



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

## **Anleitung zur Gesteinsanalyse**

**Dittrich, Max**

**Leipzig, 1905**

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

---

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

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, bzw. 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) Kolorimetrische 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 Korrektion 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 Korrektion 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

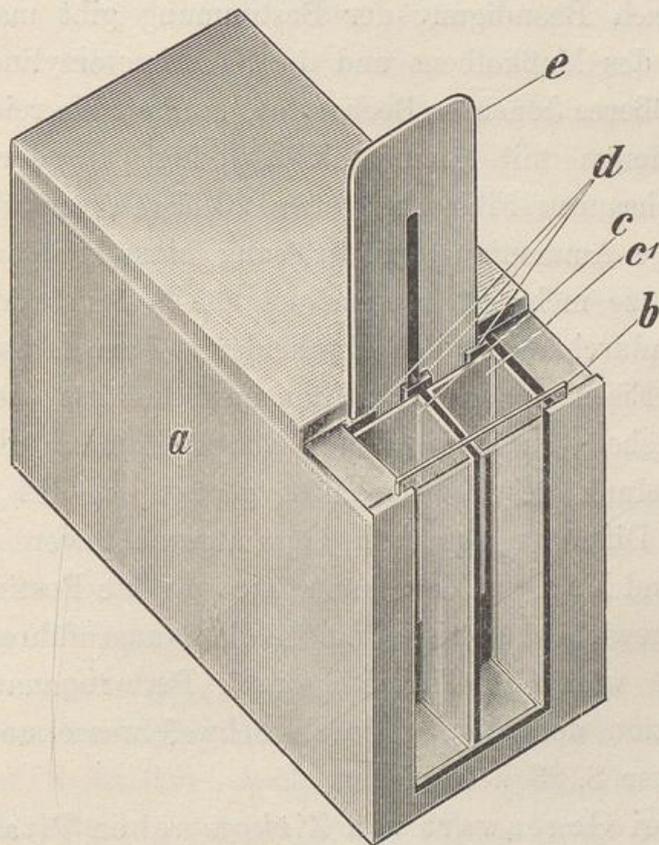


Fig. 1. Apparat zur kolorimetrischen Bestimmung der Titansäure.

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,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 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  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  durch Multiplikation mit 0,6376 berechnete Menge  $\text{P}_2\text{O}_5$  ist von der oben gefundenen Summe von  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlPO}_4$  abzuziehen; die Differenz ist reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tonerde

#### Calcium.

Die gesamten Filtrate von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 oxalsäure Calcium gern fremde Salze mit einzuschließen pflegt und es hier aus einer ziemlich viel Kochsalz

Calcium