



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Anleitung zur Gesteinsanalyse

Dittrich, Max

Leipzig, 1905

Bestimmung der Alkalien.

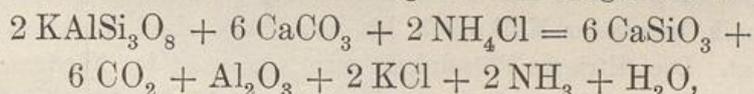
[urn:nbn:de:hbz:466:1-78313](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-78313)

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 Smith¹ 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.

¹ 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.¹

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-

¹ 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

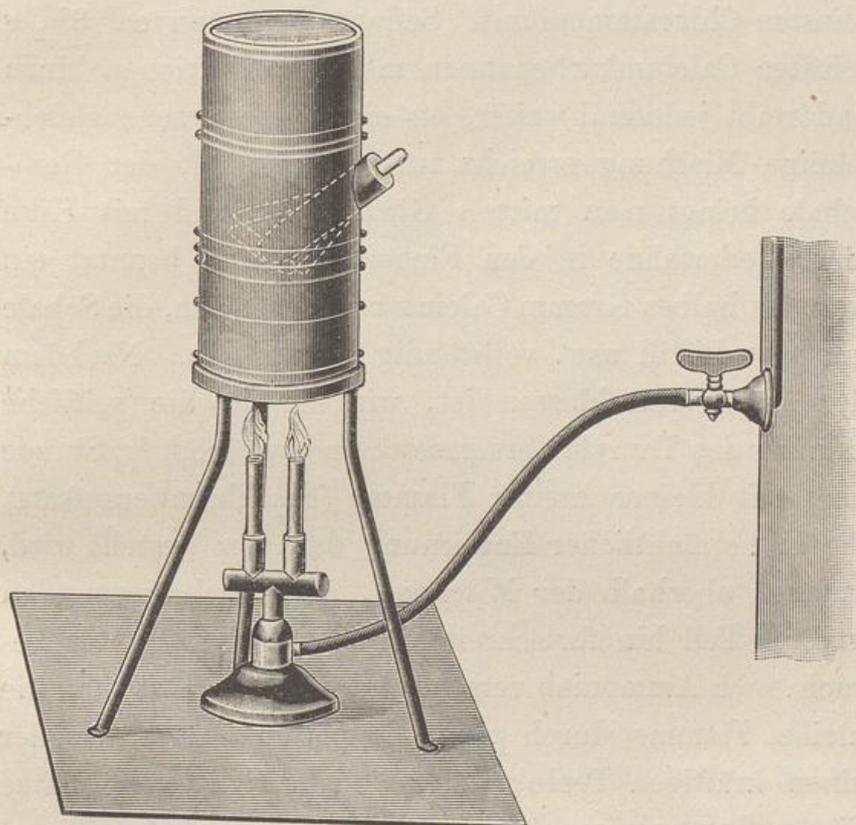


Fig. 2. Ofen zum Aufschluß nach L. Smith.

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-¹ 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

¹ 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 Platinchlorid¹ (H_2PtCl_6) versetzt

¹ 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 H_2PtCl_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° , 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° bis zur Gewichtskonstanz. Das gewogene K_2PtCl_6 rechnet man durch Multiplikation mit 0,307, besser¹ 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,² da bei sorgfältiger Ausführung, Verunreinigungen von Calcium usw. ausgeschlossen sind.

¹ Vergl. Treadwell, Quant. Analyse. II. Auflage S. 36.

² 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 .

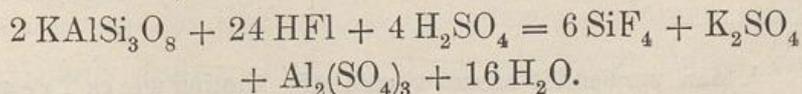
Will man es zur Kontrolle dennoch direkt bestimmen, so verfährt man folgendermaßen: Das alkoholische Filtrat, Natriumplatinchlorid und überschüssiges Platinchlorid enthaltend, dampft man zur Verjagung des Alkohols in einem Becherglase auf dem Wasserbade langsam bis fast zur Trockne ein, spült den Inhalt 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° 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 Na_2O 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 Luftbade¹ 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,

¹ 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, alkalifreien¹ 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 Barythydrat nur noch die Alkalien enthält, wird erwärmt, mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammonium versetzt, bis kein weiterer Niederschlag von 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

¹ 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. Jannasch¹ 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

¹ 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 Borsäure¹ hinzu, und mengt alles

¹ 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 Dünnpflüssigkeit 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 Gewichtstück (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,¹ 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

¹ 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 Kieselsäure¹ nunmehr nach dem Trockenrühren wenigstens eine halbe Stunde weiter getrocknet. Den Trockenrückstand durchfeuchtet man mit 5 ccm konz. Salzsäure, versetzt ihn nach 10 Minuten

¹ 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 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.

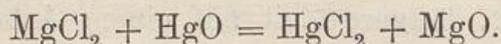
Die Fällung des Magnesiums darf natürlich nicht durch Natriumphosphat erfolgen, weil dann eine Bestimmung der Alkalien unmöglich gemacht würde; seine Abscheidung erfolgt als Magnesiumoxyd nach Verjagen der Ammoniumsalze durch mehrfaches Abdampfen mit

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 Quecksilberoxydes¹ 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

¹ 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° , 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 CO₂ 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 Fe₂O₃, 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.

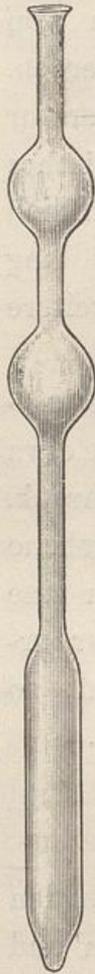
Für diese sind eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen, doch seien hier nur die einfachsten und am leichtesten ohne kostspielige Apparate ausführbaren angeführt.

Gesamt-
wasser-
bestimmung

a) Wasserbestimmung nach Brush-Penfield.

Wenn außer Wasser von flüchtigen Substanzen nur CO₂ zugegen ist, ist die Wasserbestimmung nach

Methode von Brush und Penfield¹ 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

¹ 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° 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 Jannasch¹ den andern vorzuziehen, da sie bei Anwendung einfacher Apparate

¹ Gewichtsanalyse S. 20.

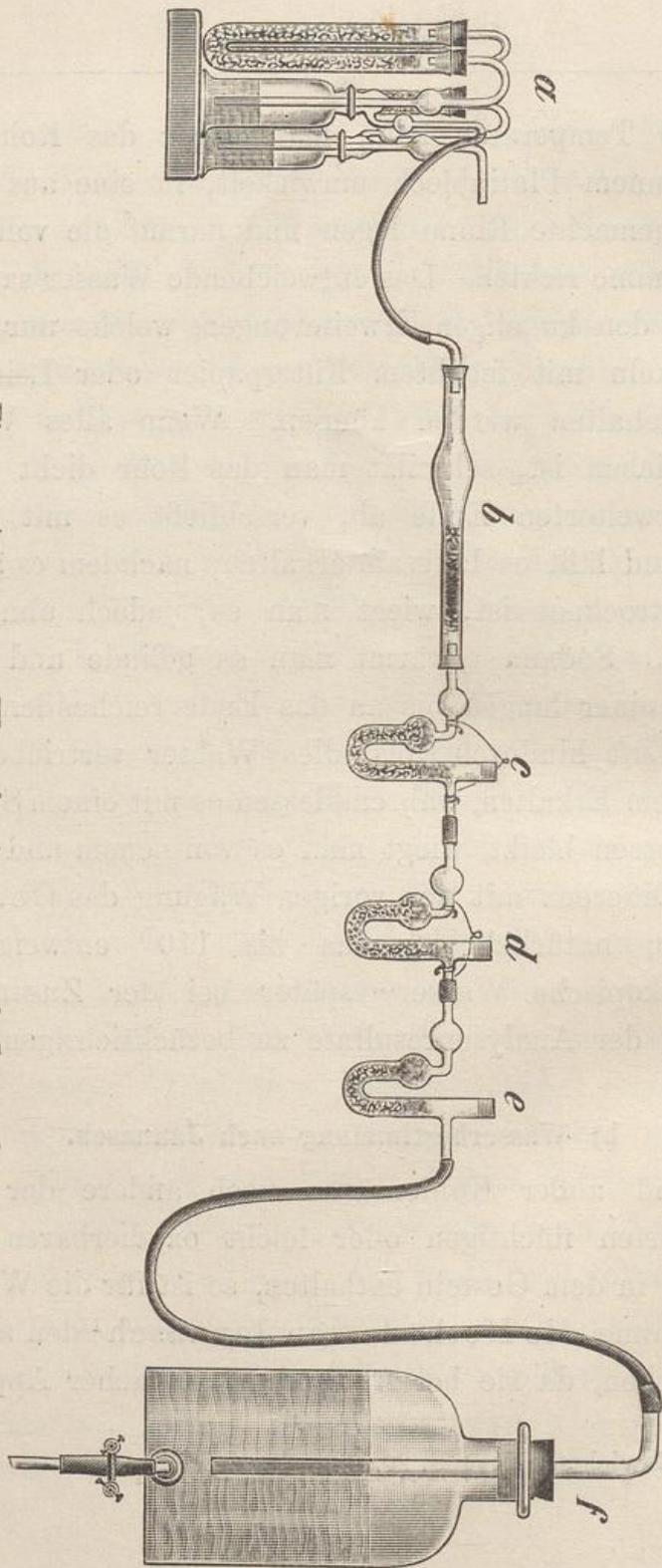


Fig. 4. Apparat zur Wasserbestimmung nach Jannasch.

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.

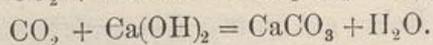
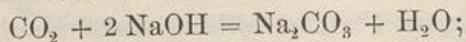
Das Kaliglasrohr (*b* der Abbildung Fig. 4. S. 66) hat eine Länge von 24 cm und eine lichte Weite von 1 cm; ungefähr 10 cm von dem einen Ende ist das Rohr zu einer länglichen Kugel aufgeblasen, welche besonders starkwandig sein muß, damit sie bei dem späteren Erhitzen nicht zusammenfällt oder aufgeblasen wird. Hinter der Kugel bringt man in dem längeren Teile des Rohres zwischen Stopfen von Glaswolle eine lockere Schicht eines aus gleichen Teilen Bleioxyd¹ 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*),² welcher mit guten Gummistopfen und Schläuchen versehen ist, und dessen Waschflaschen vorteilhaft eingeschliffene Stopfen besitzen, an dem andern Ende werden die Absorptionsapparate, Chlor-

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

² 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 Natronkalkrohr¹ (*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

¹ 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 Aspirators¹ (*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 bezw. 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 bezw. 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,

¹ 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 fächelnder 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 fächelnder 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 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 Sipöcz¹ 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 Gooch² 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.

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

² 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 Mitscherlich¹ und nach Cooke² und Pebal-Dölter,³ 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 CO₂ in das Rohr ein, verdrängt dadurch die über der Säure stehende Luft vollständig und

¹ Journal f. prakt. Chemie 81, 108 und 83, 455 und Z. f. analyt. Chemie 1, 56.

² Am. Journ. of Sc. (Sill.) [2] 44. 307. (1867.)

³ 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 Sulfiden¹ 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-

¹ 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 Fe₂O₃ umgerechnet und von der früher (S. 19 bzw. 26) gefundenen Gesamtmenge Fe₂O₃ in Abzug gebracht.

Zur Berechnung diene folgendes Beispiel: Titer der Permanganatlösung¹: 1 ccm = 0,005588 g Fe = 0,007188 g FeO = 0,007988 g Fe₂O₃.

¹ Zur Herstellung der Permanganatlösung werden 3,5 g auf der Trierwage abgewogene und gepulverte KMnO₄-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 FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6 H₂O, 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 (¹/₅ 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 KMnO₄-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 Flußsäure¹ 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 Pratt² 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

¹ 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.

² Am. Journ. Sc. 3d ser. Vol. XLVIII, 149 (1894).

gut um,¹ 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 Fe_2O_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

¹ 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 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 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 BaSO_4 berechnet man durch Multiplikation mit 0,6571 den Gehalt an 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 (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 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