



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Anleitung zur Gesteinsanalyse

Dittrich, Max

Leipzig, 1905

Aufschluß mit Borsäure.

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

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 aufgehalten 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 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.

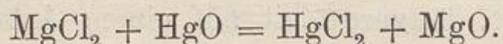
Die Fällung des Magnesiums darf natürlich nicht durch Natriumphosphat erfolgen, weil dann eine Bestimmung der Alkalien unmöglich gemacht würde; seine Abscheidung erfolgt als Magnesiumoxyd nach Verjagen der Ammoniumsalze durch mehrfaches Abdampfen mit

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-