alkalichlorid, gewöhnlich NaCl, welche auf 8 g etwa 0,0012 bis 0,0016 g betragen, in einer besonderen Portion ermittelt und später jedesmal in Abzug gebracht werden.

hitzen benutzt man vorteilhaft einen aus drei Teilen bestehenden gebrannten Tonzylinder (jeder Teil ist 5 cm hoch und 7,5 cm weit), der wie die nebenstehende Abbildung zeigt, auf einem Eisendreifuß steht. Auf dem unteren Teil liegt in Einschnitten ein Tondreieck, in dem

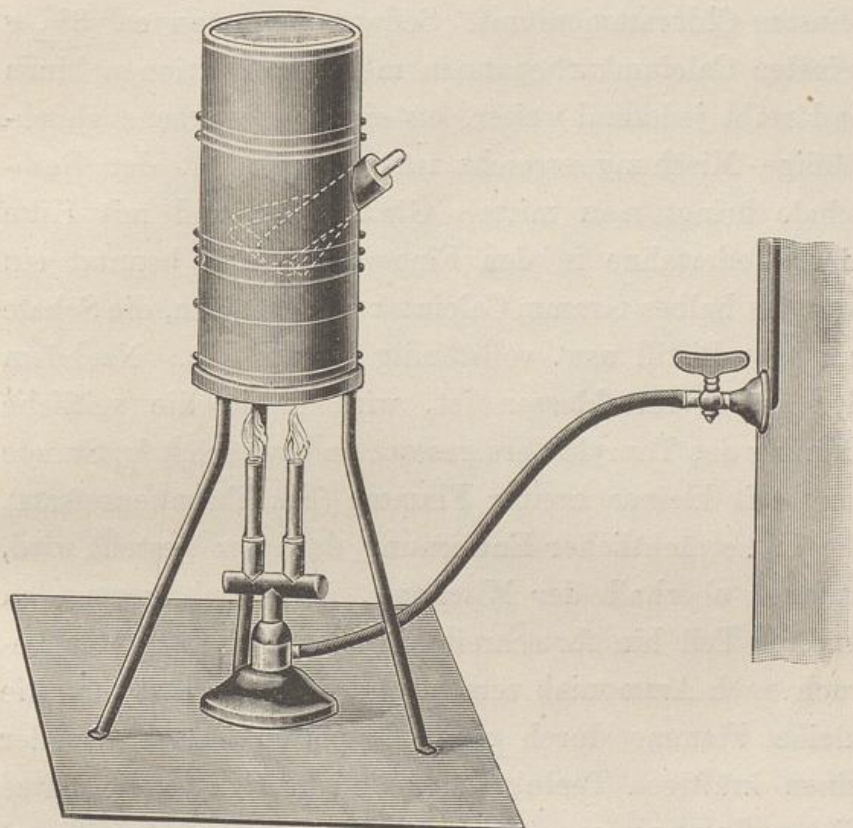


Fig. 2. Ofen zum Aufschluß nach L. Smith.

mittleren Teil befindet sich ein seitliches schräg gebohrtes Loch, durch welches der Tiegel auf das Tondreieck geschoben wird und der dritte Teil dient als Schornstein. Die einzelnen Tonzylinder sind zum Schutz gegen Springen mit Drahtligaturen versehen.

Zur Ausführung der Analyse gibt man von dem möglichst fein zerriebenen Gesteinspulver etwa 0,5 g (genau gewogen) in einen größeren Achatmörser oder besser in eine glasierte Porzellanreibschale und verreibt es darin innig mit etwa dem gleichen Gewicht reinsten Chlorammoniums. Sodann fügt man ca.  $3\frac{1}{2}$  g reinsten Calciumkarbonats in mehreren Portionen hinzu und reibt jedesmal weiter, bis eine vollkommene gleichmäßige Mischung erreicht ist. Den Inhalt der Reibschale bringt man mittels Glanzpapier und mit Hilfe einer Federfahne in den Fingertiegel und benutzt ein weiteres halbes Gramm Calciumkarbonat dazu, die Schale und das Pistill usw. vollständig abzuspülen. Nachdem der Tiegel verschlossen ist, wird er in die seitliche Öffnung des Tonzylinders gesetzt und zunächst  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit kleiner breiter Flamme (Flachbrenneraufsatz), die in beträchtlicher Entfernung darunter gestellt wird, anfangs oberhalb der Mischung, allmählich gegen den unteren Teil hin fortschreitend erhitzt. Sobald der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, ersetzt man die kleine Flamme durch einen doppelten Bunsen-<sup>1</sup> oder einen kräftigen Teclubrenner und läßt die volle Hitze dieser Lampen ca. 40 bis 50 Minuten auf den Tiegel wirken, indem man durch Drehen dafür Sorge trägt, daß auch die auf dem Tondreieck aufliegenden Teile des Tiegels genügend Hitze erhalten.

Nach dem Erkalten findet man den Inhalt des

<sup>1</sup> Abstand der Mittelpunkte der Brennröhren 3 cm.

Tiegels meist zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammengesintert, welche sich mittels eines Spatels leicht entfernen läßt. Den Rest erweicht man mit wenig heißem Wasser, gibt alles in eine Platinschale, fügt etwa 60 bis 80 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis alles zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Nach 6 bis 8 stündigem Stehen, am besten am nächsten Morgen, filtriert man anfangs unter Dekantieren und wäscht schließlich mit heißem Wasser aus. — Der auf dem Filter verbleibende Rückstand muß sich, wenn der Aufschluß richtig vorgenommen wurde, ohne dunkle Teilchen zu hinterlassen, in verdünnter Salzsäure lösen; andernfalls ist der Aufschluß zu verwerfen und nochmals zu wiederholen. —

Wenn sich der Tiegelinhalt nicht leicht von der Wandung ablösen läßt, füllt man den Tiegel zu zwei Drittel mit Wasser und erwärmt ihn eine Zeitlang vorsichtig. Auf diese Weise löscht sich der Kalk im Tiegel selbst, und alles kann dann leicht und vollständig in die Schale gespült werden.

Das Filtrat (ca. 250 ccm), welches neben den bei der Umsetzung entstandenen Alkalichloriden noch geringe Mengen gleichzeitig gebildeten Calciumchlorides, sowie Calciumhydroxyd enthält, wird in einem geräumigen Jenenser Becherglas beinahe zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak und soviel Ammoniumkarbonat versetzt, bis nach dem Absitzen des gefällten Calciumcarbonates ein weiterer Zusatz des Reagens keine Fällung mehr hervorbringt. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligen

Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser löst man ihn in wenig heißer verdünnter Salzsäure und fällt ihn von neuem mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat, wie eben beschrieben, wieder aus, um die bei der erstmaligen Fällung darin enthaltenen geringen Mengen Alkali daraus zu entfernen. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen eingedampft, in ein kleines Becherglas übergeführt und darin in der Hitze mit etwas Ammoniak und wenigen Tropfen heißen oxalsauren Ammoniums versetzt, um auch die letzten Spuren Calcium noch zu entfernen.

Enthält das Gestein Schwefel, so würde derselbe als Sulfat bei den Alkalichloriden zu finden sein, und das Kaliumplatinchlorid würde durch Natriumsulfat verunreinigt werden. Zur Entfernung der Sulfate, die übrigens auch aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases ( $H_2SO_4$ ) beim Erhitzen auf dem Wasserbad hineingekommen sein können, gibt man deshalb hier vor der Calciumfällung zu der heißen salzsauren Lösung wenige Tropfen Chlorbaryum, läßt einige Zeit in der Wärme stehen, macht mit Ammoniak alkalisch, fällt durch etwas Ammoniumkarbonat den Baryumüberschuß wieder aus und fügt dann erst das Ammoniumoxalat hinzu. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit enthält neben Ammoniumsalzen jetzt nur noch die Alkalichloride.

Nach mehrstündigem Stehen filtriert man von dem Niederschlage ab, wäscht gut aus, verdampft das Filtrat in einer größeren Platinschale, verjagt die Ammoniumsalze zuerst durch Erhitzen auf dem Asbestdrahtnetz

und die letzten Spuren sodann durch ganz gelindes Glühen bis zur dunkeln Rotglut auf freier Flamme. Den nun verbleibenden Rückstand zieht man mit Wasser aus und filtriert die Lösung in eine gewogene, kleinere Platinschale. Um eventuell gebildete Alkalikarbonate in Chloride überzuführen, gibt man einige Tropfen verdünnte Salzsäure hinzu, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, glüht ganz schwach und wiegt. So erhält man das Gesamtgewicht der Chloride. Daraus wäre nach Überführung der Chloride in Sulfate in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit der Gehalt an Kalium und Natrium zu berechnen; doch ist diese Methode infolge der ihr anhaftenden Ungenauigkeiten nicht zu empfehlen. Man bestimmt deshalb weit genauer das Kalium als Kaliumplatinchlorid und das Natrium entweder als Sulfat oder berechnet es ebenso genau aus der Differenz.

Summe der  
Alkali-  
chloride

#### Kalium.

Sollte beim Aufnehmen der Salzmasse mit Wasser ein Rückstand verbleiben, so wäre dieser abzufiltrieren, nach dem Veraschen zu wiegen und von dem Gewicht der Chloride in Abzug zu bringen. Zur Überführung in die Platindoppelsalze wird die wässrige Lösung der Chloride in einer kleineren Porzellanschale mit einem Überschuß von der für die Gesamtsumme der Chloride als NaCl berechneten Menge Platinchlorid<sup>1</sup> ( $H_2PtCl_6$ ) versetzt

<sup>1</sup> Waren z. B. 0,0540 g Chloride gewogen worden, so braucht man, wenn man diese als Natriumchlorid annimmt, nach der

und, wenn erforderlich, auf dem Wasserbade unter Bedecken mit einem Uhrglas und eventuellem Zufügen von Wasser so lange erhitzt, bis der anfänglich gebildete Niederschlag sich wieder gelöst hat. Erst jetzt nimmt man das Uhrglas fort und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, jedoch nur so weit, daß der Rückstand erst beim Abkühlen fest wird; auf diese Weise wird es vermieden, daß das Natriumplatinchlorid wasserfrei wird und später nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Nach dem Erkalten der Schale übergießt man den Rückstand mit ca. 30 ccm 80%igen Alkohol, und läßt ihn unter mehrmaligem Umrühren mit einer Federfahne eine Stunde stehen. Dadurch wird das überschüssige Platinchlorid sowie sämtliches Natriumplatinchlorid gelöst, wodurch der Alkohol eine tiefgelbe Farbe annehmen muß, während das Kaliumplatinchlorid als feines goldgelbes Kristallpulver zurückbleibt. Dasselbe wird mit dem gleichen starken Alkohol auf ein kleines Filter gespült, mit der Luftpumpe scharf abgesaugt und Schale und Filter solange mit starkem Alkohol ausgewaschen,

Gleichung  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{PtCl}_6 = \text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{HCl}$  auf 2 Mol.  $\text{NaCl} = 117$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 = 409,5$ , also für 0,0540 g Chloride  $117 : 409,5 = 0,0540 : x$ ,  $x = \frac{409,5 \cdot 0,0540}{117} = 0,1890$  g, demnach

ca. 5 ccm einer 4%igen Platinchloridlösung.

Die Berechnung muß für NaCl geschehen, da bei KCl wegen des höheren Atomgewichts von K eine geringere Menge  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  nötig wäre und bei Überwiegen des Natriums nicht genügend davon hinzugesetzt werden würde. Vergl. hierzu Treadwell, Quant. Analyse. II. Auflage Seite 35.

bis dieser vollkommen farblos bleibt. Beides trocknet man sodann einige Minuten bei  $90^{\circ}$ , um den anhängenden Alkohol zu entfernen, und bringt hierauf das noch auf dem Filter und in der Schale befindliche Kaliumplatinchlorid in einen gewogenen, größeren, etwa 5 cm hohen Porzellantiegel. Den Rest des Niederschlages löst man in heißem Wasser, gibt die Lösung durch das benützte Filter ebenfalls in den Tiegel, wäscht gut aus, verdampft das Filtrat und trocknet den Tiegel mit Inhalt bei  $135^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz. Das gewogene  $K_2PtCl_6$  rechnet man durch Multiplikation mit 0,307, besser<sup>1</sup> 0,3056, auf KCl bzw. mit 0,1940 auf  $K_2O$  um. Die sonst übliche Methode, das Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter zu sammeln, ist infolge der Unbequemlichkeit, das Filter erst allein später mit dem Niederschlag auf ein konstantes Gewicht bringen zu müssen, recht zeitraubend. Es ist deshalb die eben beschriebene Art bei weitem vorzuziehen.

### Natrium.

Das Natrium kann ohne Bedenken aus der Differenz berechnet werden,<sup>2</sup> da bei sorgfältiger Ausführung, Verunreinigungen von Calcium usw. ausgeschlossen sind.

<sup>1</sup> Vergl. Treadwell, Quant. Analyse. II. Auflage S. 36.

<sup>2</sup> Wurden in obigen 0,0540 g Chloriden gefunden 0,0692 g  $K_2PtCl_6$ , so entspricht dies 0,01337 g  $K_2O$  = 0,0211 g KCl; wenn man diese letzteren von 0,0540 g Gesamtchloriden abzieht, so hinterbleibt 0,0329 g NaCl = 0,01746 g  $Na_2O$ .



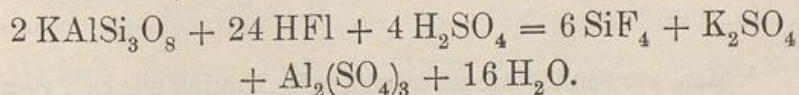
Will man es zur Kontrolle dennoch direkt bestimmen, so verfährt man folgendermaßen: Das alkoholische Filtrat, Natriumplatinchlorid und überschüssiges Platinchlorid enthaltend, dampft man zur Verjagung des Alkohols in einem Becherglase auf dem Wasserbade langsam bis fast zur Trockne ein, spült den Inhalt mittels heißen Wassers in einen großen Porzellantiegel und bringt ihn darin zur Trockne. Hierauf wird der Tiegel einige Zeit, um nachheriges Spritzen zu vermeiden, im Trockenschrank bei  $130^{\circ}$  getrocknet und später mit freier Flamme zur Zersetzung des Natriumplatinchlorids bzw. des noch unveränderten Platinchlorides bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt mit heißem Wasser aus und dampft das Filtrat, welches vollkommen farblos sein muß, in einer gewogenen Platinschale unter Zusatz von 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein. Sollte es noch gelb gefärbt sein, so ist unzersetztes Platinsalz vorhanden, und es muß die Operation noch einmal wiederholt werden. Die überschüssige Säure verjagt man auf dem Luftbade oder Asbestdrahtnetz und die letzten Spuren über freier Flamme. Das zurückbleibende Natriumsulfat erhitzt man vorsichtig mit einigen Körnchen Ammoniumkarbonates zur Umwandlung eventuell vorhandenen primären Salzes in secundäres, glüht es sodann erst über dem Bunsenbrenner und schmilzt es zuletzt vor dem Gebläse kurz zusammen. Aus seinem Gewicht wird der Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  durch Multiplication mit 0,4368 berechnet. Nach dem Wiederlösen in wenig Wasser ist

es durch Zusatz von etwas Ammoniumoxalat auf Calcium bzw. Natriumphosphat und Ammoniak auf Magnesium zu prüfen, und ein eventuell entstehender Niederschlag abzufiltrieren und, auf Sulfat berechnet, von dem Gewicht des Natriumsulfates in Abzug zu bringen. In den allermeisten Fällen erweist sich jedoch das Natriumsulfat als vollkommen rein.

b) Aufschluß mit Fluß- und Schwefelsäure nach Berzelius.

Obwohl die Bestimmung der Alkalien in den Gesteinen nach Lawrence Smith sehr bequem ausführbar ist und allermeist zu recht guten Resultaten führt, sei auch hier noch der Aufschluß nach Berzelius mittelst Fluß- und Schwefelsäure angeführt, welcher manchmal auch in Anwendung kommen kann, wenn man Kontrollbestimmungen (Seite 82) ausführen will, ohne dabei erst die umständliche Abscheidung der Kieselsäure nötig zu haben.

Durch Erwärmen mit Fluß- und Schwefelsäure wird ein kieselsäurehaltiges Mineral oder Gestein in der Weise zersetzt, daß sich flüchtiges Fluorsilicium bildet, während alle anderen Bestandteile als Sulfate hinterbleiben; z. B. zerfällt Orthoklas in folgender Weise:



Zur Ausführung des Aufschlusses durchtränkt man etwa 1 g der feingepulverten Substanz in einer geräumigen Platinschale vorsichtig mit 25 bis 30 ccm Wasser,

ohne daß dabei ein Stauben des Pulvers eintreten darf; hierauf fügt man 40 bis 50 Tropfen = 2 bis 3 ccm konz. reine Schwefelsäure und etwa 50 ccm chemisch reine (rückstandslos verdampfende) Flußsäure hinzu und rührt alles mit einem Platinspatel oder auch starkem Draht gut durch. Sodann verdampft man auf dem Wasserbade im Flußsäureabzuge die Flüssigkeit, fügt nochmals etwas Flußsäure hinzu, verdampft wieder und verjagt hierauf auf dem Luftbade<sup>1</sup> die überschüssige Schwefelsäure. Nachdem so die gesamte Kieselsäure entfernt ist, nimmt man den Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm konz. Salzsäure und 100 bis 150 g heißem Wasser auf und erwärmt die Schale unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist. Wenn hier noch geringe Mengen ungelöst geblieben sind, so müssen diese abfiltriert, ausgewaschen und verascht werden. Etwa vorhandener Graphit gibt sich durch seine auch nach dem Glühen unveränderte schwarze Farbe zu erkennen, Spinelle, Pyrite usw., welche durch Fluß- und Schwefelsäure ebenfalls nicht angreifbar sind, werden beim Glühen zerlegt und hinterlassen Eisenoxyd.

Zur Isolierung der Alkalien kann man zwei Wege einschlagen, entweder man fällt, wie später bei dem Borsäureaufschluß (Seite 50 und folgende) angegeben,

<sup>1</sup> Man verwendet hierzu vorteilhaft, ähnlich wie es Treadwell (Quant. Analyse II. Auflage S. 25) angibt, ein mit eingepreßtem Asbest versehenes, halbkugelig vertieftes Drahtnetz, auf welches man eine Asbestpappe legt, in deren Mitte eine der Schalengröße entsprechende Öffnung geschnitten ist.

Eisen, Tonerde usw. durch Ammoniak, den Kalk durch Ammoniumoxalat, das Magnesium nach Verjagen der Ammoniumsalze durch Abdampfen mit Quecksilberoxyd, nachdem vor der Magnesiaabscheidung die Sulfate in Chloride umgewandelt wurden; oder man fällt nach Bunsen die Schwefelsäure durch Bariumchlorid und die sämtlichen Basen, mit Ausnahme der Alkalien, durch Barythydrat, so daß sich in dem von überschüssig zugesetzten Baryum befreiten Filtrat nur noch die Alkalien als Chloride befinden. Die letztere Methode führt zwar rascher zum Ziele, gestattet aber nicht Kontrollbestimmungen von Fe, Al, Ca oder Mg usw. auszuführen.

Hat man im ersten Falle nach Ausfällung von Eisen, Tonerde usw. durch Ammoniak und von Kalk durch Ammoniumoxalat die Filtrate eingedampft und die Ammoniumsalze vertrieben, so nimmt man den meist grau gefärbten Rückstand mit heißem Wasser und einigen Tropfen Essigsäure auf, gibt die Lösung ohne zu Filtrieren in ein mittelgroßes Becherglas, erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und fällt durch Zusatz der gerade ausreichenden Menge einer ebenfalls heißen Lösung von essigsaurem Blei die Schwefelsäure als Bleisulfat aus. Nachdem man das Becherglas vom Feuer entfernt hat, fügt man zu vollständiger Abscheidung des Bleisulfates das gleiche Volumen starken Alkohols hinzu, läßt absitzen und prüft durch einen Tropfen Bleiacetat, ob die Fällung vollständig war. Wenn dies der Fall ist, läßt man den Niederschlag mindestens sechs Stunden stehen, filtriert ihn ab, wäscht

ihn einige Male mit verdünnten (50%igen) Alkohol aus und gibt ihn dann fort. In dem Filtrate muß zunächst der Alkohol durch vorsichtiges Eindampfen (im Becherglas, nicht in einer Schale) auf dem Wasserbade verjagt werden. Ist dies geschehen, so erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und leitet darein zur Ausfällung des vorher überschüssig zugesetzten Bleiacetates Schwefelwasserstoff im raschen Strome so lange ein, bis sich das gebildete Schwefelblei zu Boden absetzt und die darüberstehende Flüssigkeit klar erscheint, ein Zeichen, daß alles ausgefällt ist. Den Niederschlag filtriert man sogleich ab, wäscht ihn mit  $H_2S$ -haltigem Wasser gut aus und dampft das Filtrat zur Überführung in Chloride unter Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Abdampfrückstand besteht jetzt aus den Chloriden von Magnesium, Kalium und Natrium. Die Weiterbehandlung, Abscheidung der Magnesia durch Quecksilberoxyd und Trennung der Alkalien, erfolgt nun genau, so wie unten, Seite 50, beim Borsäureaufschluß angegeben.

Will man nur die Alkalien bestimmen, nicht auch gleichzeitig Kontrollbestimmungen ausführen, so kommt man rascher und ebenso genau zum Ziele, wenn man nach Bunsens Angaben verfährt. Den beim Fluß-Schwefelsäureaufschluß erhaltenen Rückstand nimmt man nach Verjagen der beiden Säuren mit Salzsäure und heißem Wasser auf, erhitzt die Flüssigkeit in der benutzten Platinschale zum Sieden und fällt durch

wenig überschüssiges Chlorbaryum die Schwefelsäure aus. Man dampft nun, ohne zu filtrieren, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zur Trockne, nimmt mit wenig heißem Wasser wieder auf und fällt durch Zusatz von so viel reinem, alkalifreien<sup>1</sup> Barytwasser die Erden und die alkalischen Erden aus, bis die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagiert und sich auf ihr ein Häutchen von Baryumkarbonat bildet. Um auch die Magnesia vollständig abzuscheiden, muß alles zur Trockne gebracht werden. Jetzt erst kann, nachdem der Rückstand mit Wasser aufgerührt war, von dem Ungelösten abfiltriert werden. Das Filtrat, welches außer überschüssigem Baryhydrat nur noch die Alkalien enthält, wird erwärmt, mit Ammoniak und kohlsaurem Ammonium versetzt, bis kein weiterer Niederschlag von  $\text{BaCO}_3$  entsteht. Nach halbstündigem Erwärmen wird filtriert, gut ausgewaschen und das Filtrat am besten in einer großen Platinschale zur Trockne gebracht, wobei der größte Teil der Ammoniumsalze verdampft; die letzten Reste endlich werden durch gelindes Erhitzen verjagt. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abfiltriert, das Filtrat mit wenig Ammoniak und Ammoniumkarbonat einige Zeit erwärmt und von den ausfallenden geringen Mengen Baryumkarbonat durch Filtrieren getrennt. Diese letzte Operation (Eindampfen

<sup>1</sup> Einige Gramm Baryumhydroxyd in Wasser gelöst, werden in der Hitze mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt; nach Verdampfen des Filtrates und nach Verjagen der Schwefelsäure darf kein Rückstand hinterbleiben.

des Filtrates, Verjagen der Ammoniumsalze, Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat, Abfiltrieren des Niederschlages) ist mehrere Male zu wiederholen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Wenn dies der Fall ist, wird das Filtrat in gewogener kleiner Platinschale, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zur Verwandlung gebildeter Alkalikarbonate in Chloride, verdampft, schwach geglüht und gewogen. So erhält man das Gewicht der Alkalien als Chloride. Die Trennung erfolgt durch Platinchlorid in der üblichen Weise, wie auf Seite 40 u. f. beschrieben.

#### **Aufschluß mit Borsäure nach Jannasch.**

In den letzten Jahren sind von P. Jannasch<sup>1</sup> einige neue Methoden der Aufschließung von Silikaten durch Bleikarbonat bzw. Bleioxyd sowie durch Borsäureanhydrid ausgearbeitet worden, welche sich dadurch von der eben beschriebenen auszeichnen, daß man mittelst eines Aufschlusses die Kieselsäure und sämtliche Basen, auch die Alkalien bestimmen kann. Da die Ausführung der Bleioxydmethode nicht gerade leicht ist, sei hier nur die wesentlich einfachere und ohne besondere Schwierigkeit ausführbare Borsäuremethode beschrieben.

Die meisten kieselsäurehaltigen Mineralien oder Gesteine lösen sich beim Erhitzen mit Borsäure darin

<sup>1</sup> P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse. II. Aufl. S. 299 ff. u. 342.

auf und geben vielfach klare, oft auch undurchsichtige Schmelzen, indem sich Borsilikate bilden, welche durch Säuren zersetzbar sind. Durch Abdampfen mit Salzsäuremethylalkohol (s. u.) läßt sich die Borsäure als Borsäuremethyläther verflüchtigen, und es hinterbleibt beim Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser die Kieselsäure als solche unlöslich zurück, während die sämtlichen Basen als Chloride in Lösung gehen. — Der folgenden Beschreibung der Methode liegen im allgemeinen die Angaben von Jannasch (l. c.) zum Teil wörtlich zugrunde.

Zur Aufschließung nimmt man wenigstens 1 bis höchstens 1,2 g feines Silikatpulver, schüttet dasselbe in einen größeren Platintiegel von 40 bis 65 ccm Inhalt, fügt für leicht aufschließbare Silikate die 5 bis 6fache, und für schwerer zersetzbare die 7fache Menge gepulverter, reinsten Borsäure<sup>1</sup> hinzu, und mengt alles

<sup>1</sup> Die zu diesen Aufschlüssen nötige Borsäure muß vollkommen alkalifrei sein. Man stellt sie sich durch mehrfaches Umkristallisieren reiner Borsäure aus ganz verdünnter Salpetersäure und schließlich aus Wasser her, schmilzt die getrockneten Kristalle in einer Platinschale vor dem Gebläse zusammen und kühlt die Schale durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Dadurch springt die Borsäure in dünnen Platten los, welche sich später leicht im Achatmörser pulvern lassen. Zur Prüfung auf Reinheit dampft man ca. 5 bis 10 g davon in einer Platinschale mit etwa 20 bis 30 ccm Salzsäuremethylalkohol (s. u.) mehrere Male langsam auf dem Wasserbade ab; es darf kein Rückstand hinterbleiben. Auch von größeren chemischen Fabriken (Kahlbaum, Berlin, SO. und E. Merck, Darmstadt) ist jetzt Borsäure von genügender Reinheit für die Silikatanalyse zu erhalten.



innig mit einem Glasstäbchen, welches man mit etwas Borsäure abspült; letztere Menge dient gleichzeitig als Schutzschicht beim nachherigen Schmelzen. Alsdann erhitzt man den Tiegel 5 bis 10 Minuten mit einer etwas entfernt zu stellenden kleineren Flamme zur Vertreibung des vorhandenen Wassers und vergrößert die Flamme nur ganz allmählich bis zu ihrer vollen Wirkung. Hierbei tritt gern eine Blasenbildung ein, welche durch sofortige Verkleinerung der Flamme und Entfernen des Deckels aufgehoben werden muß. Sobald die Masse ruhig zu fließen beginnt, bedeckt man von neuem den Tiegel und glüht noch einige Zeit mit gewöhnlichem Brenner und zum Schluß ca. 5 bis 10 Minuten vor dem Gebläse. Die Durchschnittsschmelzdauer beträgt 20 bis 30 Minuten. Sie ist aber sehr abhängig von der Leichtigkeit, womit das betreffende Silikat aufgeschlossen wird, was durch ruhigen Fluß, eine gewisse Dünnflüssigkeit und Klarheit der Schmelze, öfters durch völlige Durchsichtigkeit derselben und anderes sicher erkannt werden kann.

Nach Beendigung der Aufschließung faßt man den Tiegel mit der Zange und erhitzt ihn unter allmählichem Drehen in schräger Lage über der Gebläseflamme; auf diese Weise verteilt sich die zähe Schmelze über eine größere Fläche und erstarrt dann in dünneren Schichten, welche sich leichter auflösen. Nach ganz kurzem Abkühlen, aber noch ziemlich heiß, setzt man den Tiegel in ein mit Eiswasser umgebenes Tondreieck und bedeckt ihn wieder gut, um ein Herausspringen von Schmelz-

stückchen zu verhüten, zur Sicherheit noch den Deckel mit einem Gewichtsstück (100 g) beschwerend. So abgekühlt, läßt sich jetzt die Schmelze leicht und vollständig aus dem umgekehrten Tiegel in eine geräumige Platinschale, oder eine tiefe Berliner Henkelschale (Inhalt ca.  $\frac{3}{4}$  l) bringen, wobei man das Herausfallen der Sprengstücke durch Beklopfen des Tiegelbodens mit einem schweren Metallspatel und leises Drücken der Wände unterstützt. Hierauf übergießt man die erhaltene Schmelzmasse mit etwa 60 ccm Salzsäuremethylalkohol,<sup>1</sup> bedeckt die Schale sofort mit einem großen Uhrglas, um ein Herausspringen der berstenden Schmelzstückchen zu vermeiden, und erwärmt sie unter Umrühren auf dem Asbestdrahtnetz mit kleiner leuchtender Flamme; auf diese Weise löst sich die Schmelze in kurzer Zeit.

Auch den im Aufschlußtiegel gewöhnlich verbleibenden geringen Rest der Schmelze löst man auf mäßig

<sup>1</sup> Zur Darstellung des Salzsäuremethylalkohols gießt man in eine mit eingeschliffenem Hals versehene dünnstrahlige Spritzflasche 250 ccm Methylalkohol und leitet direkt durch das Spritzrohr unter Abkühlung 1 bis 2 Stunden einen lebhaften Strom Salzsäuregas (aus konz. Schwefelsäure und Chlorammoniumstückchen im Kippischen Apparat herzustellen) hindurch, welches durch konz. Schwefelsäure gut getrocknet worden ist; besser noch passiert das Gas nacheinander vier Waschflaschen, von denen die erste konz. Schwefelsäure enthält und mit einem Sicherheitsrohr zur Vermeidung des Zurücksteigens von Methylalkohol versehen ist, in der zweiten und dritten Waschflasche befindet sich etwas Methylalkohol, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, die letzte Flasche (umgekehrt aufgestellt) bleibt leer.

warmem Wasserbad in wenig Salzsäuremethylalkohol und fügt die Lösung quantitativ der Hauptmenge zu. Sind keine festen Teilchen vorhanden, so entfernt man das Uhrglas, spritzt es ab, verjagt, während man die Flamme (1 bis 2 cm hoch) mit der Hand reguliert, unter stetem Umrühren, um Stoßen zu vermeiden, den Alkohol und erhitzt die Schale schließlich auf dem Wasserbade, bis die Masse vollkommen trocken geworden ist. Man durchfeuchtet von neuem mit Salzsäuremethylalkohol, läßt einige Zeit auf dem schwachwarmen Wasserbad mit Uhrglas bedeckt stehen und wiederholt das Verjagen des Alkohols wie oben. (Schale auf Asbestdrahtnetz, 1 bis 2 cm hohe Flamme.) Diese Operation wird noch ein weiteres Mal ausgeführt, indem man dafür Sorge trägt, alle vorhandenen, nach den Rändern zu entstandenen Ansätze herunter zu spritzen. Es bleibt danach nur eine dem Analysenmaterial entsprechende, ganz geringe Menge von Salzen zurück. Gibt man bei der ganzen Prozedur der Borsäureverjagung ordentlich acht und vergißt nicht das fleißige Rühren, so findet nicht das mindeste Stoßen der siedenden Flüssigkeit statt.

Die am Schluß verbleibende Salzmasse wird zur  
Kieselsäure Abscheidung der Kieselsäure<sup>1</sup> nunmehr nach dem Trockenrühren wenigstens eine halbe Stunde weiter getrocknet. Den Trockenrückstand durchfeuchtet man mit 5 ccm konz. Salzsäure, versetzt ihn nach 10 Minuten

<sup>1</sup> Siehe auch oben Seite 6 und folgende.

Stehens mit 75 ccm heißem Wasser, erhitzt die Schale 15 Minuten unter mehrmaligem Umrühren auf dem Wasserbade und filtriert nun die unlöslich gewordene Kieselsäure ab, indem man mit kochendem Wasser, dem man anfänglich auf dem Trichter verdünnte Salzsäure zutröpfelt, so lange auswäscht, bis eine auf dem Hohlraum eines Platindeckels verdampfte Tropfprobe (1 bis 3 Tropfen) keinen ersichtlichen Ring mehr zeigt, was nach 15- bis 20maligem Aufspritzen erfolgt. Das Filtrat muß eingedampft und noch zweimal zur Verjagung der letzten Spuren Borsäure mit Salzsäuremethylethylalkohol behandelt werden. Um auch die noch in Lösung befindlichen geringen Mengen Kieselsäure abzuscheiden, behandelt man bei Gegenwart von Magnesium den einige Zeit bei 120° getrockneten Rückstand, wie eben beschrieben, weiter.

Nach dem Abfiltrieren und guten Auswaschen werden beide Filter mit der Kieselsäure in einem größeren gewogenen Platintiegel naß verascht, erst über dem Bunsenbrenner und schließlich mindestens 5 Minuten vor dem Gebläse geglüht; nur so ist es möglich, sämtliches Wasser der Kieselsäure zu entziehen.

Da die besonders zuletzt abgeschiedene Kieselsäure nie ganz rein ist, sondern meist etwas Eisen, bei Gegenwart von Titansäure auch diese enthält, wird sie durch Abdampfen mit Fluß- und Schwefelsäure verjagt und ihr Gewicht aus der Differenz bestimmt. Wenn daher das Gewicht konstant ist, wird die Kieselsäure mit ca. 10 bis 15 Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch-

feuchtet, mit einer zur Auflösung der  $\text{SiO}_2$  nötigen Menge (ca. 10 ccm) Flußsäure übergossen, das Fluorsilicium in einem gutziehenden Abzuge auf einem dicken Asbestteller und hierauf die überschüssige Schwefelsäure erst mit kleiner, später mit größerer Flamme abgeraucht. Es hinterbleibt noch ein geringer meist rötlich-gelb gefärbter Rückstand, welcher unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Ammonium — zur möglichst vollständigen Entfernung der Schwefelsäure — mit dem Bunsenbrenner geglüht wird. Das Gewicht des Rückstandes muß natürlich von dem der anfänglich gefundenen Kieselsäure in Abzug gebracht werden. Später, in dem Ammoniakniederschlag bei der Tonerde finden sich noch geringe Mengen Kieselsäure, welche zu der hier erhaltenen hinzugezählt werden müssen.

Die Filtrate von der Kieselsäure werden, wie früher (S. 9) beim Aufschluß mit Soda beschrieben, weiter behandelt; durch Ammoniak werden ausgefällt: Eisen, Aluminium, Mangan, Titan, Zirkon und Phosphate und im Filtrat davon durch oxalsaures Ammonium das Calcium.

Ammoniak-  
fällung

Calcium

### Magnesium.

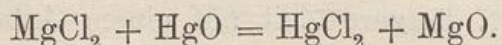
Die Fällung des Magnesiums darf natürlich nicht durch Natriumphosphat erfolgen, weil dann eine Bestimmung der Alkalien unmöglich gemacht würde; seine Abscheidung erfolgt als Magnesiumoxyd nach Verjagen der Ammoniumsalze durch mehrfaches Abdampfen mit

gelbem Quecksilberoxyd; im Filtrat davon finden sich dann die Alkalien als Chloride.

Die Filtrate von den Kalkfällungen, welche nur noch Magnesium und die Alkalien enthalten, werden deshalb in einer Platinschale oder geräumigen dünnwandigen Porzellanschale (letztere ist besonders bei Gegenwart von Nitraten der Platinschale vorzuziehen) eingedampft und zuletzt unter fortwährendem Umrühren mit einem Platinspatel oder Glasstab zur Trockne gebracht. Sodann erwärmt man die Schale, mit Uhrglas bedeckt, längere Zeit auf einem Asbestdrahtnetz mittelst ganz kleiner leuchtender Flamme unter mehrmaligem Umrühren. Wenn keine Feuchtigkeit mehr weggeht, entfernt man das Uhrglas und kann jetzt unter einem gutziehenden Abzug die Ammoniumsalze verjagen. Es gelingt dieses am besten mittelst eines sogenannten Pilzbrenners, den man, da die Hitze über eine größere Fläche verteilt ist, zuletzt sogar, nach Entfernung des Asbestdrahtnetzes, der Schale ziemlich nähern kann, ohne daß durch allzu starkes Erhitzen ein Spritzen und Mitgerissenwerden von Salzteilchen zu befürchten ist. Die letzten Spuren von Ammoniumsalzen müssen endlich durch Fächeln und ganz schwaches Glühen mit der gewöhnlichen Bunsenflamme entfernt werden.

Der in der Schale befindliche Rückstand wird mit wenig verdünnter Salzsäure und heißem Wasser aufgenommen, die Lösung in eine kleinere Platinschale filtriert und darin vollständig zur Trockne gebracht. Nach

kurzem Trocknen bei 100 bis 110° und ganz gelindem Erhitzen wird der nun verbleibende Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und zur Abscheidung des Magnesiums unter Zusatz einer Messerspitze gelben, vollkommen alkalifreien Quecksilberoxydes<sup>1</sup> auf dem Wasserbade mehrere Male unter Erneuern des Wassers zur Trockne verdampft und die Schale, mit einem Uhrglas bedeckt, im Trockenschrank bei 110° eine Viertelstunde getrocknet. Dadurch findet folgende Umsetzung statt:



Zur vollständigen Beendigung der Reaktion und zur Entfernung des gebildeten Quecksilberchlorides erhitzt man die Schale in einem gutziehenden Abzug über einer kleineren Flamme längere Zeit, jedoch nur so stark, daß der Boden nicht glüht. Später kann die Flamme etwas vergrößert und der Schalenboden ganz schwach geglüht werden, bis eben dunkelste Rotglut eintritt; sowie dies erreicht ist, entfernt man die Flamme und läßt sie an einer anderen Stelle des Boden in gleicher Weise wirken. Nachdem auf diese Weise alles Quecksilberchlorid entfernt ist, wird der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen, filtriert und gut ausgewaschen. Bei Gegenwart von reichlichen Mengen von Magnesium (über 1%) muß diese Behandlung mit Quecksilberoxyd

<sup>1</sup> Eine Probe von mehreren Gramm darf beim Abdampfen in einer gewogenen Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Vorsicht! Abzug! giftige Quecksilberdämpfe!

noch einmal wiederholt werden. Man dampft daher das Filtrat in der eben benutzten Platinschale von neuem unter Zugabe von Quecksilberoxyd ein und verfährt weiter wie eben beschrieben.

Der Rückstand wird zur Bestimmung des Magnesiums getrocknet, in einen gewogenen Porzellantiegel im Abzug (Vorsicht! Quecksilberoxyd) verascht und längere Zeit geglüht. Nach dem Wiegen gibt man den Tiegelinhalt in ein kleineres Becherglas und erwärmt ihn mit starker Essigsäure. Wenn sich alles darin löst, war der Rückstand reines  $MgO$ . Bleibt dagegen ein unlöslicher Rückstand, so filtriert man von diesem ab, wäscht ihn aus und fällt im Filtrat das Magnesium durch Natriumphosphat und Ammoniak aus. (Weiterbehandlung siehe oben Seite 32 u. f. bei Magnesium.)

#### Alkalien.

Das Filtrat vom Quecksilberoxyd und vom Magnesium enthält jetzt nur noch die Alkalien als Chloride. Zur Bestimmung derselben dampft man die Lösung in einer gewogenen Platinschale ein, trocknet einige Zeit bei  $110^\circ$ , erhitzt die Schale ganz gelinde mit freier Flamme und wiegt sie nach dem Erkalten; man erhält so die Gewichte von  $KCl + NaCl$ . Die Trennung beider erfolgt durch Platinchlorid in gleicher Weise wie S. 40 u. f. beschrieben.

Eine indirekte Bestimmung des Natriums aus der Differenz der Gesamtchloride und dem aus dem ge-



wogenen Kaliumplatinchlorid berechneten Kaliumchlorid ist hier weniger zu empfehlen, da es durch das Abdampfen mit Quecksilberoxyd nicht gelingt, die Magnesia vollständig abzuscheiden; man muß daher die beim Natriumsulfat davon vorhandenen Mengen durch Fällung mit Natriumphosphat ermitteln und nach Umrechnung auf Sulfat dort abziehen bzw., auf MgO berechnet, der bereits gefundenen Magnesia zuzählen.

### Glühverlust.

Wenn die Substanz kein Fe, Cl, S, C oder CO<sub>2</sub> und keine oxydierbaren, nicht flüchtigen Bestandteile (z. B. FeO oder PbS usw.) enthält, ist es möglich, durch bloßes etwa 5 Minuten langes Erhitzen im Platintiegel vor dem Gebläse sämtliches Wasser durch „Glühverlust“ zu bestimmen. Ist aber eine oder die andere obiger Substanzen gleichzeitig neben Wasser zugegen, so gehen diese ebenfalls weg oder oxydieren sich, wie FeO zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und vermehren dadurch das Gewicht der Substanz. In diesem Fall liefert die Glühverlustbestimmung ungenaue Resultate über das vorhandene Wasser und gibt nur einen ungefähren Anhalt von den flüchtigen Substanzen.

### Wasserbestimmung.

Für die genaue Bestimmung des in den Gesteinen enthaltenen Wassers sind deshalb besondere Methoden anzuwenden. Es ist hierbei nicht nur der Gesamt-

wassergehalt zu ermitteln, sondern es empfiehlt sich auch, das Wasser, welches schon bei längerem Erhitzen auf 100 bis 110° weggeht, besonders zu bestimmen, weil dadurch Hinweise auf das Vorhandensein von Zeolithen und ähnlichen Mineralien gegeben werden. Man bezeichnet das bei der angegebenen Temperatur weggehende Wasser gewöhnlich als „**hygroskopisches Wasser**“. Sollte der Verlust bei 110° beträchtlich sein, so müßte auch noch bei 125° eine Zeit lang getrocknet werden, um zu sehen, ob hier eine weitere merkliche Gewichtsabnahme stattfindet.

Hygro-  
skopisches  
Wasser

Zur Ausführung einer derartigen Wasserverlustbestimmung gibt man auf ein gewogenes Uhrglas etwa 1 g Substanz und bringt es in einen Trockenschrank, in welchem es 1 bis 2 Stunden auf die angegebene Temperatur und nach Erkalten und Wiegen noch eine weitere halbe Stunde auf die gleiche Temperatur erhitzt wird. Ist das Gewicht konstant geblieben, so erhitzt man ev. noch in gleicher Weise auf 125°.

#### Gesamtwasserbestimmung.

Für diese sind eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen, doch seien hier nur die einfachsten und am leichtesten ohne kostspielige Apparate ausführbaren angeführt.

Gesamt-  
wasser-  
bestimmung

##### a) Wasserbestimmung nach Brush-Penfield.

Wenn außer Wasser von flüchtigen Substanzen nur CO<sub>2</sub> zugegen ist, ist die Wasserbestimmung nach

Methode von Brush und Penfield<sup>1</sup> sehr empfehlenswert. Man erhitzt das Gesteinspulver in einem engen, auf der einen Seite zugeschmolzenen Rohr von schwer schmelzbarem



Kaliglas und fängt in demselben ohne Anwendung von Absorptionsapparaten das ausgetriebene Wasser auf. Das Glasrohr ist, wie die Abbildung (Fig. 3) zeigt, bei einer Gesamtlänge von 25 cm an dem einen Ende länglich oder kugelig erweitert und besitzt in der Mitte eine oder zwei Kugeln. Vor Benutzung muß das Rohr gut getrocknet werden; es geschieht dies dadurch, daß man mit der Luftpumpe einen langsamen Luftstrom hindurchsaugt und dabei gleichzeitig die Röhre mit der Bunsenflamme ziemlich stark erhitzt. Mittels eines trocknen langstieligen Trichters bringt man sodann die Substanz in das geschlossene Ende der wieder abgekühlten Röhre, spannt diese horizontal in eine Klammer ein und verschließt das offene Ende derselben durch einen mit einem kapillaren Glasröhrchen versehenen Gummistopfen oder Gummischlauch, um ein Einströmen von Luft und eine Verflüchtigung des entweichenden Wassers zu vermeiden. So-

Fig. 3. dann erhitzt man das Ende der Röhre erst mit einem kräftigen Bunsenbrenner und schließlich mit dem Gebläse, bis das Glas erweicht; zur Erzielung noch

<sup>1</sup> Am. Journ. Sc. 3 d. series. Vol. XLVIII, S. 31 (1894) und Z. f. anorg. Chemie VII. 22 (1894).

höherer Temperatur kann man sogar das Rohrende, mit dünnem Platinblech umwickelt, in eine aus Holzkohle gemachte Rinne legen und darauf die volle Gebläseflamme richten. Das entweichende Wasser sammelt sich in den kugeligen Erweiterungen, welche nur durch Umwickeln mit feuchtem Filterpapier oder Leinwand kühl gehalten werden können. Wenn alles Wasser ausgetrieben ist, schmilzt man das Rohr dicht hinter dem erweiterten Ende ab, verschließt es mit einem Kork und läßt es langsam erkalten; nachdem es äußerlich getrocknet ist, wiegt man es, jedoch ohne den Stopfen. Sodann erwärmt man es gelinde und saugt mittels einer langen bis an das Ende reichenden Glasröhre Luft hindurch, bis alles Wasser vertrieben ist. Nach dem Erkalten, währenddessen es mit einem Stopfen verschlossen bleibt, wiegt man es von neuem und findet durch Differenz mit der vorigen Wägung das Gesamtwasser; natürlich ist das bis  $110^{\circ}$  entweichende „hygroskopische Wasser“ später bei der Zusammenstellung der Analysenresultate zu berücksichtigen.

#### b) Wasserbestimmung nach Jannasch.

Sind außer Kohlensäure noch andere der oben Methode von Jannasch angeführten flüchtigen oder leicht oxydierbaren Substanzen in dem Gestein enthalten, so ist für die Wasserbestimmung die Methode von Jannasch<sup>1</sup> den andern vorzuziehen, da sie bei Anwendung einfacher Apparate

<sup>1</sup> Gewichtsanalyse S. 20.

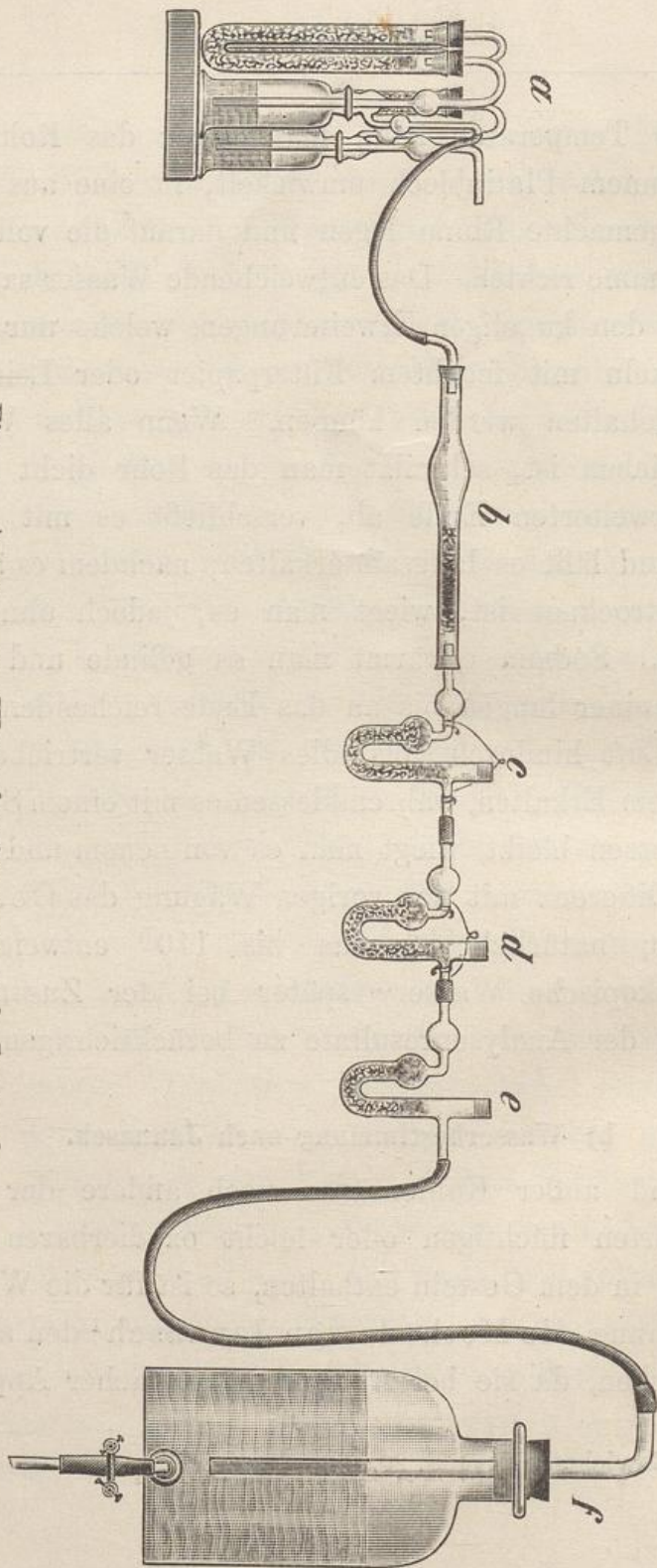


Fig. 4. Apparat zur Wasserbestimmung nach Jannasch.

zuverlässige Zahlen liefert und gleichzeitig auch die Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure gestattet. Dieselbe besteht im Erhitzen der Substanz in einem Kaliglasrohr unter Durchleiten eines gut getrockneten Luftstromes und Auffangen des Wassers und der Kohlensäure in vorgelegten Absorptionsapparaten.

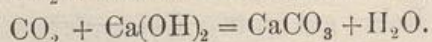
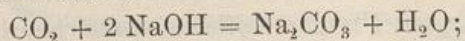
Das Kaliglasrohr (*b* der Abbildung Fig. 4. S. 66) hat eine Länge von 24 cm und eine lichte Weite von 1 cm; ungefähr 10 cm von dem einen Ende ist das Rohr zu einer länglichen Kugel aufgeblasen, welche besonders starkwandig sein muß, damit sie bei dem späteren Erhitzen nicht zusammenfällt oder aufgeblasen wird. Hinter der Kugel bringt man in dem längeren Teile des Rohres zwischen Stopfen von Glaswolle eine lockere Schicht eines aus gleichen Teilen Bleioxyd<sup>1</sup> und Bleisuperoxyd bestehenden Gemenges, welches zum Zurückhalten von Schwefel, Chlor usw. dient. Der kürzere Teil des Rohres steht in Verbindung mit einem gut wirkenden Lufttrockenapparat (*a*),<sup>2</sup> welcher mit guten Gummistopfen und Schläuchen versehen ist, und dessen Waschflaschen vorteilhaft eingeschliffene Stopfen besitzen, an dem andern Ende werden die Absorptionsapparate, Chlor-

<sup>1</sup> Dasselbe ist vor der Benutzung im Porzellantiegel durch mäßig starkes Erhitzen von anhaftendem Karbonat zu befreien.

<sup>2</sup> Die äußerste Flasche enthält starke Kalilauge (1:1), das darauffolgende U-Rohr gekörntes Chlorecalcium, das folgende ebensolchen Natronkalk und die letzte Waschflasche konzentrierte reine Schwefelsäure.

calcium- (*c*) und Natronkalkrohr<sup>1</sup> (*d*) angebracht; hinter letzterem muß noch ein Chlorcalciumschutzrohr (*e*) angefügt werden, um das Zurückströmen von feuchter Luft zu vermeiden. Die Luft leitet man entweder aus einem

<sup>1</sup> Für die Absorption des Wassers bezw. der Kohlensäure verwendet man Uförmige Röhren mit seitlichen dünnen Röhrenansätzen. Vor der Füllung mit dem Absorptionsmittel schiebt man mit Hilfe eines Drahtes oder Gummischlauches erst einen Watte- oder Glaswollestopfen in die Röhre, gibt sodann grobkörniges, abgeseihtes Chlorcalcium hinein und zum Schluß wieder einen Wattepfropfen; das offene Ende des Rohres schmilzt man entweder ab oder verschließt es mit einem Korkstopfen, den man etwas in die Röhre hineindrückt und mit feinem Siegelack überzieht. Zur Neutralisation der im Chlorcalcium oft enthaltenen basischen Chloride, welche auch Kohlensäure absorbieren würden, leitet man eine Stunde lang einen durch Chlorcalcium getrockneten Kohlensäurestrom hindurch und saugt sodann zur Verdrängung der Kohlensäure von der andern Seite des Chlorcalciumrohres etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde getrocknete Luft hindurch. Damit man das Rohr bequem an der Wage aufhängen kann, versieht man es mit einer Schlinge aus Platin- oder auch aus Aluminiumdraht; zum Schutz gegen Eindringen oder Abgabe von Wasser verschließt man die Röhre mit kurzen dickwandigen Schlauchstückchen, in denen an den Enden abgerundete Glasstäbchen stecken. Für Verbindungen mit den anderen Absorptions- bezw. Schutzröhren ist besonders dicker ganz englumiger grauer Kautschuckschlauch zu verwenden. — Das Natronkalkrohr wird zu zwei Dritteln mit gekörntem Natronkalk und etwa ein Drittel mit Chlorcalcium gefüllt. Das Calciumchlorid dient zur Aufnahme des bei der Einwirkung der Kohlensäure auf den Natronkalk gebildeten Wassers:



Das darauf folgende Schutzrohr muß zur Hälfte Chlorcalcium und Natronkalk enthalten.

Gasometer durch den Apparat oder, was vielleicht besser ist, man saugt sie mittelst eines Aspirators<sup>1</sup> (*f*) hindurch (Wasserluftpumpen wirken zu ungleichmäßig), welcher mit dem Chlorcalciumschutzrohr durch einen langen Gummischlauch verbunden ist, damit das Schutzrohr, wenn später die Absorptionsapparate weggenommen werden, möglichst rasch und ohne Verschieben des Aspirators an das Kaliglasrohr angesetzt werden kann.

Bei Anwendung eines Aspirators wird das Erhitzen unter etwas vermindertem Druck ausgeführt und die Substanz gibt Wasser bzw. Kohlensäure leichter ab, als wenn dieselbe wie beim Durchblasen von Luft unter Druck stände. In beiden Fällen achte man darauf, jedesmal ungefähr das gleiche Volumen Luft für den Versuch zu verwenden.

Ehe man die eigentliche Bestimmung ausführt, stellt man den Apparat, jedoch ohne die beiden Absorptionsröhren, zusammen, wobei sich das Schutzrohr direkt am Kaliglasrohr befindet, trocknet das letztere besonders die Bleioxydschicht, sorgfältigst durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner unter langsamen Durchleiten bzw. Durchsaugen von Luft, läßt erkalten, setzt jetzt die gewogenen Absorptionsapparate an und erhitzt nun genau so wie bei der später auszuführenden Wasserbestimmung. Man läßt im Luftstrom erkalten,

<sup>1</sup> Der Aspirator besteht aus einer mehrere Liter fassenden Flasche mit unten angebrachtem Tubus; die Geschwindigkeit des Luftstroms wird durch den dort angebrachten Quetschhahn reguliert.



nimmt die Absorptionsapparate ab und verschließt das Erhitzungsrohr sofort mit dem Schutzrohr, um es für spätere Bestimmungen trocken zu erhalten. Zeigen die Apparate nach dem Wiegen eine Zunahme, so ist der Versuch zu wiederholen, bis entweder das Gewicht konstant bleibt oder die Zunahme gleichmäßig ist; im letzteren Falle ist dieselbe als ein konstanter Fehler des Apparates zu betrachten und bei der späteren Bestimmung in Abzug zu bringen.

Zur eigentlichen Bestimmung gibt man etwa  $\frac{3}{4}$  bis 1 g der nicht all zu fein gepulverten Substanz auf einen in der Länge halbrundgebogenen 15 cm langen Streifen glatten Papiers, schiebt diesen in die Röhre, so daß die Substanz in die Mitte der Kugel kommt und bringt durch Umdrehen des Rohres und gelindes Schütteln das Pulver in die Kugel. Man verschließt sogleich das Rohr wieder, legt die Absorptionsapparate vor, setzt den Luftstrom in Gang und beginnt sofort mit dem Erhitzen des Rohres mit fächernder Flamme von dem kürzeren Ende anfangend, während man unter die Bleioxydschicht dauernd eine kleine Flamme stellt. Die Substanz erhitzt man schließlich so stark mit einem Teclubrenner, bis das Rohr rotglühend wird und sich aufzublasen bzw. zusammenzufallen droht. Mit fächernder Flamme treibt man zuletzt auch das in der Röhre befindliche Wasser in das Chlorcalciumrohr hinüber und läßt im Luftstrom erkalten. Die Gewichtszunahme der Apparate zeigt direkt die Menge Wasser und  $\text{CO}_2$  an.

Bei schwerer aufschließbaren Substanzen mischt man das Gesteinspulver in der Kugel mit gut getrocknetem kohlensäurefreiem Bleioxyd und verfährt sonst genau so, wie eben angegeben.

#### Wasserbestimmungsmethoden von Sipöcz und von Gooch.

Ist nur wenig Substanz vorhanden, was zwar häufiger bei Mineralien als bei Gesteinen vorkommt, so muß die wesentlich umständlichere Methode von Sipöcz<sup>1</sup> angewendet werden, auf die hier nur verwiesen sei: Erhitzen der mit getrocknetem Natriumkaliumkarbonat gemengten Substanz in einem Platinschiffchen, welches sich in einem weiteren Porzellanrohr befindet und Auffangen des entweichenden Wassers. Ebenso sei auch die Methode von Gooch<sup>2</sup> erwähnt.

#### Kohlensäure.

Die Anwesenheit von Kohlensäure in Silikat-Gesteinen deutet stets auf mehr oder weniger starke Zersetzung; wenn irgend möglich sind deshalb zu Gesteins-Analysen, sofern es sich nicht um Verwitterungsprodukte selbst handelt, nur solche Stücke zu verwenden, welche wenig und gar keine Karbonate enthalten.

<sup>1</sup> Tschermak's Mineralog. u. petr. Mitteilungen 1875 S. 211 und Z. f. anal. Chemie 17, 206 und 207.

<sup>2</sup> Am. Chem. Journ. II. 247 1880, Chem. News. Vol XLII. 326 (1880) und Hillebrand l. c. S. 41 u. f.

Zur Prüfung auf Kohlensäure erwärmt man das gröbliche Gesteinspulver im Reagenzglas mit etwas Wasser, um die anhaftende Luft zu vertreiben, welche sonst leicht für Kohlensäure gehalten werden könnte, fügt einige Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde. Bei größeren Karbonatmengen findet deutliches Aufbrausen statt, während geringe Mengen Kohlensäure am besten durch Anhalten der Mündung des Reagenzglases an das Ohr oder durch Trübung von Barytwasser am Glasstab erkannt werden.

Die Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure (0,1—1%) verbindet man am besten mit der des Wassers (nach Jannasch, oben Seite 62), indem man hinter das zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalciumrohr ein Natronkalkrohr fügt und weiter verfährt, wie dort angegeben.

Enthält das Gestein größere Mengen von Karbonaten, so sind dieselben auf nassem Wege durch Einwirkung von verdünnter warmer Salzsäure, wie später bei der Analyse der Karbonatgesteine näher angegeben, zu bestimmen.

### Eisenoxydul.

Man bestimmt die Menge Eisenoxydul, welche in einem Gestein enthalten ist, durch Titration mit Permanganat, nachdem die Substanz durch Schwefelsäure allein oder auch gleichzeitig durch Flußsäure bei Luftabschluß aufgeschlossen ist.

Für den Aufschluß sind zwei Methoden, nach Mitscherlich<sup>1</sup> und nach Cooke<sup>2</sup> und Pebal-Dölter,<sup>3</sup> zu empfehlen, von denen aber keine in jeglicher Beziehung vollkommen befriedigende Resultate liefert.

#### Eisenoxydulbestimmung nach Mitscherlich.

Nach Mitscherlich zersetzt man das Gesteinspulver durch mehrstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180—200° mit starker Schwefelsäure.

Zu diesem Zweck gibt man in ein trockenes Bombenrohr von eisenoxydulfreiem Kaliglas mittelst einer langen Kugelhöhre oder weiten Trichterrohres etwa  $\frac{3}{4}$ —1 g des äußerst fein gepulverten Gesteins, fügt etwas Wasser hinzu und erwärmt letzteres einen Moment zum Sieden, um dadurch die Luft aus dem Gesteinspulver auszutreiben und ein späteres Festkleben des Gesteins an der Röhrenwandung zu vermeiden. Nach dem Erkalten füllt man das Rohr etwa  $\frac{3}{4}$  voll mit einer abgekühlten Mischung von 3 Teilen konz. Schwefelsäure und einem Teil ausgekochten Wassers und zieht vor dem Gebläse das obere Rohrende zu einem dickwandigen Halse aus. Durch denselben leitet man mittelst eines Capillarrohres einige Zeit CO<sub>2</sub> in das Rohr ein, verdrängt dadurch die über der Säure stehende Luft vollständig und

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chemie 81, 108 und 83, 455 und Z. f. analyt. Chemie 1, 56.

<sup>2</sup> Am. Journ. of Sc. (Sill.) [2] 44. 307. (1867.)

<sup>3</sup> Tschermak's Mineralog. u. petrograph. Mitteilungen 1877, 281 und 1880, 100.

schmilzt schließlich unter stetem Einleiten von Kohlensäure das ausgezogene Rohr möglichst dickwandig ab. Man läßt in senkrechter Stellung erkalten, schüttelt hierauf das Rohr, bis sich die Substanz vollständig in der Säure verteilt hat, und erhitzt es schließlich im Schießofen einen Tag auf 180—200°. Nach dem Erkalten prüft man mittelst Lupe, ob der Aufschluß beendet ist, und erhitzt, sollte es nicht der Fall sein, noch weiter, bis dies erreicht ist. Wenn alles aufgeschlossen ist, sprengt man die Spitze der Röhre ab, wirft dieselbe in eine größere Platinschale, welche mit Schwefelsäure angesäuertes, ausgekochtes Wasser enthält, gibt den Inhalt der Röhre ebenfalls hinein, spült mit gleichem Wasser nach, und titriert mit Permanganatlösung von bekanntem Titer (s. u.) bis zur bleibenden Rotfärbung. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen sind, wenn das Gestein vollständig aufgeschlossen war und frei von Sulfiden<sup>1</sup> ist, recht genau. Leider lassen sich viele Gesteine nach dieser Methode nicht völlig zersetzen. Man kann zwar zu diesem Zweck der Schwefelsäure noch Flußsäure zufügen, ist aber nicht sicher, ob diese nicht eher auf das Glas zersetzend einwirkt als auf das Gestein. Ferner gehen die meist eisenhaltigen Sulfide als FeO-Verbindungen in Lösung, und der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff reduziert als Oxyd vor-

<sup>1</sup> Auch die Gegenwart von Vanadin gibt zu Ungenauigkeiten Veranlassung; jedoch kommt dasselbe in Gesteinen meist nur selten und in sehr geringer Menge vor und ist infolgedessen in dieser Anleitung nicht weiter berücksichtigt.

handenes Eisen zu Oxydul; dadurch erhöht sich bei der Titration der Permanganatverbrauch, und man bekommt also zu hohe Zahlen, für die erforderlichenfalls Korrekturen durch weitere Bestimmungen anzubringen sind.

Das erhaltene FeO wird durch Multiplikation mit 1,1113 auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgerechnet und von der früher (S. 19 bzw. 26) gefundenen Gesamtmenge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abzug gebracht.

Zur Berechnung diene folgendes Beispiel: Titer der Permanganatlösung<sup>1</sup>: 1 ccm = 0,005588 g Fe = 0,007188 g FeO = 0,007988 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> Zur Herstellung der Permanganatlösung werden 3,5 g auf der Trierwage abgewogene und gepulverte KMnO<sub>4</sub>-Kristalle in etwa 500 ccm Wasser gelöst; nach dem Absitzen über Nacht gießt man von dem Bodensatz in einen Literzylinder ab und füllt zur Marke auf. Die Lösung muß zum Schutz gegen Zersetzung im Dunkeln aufbewahrt werden. Zur Ermittlung ihres Titers wiegt man auf einem genau tarirten Uhrglas 3,5083 g Mohrsches Salz FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6 H<sub>2</sub>O, dessen Molekulargewicht (392,23) fast genau 7 mal dem Atomgewicht des Eisens (55,88) entspricht, ab, bringt dasselbe mittels eines Trichters in ein 250 ccm Kölbchen, in welchem sich etwas verdünnte Schwefelsäure befindet, spült Uhrglas und Trichter mit Wasser nach, löst alles, füllt dann erst zur Marke auf und schüttelt gut durch. (Die Lösung ist nicht haltbar.)

Zur Titerbestimmung werden je 50 ccm (<sup>1</sup>/<sub>5</sub> der ganzen Lösung = 0,1 g Fe) oder auch nur 25 ccm herauspipettiert, in ein Becherglas gegeben, mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und mit der KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis auf Rosafärbung titriert; dieser Versuch ist zu wiederholen bis übereinstimmende Resultate erhalten sind. Wurden im Durchschnitt auf 50 ccm FeO-Salzlösung 17,9 ccm der Permanganatlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm davon = 0,005588 g Fe.

Zur Titration verbraucht 7,4 ccm, Gehalt an

$$\text{FeO} = \frac{7,4 \cdot 0,007188}{\text{angw. Subst.}}$$

entsprechend

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{7,4 \cdot 0,007988}{\text{angw. Subst.}}$$

#### Eisenoxydulbestimmung nach Cooke und Pebal-Dölter.

Weit rascher als nach Mitscherlich und vollständiger gelingt die Aufschließung nach Cooke und Pebal-Dölter mit Flußsäure und Schwefelsäure.

In einen geräumigen Platintiegel gibt man etwa 1 g der besonders fein gepulverten Substanz, verrührt dieselbe mittelst eines Platinspatels mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) und fügt etwa 20 bis 30 ccm chemisch reine Flußsäure<sup>1</sup> hinzu. Sobald dies geschehen, setzt man den Tiegel auf ein kleines zum Sieden erhitztes Wasserbad, stülpt darüber eine Flasche, deren Boden abgesprengt ist, und läßt durch den Hals derselben einen lebhaften Kohlensäurestrom einfließen oder leitet nach Pratt<sup>2</sup> durch einen durchlöcherten Platindeckel Kohlensäure in den Tiegel. Nach etwa 5 bis 10 Minuten lüftet man die Flasche bzw. den Deckel, rührt, um ein Festkleben der Substanz an den Tiegelwandungen zu verhindern, den Inhalt des Tiegels

<sup>1</sup> Die Flußsäure muß frei von reduzierenden Substanzen sein; Prüfung der verdünnten Säure in einer Platinschale durch Zusatz von einem Tropfen Permanganatlösung, welcher nicht entfärbt werden darf.

<sup>2</sup> Am. Journ. Sc. 3d ser. Vol. XLVIII, 149 (1894).

gut um,<sup>1</sup> und setzt das Erhitzen je nach der mehr oder minder leichten Zersetzlichkeit des Gesteins noch eine viertel bis eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten, — man kann dies beschleunigen, wenn man das heiße Wasser des Wasserbades durch kaltes mittelst eines seitlich angebrachten Ein- bzw. Ablaufrohrs verdrängt — gibt man den Inhalt, wie schon oben beschrieben, in eine große Platinschale, welche mit Schwefelsäure stark angesäuertes ausgekochtes Wasser enthält, und titriert unter Umrühren bis eben Rotfärbung eintritt, welche einige Sekunden anhält. Die Farbe verschwindet jedoch bald wieder und es können einige Kubikzentimeter Permanganatlösung zugesetzt werden, bis die Färbung dauernd bleibt; die so erhaltenen Zahlen sind aber zu hoch, und es ist nur die zuerst gefundene die richtige. Das erhaltene Oxydul wird durch Multiplikation mit 1,1113 auf Oxyd umgerechnet und von den früher (S. 19 bzw. 26) ermittelten  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abgezogen.

Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen sind ebenfalls nicht vollständig genau. Zwar werden alle Gesteine von Fluß-Schwefelsäure völlig aufgeschlossen, allein Vanadin erhöht in gleicher Weise wie nach der Mitscherlichschen Methode den FeO-Gehalt. Die Gegenwart von Pyrit dagegen stört nicht, da dieser

---

<sup>1</sup> Da die giftigen Flußsäuredämpfe leicht dabei unter die Fingernägel dringen und dort schmerzhaft Entzündungen herbeiführen können, benutze man Überzüge von Gummi über die Fingerspitzen oder Gummihandschuhe.



durch die Säure bei Luftabschluß nicht angegriffen wird. Lösliche Schwefelverbindungen erhöhen jedoch ebenso wie bei Mitscherlich ev. in doppelter Weise den FeO-Gehalt. Zwar dürfte in der Hitze die geringe Menge  $H_2S$ , ohne zu reduzieren, weggehen, allein das in Lösung gegangene Eisen des Sulfides muß bei größerem Gehalt daran durch Bestimmung des beim Kochen des Gesteins mit Salzsäure im Kohlensäurestrom entwickelten Schwefelwasserstoffs ermittelt und, auf FeO umgerechnet, von der gefundenen Gesamtmenge in Abzug gebracht werden.

#### Phosphorsäure.

In den Silicatgesteinen ist Phosphorsäure nur in geringen Mengen, gewöhnlich als Apatit,  $3(Ca_3P_2O_8) + CaClF$ , vorhanden. Eine Bestimmung derselben in einer besonderen Portion ist nicht nötig, da der Gehalt bei der Tonerde (S. 29) mit voller Sicherheit und großer Einfachheit durch Ausziehen mit Salpetersäure ermittelt werden kann.

#### Schwefel.

Der Schwefel findet sich in verschiedenen Bindungen in den gesteinsbildenden Mineralien: als Sulfat oder als Sulfid.

#### Bestimmung des Schwefels in Sulfate enthaltenden Gesteinen.

Sind nur Sulfate zugegen, so kocht man das Gesteinspulver (1 bis 2 g) einfach mit mäßig starker Salz-

säure; sind daneben noch Sulfide anwesend wie Pyrit, welche durch Kochen mit Salzsäure bei Luftzutritt sich oxydieren und in Lösung gehen können, so muß das Kochen der Substanz in einem Erlenmeyerkölbchen unter Einleiten von Kohlensäure vorgenommen werden. Das Filtrat fällt man bei Siedehitze mit Chlorbaryum und bringt das abgeschiedene Baryumsulfat zur Wägung. Ist auch Eisen in Lösung gegangen, so würden gleichzeitig mit Baryumsulfat nicht unerhebliche Mengen davon mitfallen und das Gewicht des ersteren erhöhen; um dies zu vermeiden, fällt man entweder das Eisen nach seiner Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd mittelst Ammoniak (doppelte Fällung) und gibt zu dem wieder angesäuerten und, wenn nötig, eingedampften Filtrat in der Siedehitze Chlorbaryumlösung oder man übersättigt nach Küster die Lösung mit Ammoniak, fügt zu der heißen durch den Eisenniederschlag braunrot-trüben Flüssigkeit heiße Chlorbaryumlösung und macht jetzt von Neuem mit Salzsäure stark sauer; dadurch löst sich das Eisen vollständig wieder auf, und das abfiltrierte  $\text{BaSO}_4$  ist nach dem Glühen weiß, nur in seltenen Fällen schwach rosa gefärbt.

#### Bestimmung des Schwefels in Sulfide enthaltenden Gesteinen.

Wenn auch unlösliche Sulfide oder nur solche zugegen sind, so können diese in dem obigen Rückstand bzw. dem ursprünglichen Gesteinspulver durch

Ausziehen mit Königswasser oder Brom-Salzsäure bestimmt werden. Doch gelingt dies nicht in allen Fällen; es ist deshalb besser das Gesteinspulver durch Schmelzen mit schwefelfreiem Natriumkarbonat und etwas Salpeter aufzuschließen. Zu diesem Zweck erhitzt man etwa 2 g der Substanz mit der 5 bis 6fachen Menge Natriumkarbonat und ca.  $\frac{1}{2}$  g Salpeter in einem geräumigen Platintiegel erst über dem Bunsenbrenner und dann kurze Zeit vor dem Gebläse und stellt dabei den Tiegel in eine Öffnung einer schräg liegenden Asbestplatte, damit die meist schwefelhaltigen Verbrennungsgase des Leuchtgases nicht in den Tiegel gelangen können. Nach dem Erkalten laugt man die Schmelze mit heißem Wasser aus, reduziert eventuell entstandenes Manganat durch einige Tropfen Alkohol, filtriert und wäscht den Rückstand zur Vermeidung von Rückersetzung anfangs mit verdünnter reiner Sodaauslösung, später mit heißem Wasser aus. Das ca. 100 bis 250 ccm betragende Filtrat wird mit Salzsäure unter Bedecken mit einem Uhrglas angesäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryum in geringem Überschuß gefällt. Aus dieser verdünnten Lösung scheidet sich Baryumsulfat frei von Kieselsäure ab; zur Sicherheit kann man den im Platintiegel veraschten Niederschlag mit einigen Tropfen Fluß- und Schwefelsäure abdampfen und dann erst bis zu konstantem Gewicht glühen. Aus dem Gewicht des Baryumsulfates ermittelt man durch Multiplikation mit 0,1373 die entsprechende Menge Schwefel.

### Chlor.

Da das Chlor in den meisten Gesteinen in solchen Mineralien vorkommt, welche durch Kochen mit Salpetersäure oder Sodalösung nicht vollständig zerlegt werden, muß man auch hier zu seiner Bestimmung das Gesteinspulver durch Schmelzen mit Alkalikarbonat aufschließen; jedoch braucht die Schmelze nicht so weit getrieben zu werden, daß etwa auch die Kieselsäure völlig in Lösung geht. Man schmilzt deshalb ungefähr 1 g des Gesteinspulvers mit der 4 bis 5fachen Menge reinen (chlorfreien) Natriumkarbonates oder Natriumkaliumkarbonates im Platintiegel zunächst über der vollen Flamme des Bunsenbrenners, später einige Minuten über einen Teclubrenner oder nur einen Augenblick vor dem Gebläse. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salpetersäure schwach an und läßt über Nacht stehen. Wenn die Lösung klar geblieben ist, fällt man in der Hitze das Chlor durch Silbernitrat aus und bestimmt es in der üblichen Weise als Chlorsilber.

Das gefundene  $\text{AgCl}$  rechnet man durch Multiplikation mit 0,2473 auf Cl um.

Eine Abscheidung der Kieselsäure ist bei 1 g Substanz beim Ansäuern durch Salpetersäure meist nicht zu befürchten. Scheidet sich jedoch beim Stehen der eben angesäuerten Lösung etwas Kieselsäure ab, so fügt man wenig Ammoniak hinzu, kocht auf, filtriert und fällt in dem mit Salpetersäure wieder angesäuerten Filtrat das Chlor als Chlorsilber aus.

### Baryum.

Dasselbe wird in einer einigermaßen verdünnten Lösung durch Ammoniumoxalat nicht gefällt und kann deshalb in den eingedampften Filtraten des Kalkes (s. o.) bei Siedehitze durch Zusatz einiger ccm verdünnter Schwefelsäure als Sulfat abgeschieden werden. Nach längerem Stehen wird filtriert und gut ausgewaschen. Im Filtrat fällt man Magnesium wie oben beschrieben.

Nach Hillebrand entspricht aber infolge unvermeidlicher Verluste die so gefundene Menge Baryum nicht der Gesamtmenge, welche etwas höher ist; es ist deshalb besser, besonders in Silikatgesteinen, das Baryum in einer besonderen Portion zu bestimmen. Zu diesem Zweck schließt man etwa 2 g des Gesteinspulvers nach Berzelius mit Fluß- und Schwefelsäure auf. Den auf dem Luftbade getrockneten Rückstand erwärmt man einige Zeit mit ca. 5%iger verdünnter Schwefelsäure und filtriert von Ungelöstem ab. Nach gutem Auswaschen verascht man das Filter im Platintiegel, vermischt den Rückstand mit etwas Natriumkarbonat und glüht alles einige Zeit mit voller Flamme. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Bei geringem Kalkgehalt des Gesteins ist das so erhaltene Baryumsulfat rein; ist jedoch der Kalkgehalt höher, so löst man dasselbe in wenig konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt

wieder mit Wasser. Dadurch scheidet sich das Baryumsulfat rein ab und kann abfiltriert und bestimmt werden, während das Calcium als Sulfat in Lösung bleibt. Aus dem gewogenen  $\text{BaSO}_4$  berechnet man durch Multiplikation mit 0,6571 den Gehalt an  $\text{BaO}$ .

### Strontium.

Strontium bleibt, wenn die Fällung des Kalkes durch Ammoniumoxalat nicht in sehr verdünnter Lösung erfolgte bei diesem und kann davon nach Überführung der Oxyde in Nitrate durch Äther-Alkohol getrennt werden.

Den geglühten und gewogenen strontiumhaltigen Kalk gibt man zu diesem Zweck in ein Erlenmeyerkölbchen von 20 ccm Inhalt, löst ihn darin in wenig Salpetersäure, dampft ein und trocknet das Kölbchen etwa 1—2 Stunden mit Inhalt bei  $150\text{--}160^\circ$ , unter Durchsaugen warmer Luft. Den Rückstand versetzt man mit einigen ccm absoluten (über Kalk destillierten) Alkohols, schüttelt einige Male um und fügt die gleiche Menge vollkommen absoluten (über Chlorcalcium destillierten) Äthers hinzu, filtriert nach einigen Stunden Stehens (ev. erst am nächsten Tage) durch ein kleines Filter und wäscht mit Ätheralkohol nach. Das auf dem Filter zurückbleibende Strontiumnitrat verascht man im Platintiegel, glüht es und wiegt es als Oxyd ( $\text{SrO}$ ). Zur Prüfung auf Reinheit ist es spektroskopisch zu untersuchen.

### Kontrollbestimmungen.

Vielfach hat man den Wunsch, die eine oder die andere Bestimmung zu kontrollieren, ohne dabei die ganze Analyse wiederholen zu müssen; es kann ferner auch selbst beim sorgfältigsten Arbeiten vorkommen, daß bei Ausführung einer Analyse Unglücksfälle eintreten, daß z. B. ein Tiegel mit Niederschlag umfällt, daß ein Becherglas oder ein Porzellantiegel springt usw. Da würde es sehr zeitraubend sein, besonders wenn die meisten Bestimmungen schon ausgeführt sind, die Analyse von vorn anfangen und alle Bestimmungen von neuem machen zu müssen. Es seien deshalb hier einige kurze Ratschläge gegeben, wie man sich in solchen Fällen helfen kann.

Bei der Kieselsäurebestimmung bleibt nichts anderes übrig, als mit dem Aufschluß wieder zu beginnen; ebenso ist es mit der Alkalibestimmung nach Laurence Smith; in allen anderen Fällen ist dies nicht nötig. Da gibt der Aufschluß nach Berzelius mittelst Fluß- und Schwefelsäure oft ein Mittel an die Hand, manche Bestimmungen in bequemerer Weise wiederholen zu können.

In dem durch Ammoniak in der salzsauren Lösung des Abdampfrückstandes erhaltenen Niederschlage trennt man nach zweimaliger Fällung, genau so, wie oben beim Sodaaufschluß beschrieben, Eisen, Titansäure, Mangan, Tonerde und Phosphorsäure, und ebenso fällt man in den vereinigten Filtraten den Kalk durch

Ammoniumoxalat und die Magnesia durch Natriumphosphat.

Handelt es sich nur um einzelne Bestimmungen, z. B. um die Titansäure, so dampft man hier zur vollständigen Entfernung der Flußsäure den Rückstand vom Fluß-Schwefelsäureaufschluß nochmals mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure ab und bringt den jetzt hinterbleibenden Rückstand mit kalter verdünnter Schwefelsäure in Lösung oder schmilzt ihn, wenn dies nicht möglich sein sollte, mit Kaliumhydrosulfat, wie oben angegeben, und löst die Schmelze in kaltem Wasser. Die erhaltene Lösung kann direkt zur kolorimetrischen Bestimmung der Titansäure (S. 20 u. f.) verwendet werden, nachdem sie mit Schwefelsäure genügend angesäuert, mit Wasserstoff-superoxyd oxydiert und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt ist.

Will man nur das Gesamteisen bestimmen, so löst man den Abdampfrückstand vom Fluß-Schwefelsäureaufschluß ebenfalls in verdünnter Schwefelsäure, leitet in der Kälte in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und filtriert in einen mit Kohlensäure gefüllten größeren Kolben. Diesen erhitzt man unter weiterem Einleiten von  $\text{CO}_2$ , bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist, und läßt ihn im Kohlensäurestrom erkalten. Nach reichlichem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titriert man sofort in der erkalteten Flüssigkeit das Eisen durch eingestellte Permanganatlösung, genau wie Seite 72 u. f. angegeben ist. Von dem so gefundenen Werte ist die durch besondere Bestimmung



des FeO erhaltene Menge in Abzug zu bringen und die Differenz durch Multiplikation mit 1,1113 auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umzurechnen.

## B. Analyse der Karbonatgesteine.

Karbonate lösen sich im Gegensatz zu den Silikaten in Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zu den Chloriden der betreffenden Basen. Die Analyse der Lösung geschieht dann genau so, wie oben beim Borsäureaufschluß Seite 49 angegeben, als ob man das Filtrat von der Kieselsäure vor sich hätte. Es wird jedoch nur selten vorkommen, daß die Substanz sich in Salzsäure vollständig löst; in der Regel hinterbleibt ein manchmal nicht unbeträchtlicher Anteil ungelöst zurück, der aus Quarz oder auch aus durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikaten bestehen kann und gewöhnlich als „Gangart“ bezeichnet wird. In diesem Falle muß man die Lösung, wie oben angegeben, allein untersuchen und unter Umständen den Rückstand für sich analysieren.

### Aufschluß durch Salzsäure.

Zur Analyse derartiger Karbonate gibt man etwa 1 g des fein gepulverten Gesteins in eine geräumige Platin- oder Porzellanschale, durchtränkt das Pulver vorsichtig mit Wasser, fügt unter Bedecken mit einem Uhrglas etwa 50 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und erhitzt längere Zeit auf dem Wasserbade. Wenn die

Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, spritzt man das Uhrglas ab und dampft unter Umrühren und Zufügen starker Salzsäure mehrere Male vollkommen ein. Den so erhaltenen staubtroffenen Rückstand nimmt man nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure und heißem Wasser auf und filtriert nach einigem Erwärmen von Unlöslichem ab. Im Filtrat erfolgt die Bestimmung der sämtlichen Basen wie beim Aufschluß mit Borsäure angegeben.

Der Rückstand, die Gangart, bedarf unter Gangart Umständen einer besonderen Untersuchung; es genügt nicht immer, nur sein Gesamtgewicht zu kennen, welches man durch Glühen vor dem Gebläse ermittelt, sondern auch seine Einzelbestandteile müssen vielfach bestimmt werden. Waren durch Salzsäure ganz oder teilweise aufschließbare Silikate in dem Gestein vorhanden, so läßt sich die durch Zersetzung abgeschiedene und beim Abdampfen mit Salzsäure unlöslich gewordene Kieselsäure dem noch nicht geglühten Rückstand durch Erwärmen mit mäßig starker reiner Sodalösung entziehen und in der erhaltenen Lösung bestimmen. Man gibt zu diesem Zweck den in Salzsäure unlöslichen Rückstand zusammen mit dem Filter in eine Platinschale und erwärmt ihn dort mit 5 bis 10%iger reiner Sodalösung einige Zeit auf dem Wasserbade. Vor dem Filtrieren verdünnt man stark mit Wasser, damit das Filter nicht allzusehr angegriffen wird, dekantiert erst die überstehende Flüssigkeit und wäscht zuletzt auch den hinterbleibenden Rückstand auf dem Filter anfangs einige Male mit verdünnter Salzsäure und schließ-

lich mit heißem Wasser sehr gut aus; nach dem Veraschen und Glühen wird sein Gewicht bestimmt. Soll auch noch dieser Teil analysiert werden, so verfährt man genau so, wie oben beim Silikataufschluß angegeben, und schließt ihn mit Soda auf. — Für die Alkalienbestimmung muss eine neue Portion Gesteinspulver mit Salzsäure zerlegt und der hinterbleibende Rückstand am besten nach LAWRENCE SMITH aufgeschlossen werden.

In der alkalischen Flüssigkeit, welche die in Lösung gegangene Kieselsäure enthält, wird diese in gewohnter Weise durch Abdampfen mit Salzsäure abgeschieden und bestimmt.

#### **Glühverlust.**

Die Ermittlung des Glühverlustes in Karbonatgesteinen geschieht in gleicher Weise wie bei den Silikaten (S. 60) angegeben und hat auch hier geringe Bedeutung; sie liefert ebenfalls nur ungefähr die Summe der in der Hitze flüchtigen Substanzen.

#### **Wasser.**

Für die Wasserbestimmung in Karbonatgesteinen empfehlen sich die Methoden von Brush-Penfield (S. 61) und von Jannasch (S. 63 u. f.); die Ausführung erfolgt ebenso, wie dort angegeben, ohne daß dabei besondere Vorsichtsmaßregeln zu beachten wären.

#### **Kohlensäure.**

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht fast ausschließlich durch Austreiben mittelst Säuren. Hier-

für sind eine ganze Reihe von Apparaten angegeben, welche entweder indirekt aus der Gewichts­differenz vor und nach dem Austreiben der  $\text{CO}_2$  (Apparate von Bunsen, Geisler usw.) oder durch direkte Wägung der ausgetriebenen Kohlensäure die Ermittlung derselben gestatten. Von den letzteren Apparaten gibt besonders der ursprünglich von Fresenius angegebene, später von Classen und anderen modifizierte Apparat recht genaue Resultate und ist stets, wenn einmal zusammengestellt, sofort gebrauchsfertig.

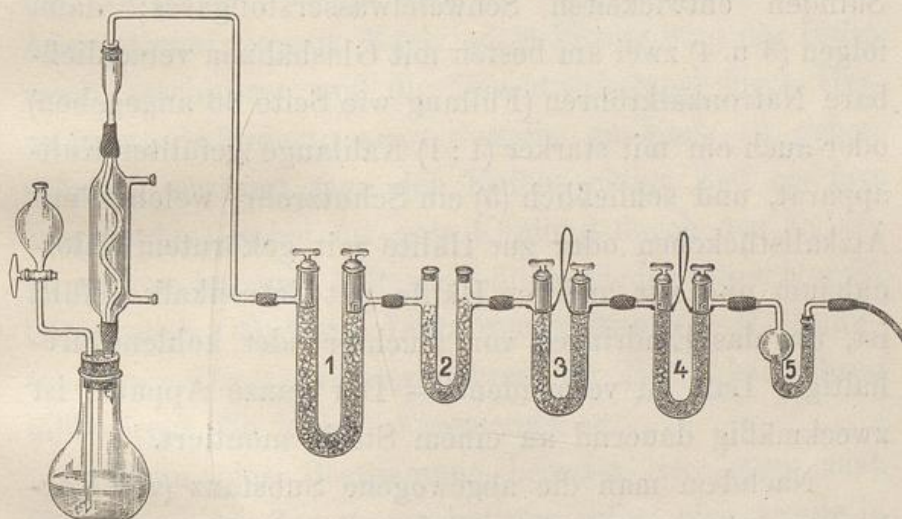


Fig. 5. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

Wie aus der Abbildung ersichtlich, besteht der Apparat aus einem mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehenen Erlenmeyer- oder Rundkolben von etwa  $\frac{1}{4}$  Liter Inhalt; durch die eine Bohrung geht bis auf den Boden des Kolbens das Rohr eines Tropftrichters, während durch die zweite Öffnung ein kurzer

Schlangenkühler führt, welcher das beim späteren Erhitzen verdampfende Wasser kondensieren soll. An den Kühler schließen sich, durch starkwandige Kautschukschläuche gut verbunden, (1) ein U-Rohr, gefüllt mit Bimssteinstückchen oder Glasperlen, welche mit konz. Schwefelsäure getränkt sind, so daß sich in der Biegung so viel Säure befindet, daß dadurch später die Geschwindigkeit des Gasstroms kontrolliert werden kann; (2) ein Rohr mit Kupfervitriolbimsstein<sup>1</sup> zum Zurückhalten mitgerissener Salzsäure oder aus ev. vorhandenen Sulfiden entwickelten Schwefelwasserstoffgases; dann folgen (3 u. 4) zwei am besten mit Glashähnen verschließbare Natronkalkröhren (Füllung wie Seite 66 angegeben) oder auch ein mit starker (1 : 1) Kalilauge gefüllter Kaliapparat, und schließlich (5) ein Schutzrohr, welches mit Ätzkalistückchen oder zur Hälfte mit gekörntem Chlorcalcium und zur anderen Hälfte mit Natronkalk gefüllt ist, um das Eindringen von feuchter oder kohlendioxidhaltiger Luft zu vermeiden. — Der ganze Apparat ist zweckmäßig dauernd an einem Stativ montiert.

Nachdem man die abgewogene Substanz (von Karbonaten nimmt man 0,5—1 g, von kohlendioxidärmeren

---

<sup>1</sup> Zur Darstellung desselben werden etwa erbsengroße Stücke Bimsstein mit einer konz. Kupfervitriollösung in einer Porzellanschale eben übergossen und unter Umrühren zur Trockne verdampft; schließlich erhitzt man die Schale mit Inhalt einige Stunden auf 150 bis 180° im Trockenschrank, bis alles weiß geworden ist; das erhaltene Präparat wird sofort in die U-Röhre eingefüllt oder in sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Gesteinen bis 10 g) in den Kolben gegeben und mit Wasser angerührt hat, leitet oder saugt man durch den Apparat, an dem vorläufig die beiden Natronkalkröhren (3 u. 4) noch fehlen, durch Kalilauge oder Natronkalk von Kohlensäure befreite Luft<sup>1</sup> in langsamen Strome hindurch, fügt wenn anzunehmen ist, daß alles Kohlendioxyd aus dem Apparat vertrieben ist, die beiden gewogenen Natronkalkröhren ein und läßt aus dem Tropftrichter langsam in mehreren Anteilen mäßig verdünnte Salzsäure (1:2) in den Kolben fließen; dadurch wird das Karbonat zersetzt und die CO<sub>2</sub> entweicht in die Absorptionsapparate. Nach jedem Zusatz wird der Hahn rasch geschlossen und die Gasentwicklung durch Umschütteln befördert; wenn dieselbe zu Ende zu gehen scheint, erwärmt man den Kolben einige Zeit bis fast zum Sieden, wobei für gute Kühlung durch den Kühler zu sorgen ist, und läßt schließlich wieder unter Durchleiten eines CO<sub>2</sub>-freien Luftstromes etwa  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde erkalten. Die Gewichtszunahme der Natronkalkröhren gibt direkt die Kohlensäuremenge an.

Wenn eine Bestimmung beendet ist, kann nach Säuberung des Zersetzungskolbens sofort eine zweite in Gang gesetzt werden.

### Eisenoxydul.

In den Karbonatgesteinen ist das Eisenoxydul an CO<sub>2</sub> gebunden; ein besonderer Aufschluß durch Fluß-

<sup>1</sup> Man setzt zweckmäßig ein größeres Natronkalkrohr dicht in den Tropftrichter ein.

Schwefelsäure wie bei den Silikaten (S. 71 u. f.) ist daher hier nicht nötig. Es genügt, die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen und das in Lösung gegangene FeO-Salz durch Titration mit Permanganat zu bestimmen. Nur muß man bei der Lösung sorgfältig darauf achten, daß dabei keine Oxydation durch die Luft eintritt. Der Aufschluß erfolgt deshalb vorteilhaft im Bunsenschen Ventilkölbchen, einem starkwandigen 150 ccm-Rundkölbchen, dessen Verschuß zwar Gase aus dem Innern entweichen, aber keine atmosphärische Luft eindringen läßt.

Der Verschuß besteht aus einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen mit 5 cm langem Glasröhrchen, über welches ein Stück englumiger Kautschukschlauch gezogen ist, in dessen Mitte ein 5 mm langer Längsschlitz mit scharfem Messer geschnitten wird; das offene freie Ende des Schlauches verschließt man durch ein Glasstäbchen. In das Kölbchen gibt man die abgewogene Substanz (etwa 0,5 g), fügt einige Körnchen Natriumbikarbonates hinzu, damit bei Säurezusatz sofort durch die reichlich sich entwickelnde  $\text{CO}_2$  die oxydirende Luft verdrängt wird, füllt das Kölbchen zu einem Drittel mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt es auf dem Drahtnetz gelinde. Wenn sich keine Gasblasen mehr entwickeln, und alles Karbonat gelöst erscheint, verschließt man das Ventil durch Einschieben des Glasstäbchens, wickelt wegen ev. Explosion ein Handtuch um das Kölbchen und läßt es erkalten. Sodann nimmt man den Stopfen ab, spritzt daranhängende Flüssigkeit

in das Kölbchen hinein und bestimmt das FeO durch Titration mit Permanganat wie S. 72 u. f. beschrieben.

### Phosphorsäure.

In Karbonatgesteinen findet sich Phosphorsäure häufig als Apatit bzw. Phosphorit. Man kann dieselbe dadurch bestimmen, daß man eine abgewogene Menge Gesteinspulver, etwa 1 g, in Salpetersäure unter Erwärmen löst und die erhaltene Lösung mit molybdaensaurem Ammonium nach S. 29 fällt und weiter behandelt, wie dort beschrieben.

Bei der Abscheidung der Basen stört jedoch in vielen Fällen die Phosphorsäure, namentlich wenn größere Mengen von Phosphaten anwesend sind, Eisen und Tonerde aber fast vollständig fehlen. Dann wird bei der Ammoniakfällung neben den geringen Mengen Aluminiumphosphat auch eine dem Rest der Phosphorsäure entsprechende Menge Calciumphosphat niedergeschlagen. Zur Trennung schmilzt man in diesem Falle den veraschten Niederschlag (nach zweimaliger Fällung) mit mehreren Gramm kohlsauren Kaliums im Platintiegel in gleicher Weise, wie bei dem Sodaaufschluß beschrieben. Die Schmelze wird in wenig heißem Wasser gelöst, der hinterbleibende Rückstand abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach Lösen in Salzsäure trennt und bestimmt man darin in gewöhnlicher Weise Aluminium, Eisen, Kalk usw. Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure gut an, dampft ziemlich ein und fällt in der erkalteten und durch Ammoniak stark



alkalisch gemachten Lösung die Phosphorsäure durch vorsichtigen Zusatz von Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumphosphat aus. Die Weiterbehandlung erfolgt wie früher S. 30 beschrieben.

### Schwefel.

In den Karbonatgesteinen finden sich ebenso wie in Silikatgesteinen Sulfate und Sulfide als accessorische Bestandteile. Die Bestimmung des darin enthaltenen Schwefels geschieht in gleicher Weise wie bei den Silikaten S. 76—78.

### Chlor.

Auch für die Ermittlung des Cl-Gehaltes sind dieselben Vorschriften zu benutzen wie S. 79 für Silikatgesteine angegeben.

### Baryum.

Von Karbonatgesteinen zieht man einige Gramm Gesteinspulver in der Wärme mit verdünnter Salzsäure aus, fällt das zum Sieden erhitzte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, reinigt und bestimmt das sich abscheidende Baryumsulfat wie oben S. 80 angegeben.

### Strontium.

Die Bestimmung des Strontiums erfolgt ebenso wie bei den Silikaten S. 81.

## Berechnung der Analysen.

Wenn zu einer Analyse  $G$  g Substanz abgewogen wurden und  $A$  das Gewicht eines darin bestimmten Bestandteils ist, so beträgt der Prozentgehalt daran

$$P = \frac{100 A}{G}.$$

Bestimmt man den gesuchten Bestandteil nicht direkt, sondern vermittelt einer anderen Verbindung, z. B. MgO durch  $Mg_2P_2O_7$ , dann ist obiger Ausdruck noch mit einem Faktor  $F$  zu multiplizieren, welcher sich ergibt, wenn man das Atom- bzw. Molekulargewicht des gesuchten Bestandteils durch das Molekulargewicht der gewogenen Verbindung dividiert; es ist also

$$P = 100 \cdot \frac{A \cdot F}{G}.$$

Dieser Faktor findet sich in der dritten Spalte der folgenden Tabelle.<sup>1</sup>

Gefunden	Gesucht	Faktor
$Al_2O_3 = 102,20$ (00 945)	Al = 27,10 (43 297)	0,5303 (72 455)
$BaSO_4 = 233,49$ (36 827)	Ba = 137,43 (13 808)	0,5886 (76 981)
	BaO = 153,43 (18 591)	0,6571 (81 764)
	S = 32,06 (50 596)	0,1373 (13 769)
	$SO_3 = 80,06$ (90 342)	0,3429 (53 515)
	$SO_4 = 96,06$ (98 254)	0,4119 (61 427)

<sup>1</sup> Unter Benutzung von Küsters Rechentafeln für Chemiker. Die neben den Formeln stehenden Zahlen sind die zugehörigen

Gefunden	Gesucht	Faktor
$\text{CO}_2 = 44,0$ (64 345)	C = 12,00 (07 918)	0,2727 (43 573)
	$\text{CO}_3 = 60,0$ (77 815)	1,3636 (13 470)
$\text{CaO} = 56,13$ (74 920)	Ca = 40,13 (60 347)	0,7149 (85 427)
	$\text{CaSO}_4 = 136,19$ (13 415)	2 2426 (38 495)
$\text{AgCl} = 143,387$ (15 651)	Cl = 35,453 (54 966)	0,2473 (39 315)
$\text{Fe} = 55,88$ (74 726)	$\text{FeO} = 71,88$ (85 661)	1,2863 (10 935)
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,76$ (20 347)	1,4295 (15 518)
$\text{FeO} = 71,88$ (85 661)	Fe = 55,88 (74 726)	0,7774 (89 065)
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,76$ (20 347)	1,1113 (04 583)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,76$ (20 347)	Fe = 55,88 (74 726)	0,6996 (84 482)
$\text{H}_2\text{O} = 18,0152$ (25 563)	H = 1,0076 (00 329)	0,1119 (04 869)
$\text{KCl} = 74,60$ (87 274)	K = 39,15 (59 273)	0,5248 (71 999)
	$\text{K}_2\text{O} = 94,30$ (97 451)	0,6320 (80 074)
$\text{K}_2\text{PtCl}_6 = 485,8$ (68 646)	K = 39,15 (59 273)	0,1604 (20 516)
	$\text{K}_2\text{O} = 94,30$ (97 451)	0,1932 (28 591)
	KCl = 74,60 (87 274)	0,3127 (49 517)
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222,7$ (34 772)	Mg = 24,36 (38 668)	0,2188 (33 999)
	$\text{MgO} = 40,36$ (60 595)	0,3625 (55 926)
	$\text{MgSO}_4 = 120,42$ (08 070)	1,1066 (04 401)
$\text{Mn}_3\text{O}_4 = 229,0$ (35 984)	Mn = 55,0 (74 036)	0,7205 (85 764)
	$\text{MnO} = 71,0$ (85 126)	0,9301 (96 854)

Atom- bzw. Molekulargewichte und (in Klammern) deren Logarithmen; bei diesen sind die Kennziffern der Kürze wegen weggelassen, da es bei einer Analyse sofort zu erkennen ist, an welche Stelle das Komma gesetzt werden muß. O ist = 16 (20 412).

Gefunden	Gesucht	Faktor
NaCl = 58,50 (76 716)	Na = 23,05 (36 267)	0,3940 (59 551)
	Na <sub>2</sub> O = 62,10 (79 309)	0,5308 (72 490)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 142,16 (15,276)	Na = 23,05 (36 267)	0,3243 (51 092)
	Na <sub>2</sub> O = 62,10 (79 309)	0,4368 (64 031)
P <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 222,7 (34 772)	P = 31,0 (49 136)	0,2784 (44 467)
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 142,0 (15 229)	0,6376 (80 457)
SiO <sub>2</sub> = 60,4 (78 104)	Si = 28,4 (45 332)	0,4702 (67 228)
SrO = 103,64 (01 553)	Sr = 87,64 (94 270)	0,8456 (92 717)
TiO <sub>2</sub> = 80,14 (90 385)	Ti = 48,14 (68 251)	0,6007 (77 866)
ZrO <sub>2</sub> = 122,6 (08 849)	Zr = 90,6 (95 173)	0,7390 (86 864)

## Register.

Abkürzungen: S.G. = Silikatgesteine, K.G. = Karbonatgesteine.

Alkalien, Bestimmung und Trennung 35—50, nach Lawrence Smith 35—45, nach Berzelius 45—50, Abscheidung nach Bunsen 48—50, im Borsäureaufschluß 59—60.

Aluminium, Abscheidung und Bestimmung 28. Trennung von Eisen, Mangan, Titan und Zirkon (Natronschmelze) 12.

Ammoniakfällung, 9. 56. Trennung durch Natronschmelze 12. Apatit 76.

Aufschluß mit Borsäure 50, mit Chlorammonium und Calciumkarbonat 35, mit Fluß- und Schwefelsäure 45. 70, mit Soda 4.

Baryum, Bestimmung in S.G. 80, in K.G. 92.

Basen, Abscheidung durch Baryhydrat 48.

Berechnung der Analysen 93.

Beuteln des Gesteinspulvers 3.

Borsäure, Aufschluß mit 50, Reinigung 51.

Calcium, Abscheidung und Bestimmung 31—32. 56.

Calciumkarbonat, Bereitung für Lawrence Smith-Aufschluß 36.

Chlor, Bestimmung in S.G. 79, in K.G. 92.

Chlorcalciumrohr, Fällung 66.

Colorimeter zur Titanbestimmung 22—23.

Durchschnittsprobe 3.

Eisen, Abscheidung und Bestimmung als Oxyd 19. 24. 26, Bestimmung als Oxydul 83. Trennung von Aluminium durch

Natronschmelze 12, von Mangan durch Natriumacetat 19. 24.  
26, Eisen und Mangan, Fällung durch Schwefelammonium 25.  
Eisenoxydul, Bestimmung in S.G. 70—76, in K.G. 89—91,  
nach Cooke und Pebal-Doelter 74, nach Mitscherlich 71.

Flußsäure, Prüfung auf Reinheit 74 Anm.

Gangart, 85.

Gesteine, Einteilung der 1.

Glühverlustbestimmung in S.G. 60, in K.G. 86.

Kalium, Abscheidung und Bestimmung 41—43, Trennung von  
Natrium 42.

Kaliumhydrosulfatschmelze 15.

Karbonatgesteine, Analyse der 84—92.

Kieselsäure, Abscheidung und Bestimmung im Sodaaufschluß  
6, im Borsäureaufschluß 54, bei der Tonerde 28, Trennung  
der löslichen und unlöslichen 85.

Kohlensäurebestimmung in S.G. 69—70, in K.G. 86—89.

Kontrollbestimmungen 82.

Luftbad 46.

Magnesiainixtur 29 Anm.

Magnesium, Abscheidung durch Natriumphosphat 32, durch  
Quecksilberoxyd 57, Bestimmung 34. 59.

Mangan, Abscheidung durch Ammoniumpersulfat 18. 24. Be-  
stimmung 19. Trennung von Aluminium 12, von Eisen 19,  
24, 26.

Molybdänlösung 29 Anm.

Natrium, Bestimmung als Sulfat 44, aus der Differenz 43.

Natriumkarbonat, Prüfung auf Reinheit 5 Anm.

Natronkalkrohr, Füllung 66 Anm.

Natronschmelze 62.

Niederschlag, Lösen und Wiederfällen 10. 14.

Ofen zum Aufschluß nach L. Smith 37.

Permanganatlösung, Herstellung und Bestimmung ihres  
Titers 73.

DITTRICH, Gesteinsanalyse.

- Phosphorit 91.  
Phosphorsäurebestimmung in S.G. 76, in K.G. 91. Abscheidung bei der Tonerde 29.
- Quecksilberoxyd, gelbes, Prüfung auf Reinheit 58 Anm.
- Salzsäuremethylalkohol, Bereitung 58 Anm.  
Schwefelbestimmung in S.G. 76, in K.G. 92.  
Silbertiegel 12.  
Silikatgesteine, Analyse der 4.  
Strontium, Bestimmung in S.G. 87, in K.G. 92.  
Sulfate, Bestimmung in S.G. 76.  
Sulfide, Bestimmung in S.G. 77. Einfluß auf FeO-Bestimmungen 72 u. 75.
- Titan, Bestimmung durch Ausfällung 17, kolorimetrische Bestimmung 20. 83. Trennung von Aluminium 12, von Eisen bei Abwesenheit von Zirkon 15, bei Anwesenheit von Zirkon 24.  
Titan und Zirkon, Abscheidung und Bestimmung beider 27.  
Tonerde siehe Aluminium.  
Trockenapparat für Luft 65 Anm.  
Trocknen des Gesteinspulvers für die Analyse 3.
- Vergleichslösung zur kolorimetrischen Titanbestimmung 21.  
Vorbereitung eines Gesteins zur Analyse 2.
- Wasserbestimmung in S.G. 60—69, in K.G. 86. Hygroskopisches Wasser 61. Gesamtwasser nach Brush-Penfield 61, nach Jannasch 63, nach Sipöcz und nach Gooch 67.  
Weinsäure, Zerstörung durch Kaliumpersulfat 26.
- Zirkon, Bestimmung 28, Trennung von Aluminium 12, von Eisen 24

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

---

## EDELSTEINKUNDE.

Bestimmung und Unterscheidung der Edelsteine und Schmucksteine.  
Die künstliche Darstellung der Edelsteine.

Von

**Dr. C. Doelter,**

o. ö. Professor der Mineralogie an der k. k. Universität Graz.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text.

gr. 8. 1893. geh. 5 *M.*

---

## GRUNDZÜGE

DER

## PHYSISCHEN ERDKUNDE.

Von

**Prof. Dr. Alexander Supan,**

Herausgeber von Petermanns geographischen Mitteilungen.

Dritte, umgearbeitete und verbesserte Auflage.

Mit 230 Abbildungen im Text und 20 Karten in Farbendruck.

gr. 8. 1903. geh. 16 *M.*, geb. in Halbfranz 18 *M.* 50 *Sp.*

„The book is one of the best, if not the best, summary we possess of the present state of our knowledge of phenomena on the surface of the Earth.“ (The Geographical Journal. 1903. Nr. 6.)

---

## DIE FUNDAMENTALEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN

DER

## KRYSTALLE

IN ELEMENTARER DARSTELLUNG.

Von

**Dr. Woldemar Voigt,**

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Mit 52 Figuren im Text.

8. 1898. geh. 5 *M.*



Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

---

**ABHANDLUNGEN UND VORTRÄGE**  
**ALLGEMEINEN INHALTES**  
(1887—1903).

Von  
**Wilhelm Ostwald.**

gr. 8. 1904. geh. 8 *M.*, geb. in Ganzleinen 9 *M.*

Die Sammlung enthält 27 Abhandlungen und Vorträge, die nach ihrem Inhalt in fünf Abteilungen geordnet sind: 1) allgemeine und physikalische Chemie, 2) Elektrochemie, 3) Energetik und Philosophie, 4) Technik und Volkswirtschaft, 5) Biographie.

---

**ELEKTROCHEMIE.**  
Ihre Geschichte und Lehre.

Von  
**Wilhelm Ostwald.**

Mit 260 Nachbildungen geschichtlicher Originalfiguren.

Lex. 8. 1896. geh. 28 *M.*, eleg. geb. 30 *M.*

---

ANWENDUNG DER  
DIFFERENTIAL- UND INTEGRALRECHNUNG  
AUF  
**GEOMETRIE.**

Von  
**Dr. Georg Scheffers,**

o. Professor an der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Zwei Bände.

Mit vielen Figuren im Text.

Lex. 8. geh. 23 *M.*, geb. in Ganzleinen 25 *M.*

Erster Band. Einführung in die Theorie der Curven in der Ebene und im Raume. 1901. geh. 10 *M.*, geb. in Ganzleinen 11 *M.*

Zweiter Band. Einführung in die Theorie der Flächen. 1902. geh. 13 *M.*, geb. in Ganzleinen 14 *M.*

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

PRAKTIKUM  
DES  
**ANORGANISCHEN CHEMIKERS.**

Einführung in die anorganische Chemie auf experimenteller Grundlage.

Von

**Dr. Emil Knoevenagel,**

Professor an der Universität Heidelberg.

Mit zahlreichen Figuren, Tabellen und sieben Tafeln.

gr. 8. 1901. geb. in Ganzleinen 7 M 80  $\mathcal{F}$ .

Das „Praktikum“ ist dazu bestimmt, als Einführung in die anorganische Chemie zu dienen. Es unterscheidet sich von anderen Werken ähnlicher Tendenz wesentlich dadurch, daß es nicht lediglich eine analytische Chemie darstellt, sondern neben der Beschreibung der Arbeitsmethoden und einzelner Versuche auch die dazu gehörigen theoretischen Erläuterungen enthält. Das „Praktikum“ beginnt mit der Entwicklung der einfachsten chemischen Begriffe, soweit dieselben für die Analyse von Bedeutung sind, behandelt bei den einzelnen Elementen kurz deren Eigenschaften und bespricht ausführlich die analytisch wichtigen Verbindungen.

GRUNDRISS  
DER  
**PHYSIKALISCHEN KRYSTALLOGRAPHIE.**

Von

**Dr. Theodor Liebisch,**

o. ö. Professor der Mineralogie an der Universität Göttingen.

Mit 898 Figuren im Text.

Lex. 8. 1896. geh. 13 M 40  $\mathcal{F}$ , geb. in Halbfr. 15 M 40  $\mathcal{F}$ .

Der Grundriß ist vorzugsweise dazu bestimmt, Studierenden zur Einführung in das Gebiet der Krystallographie zu dienen.

Er setzt spezifische Vorkenntnisse nicht voraus, sondern beginnt mit den einfachsten Erfahrungen über die äußeren Formen der Krystalle, die den Anstoß zur Erforschung des krystallisierten Zustandes fester Körper gegeben haben. Daraus werden auf elementarem Wege die Symmetriegesetze abgeleitet, welche die Vorgänge des Wachstums und die Auflösung der Krystalle beherrschen. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist die Einteilung der krystallisierten Körper in 32 Gruppen, deren Eigenschaften im einzelnen untersucht und an ausgewählten Beispielen erläutert werden.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

---

DIE THEORIEN  
DER  
ELEKTRODYNAMIK  
NACH IHRER GESCHICHTLICHEN ENTWICKELUNG.

Von

**Dr. Georg Helm,**

Geh. Hofrat, o. Professor an der K. Technischen Hochschule zu Dresden.

Mit Figuren.

gr. 8. 1904. geh. 5 *M* 60 *Pf*, geb. in Ganzleinen 6 *M* 60 *Pf*.

---

LEHRBUCH  
DER  
DIFFERENTIALGLEICHUNGEN

VON

**Dr. Heinrich Liebmann,**

Privatdozent an der Universität Leipzig.

Mit zahlreichen Figuren im Text.

gr. 8. 1901. geh. 6 *M*, geb. in Ganzleinen 7 *M*.

---

LEHRBUCH  
DER  
ANALYTISCHEN GEOMETRIE

VON

**Dr. Friedrich Schur,**

Professor der Geometrie an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Mit zahlreichen Figuren im Text.

gr. 8. 1898. geh. 6 *M*, geb. in Ganzleinen 7 *M*.

Den Anfänger soweit mit der analytischen Geometrie der Ebene und des Raumes vertraut zu machen, daß er auf die Anwendungen und auf die höheren Teile der Geometrie genügend vorbereitet ist, ist der Zweck dieses knappen Lehrbuches der analytischen Geometrie.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

---

## KANON DER PHYSIK.

Die Begriffe,  
Prinzipien, Sätze, Formeln, Dimensionsformeln und  
Konstanten der Physik

nach dem neuesten Stande der Wissenschaft systematisch dargestellt

von

**Dr. Felix Auerbach,**

Professor der theoretischen Physik an der Universität Jena.

Lex. 8. 1899. geh. 11 *M.*, geb. in Ganzleinen 12 *M.*

Der „*Kanon der Physik*“ enthält das Wichtigste aus dem Gesamtgebiet der Physik. Er behandelt systematisch die Begriffe und Prinzipien, Lehrsätze und Formeln, Dimensionsformeln und Konstanten und gewährt einerseits einen zusammenhängenden, durch methodische, historische und andere Einzelheiten nicht gestörten Überblick über die ganze Disziplin, andererseits erteilt er dem Nachschlagenden auf eine Anfrage eine bestimmte Antwort. — Der „Kanon“ wird ganz besonders denjenigen, die die Physik nicht als Spezialwissenschaft treiben, treffliche Dienste leisten.

---

VORLESUNGEN

ÜBER

## THERMODYNAMIK

von

**Dr. Max Planck,**

o. ö. Professor der theoretischen Physik an der Universität Berlin.

Mit Figuren im Text.

Zweite Auflage.

gr. 8. 1905. geb. in Ganzleinen 7 *M.* 50 *Pf.*



03M36402



Dittrich, Gesteinsanalyse

1472