



Anleitung zur Gesteinsanalyse

Dittrich, Max

Leipzig, 1905

a) Aufschluß mittelst Chlorammonium und Calciumkarbonat.

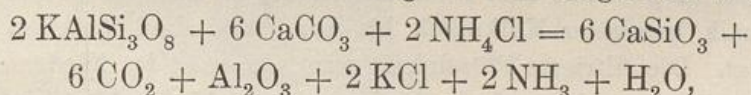
[urn:nbn:de:hbz:466:1-78313](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-78313)

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

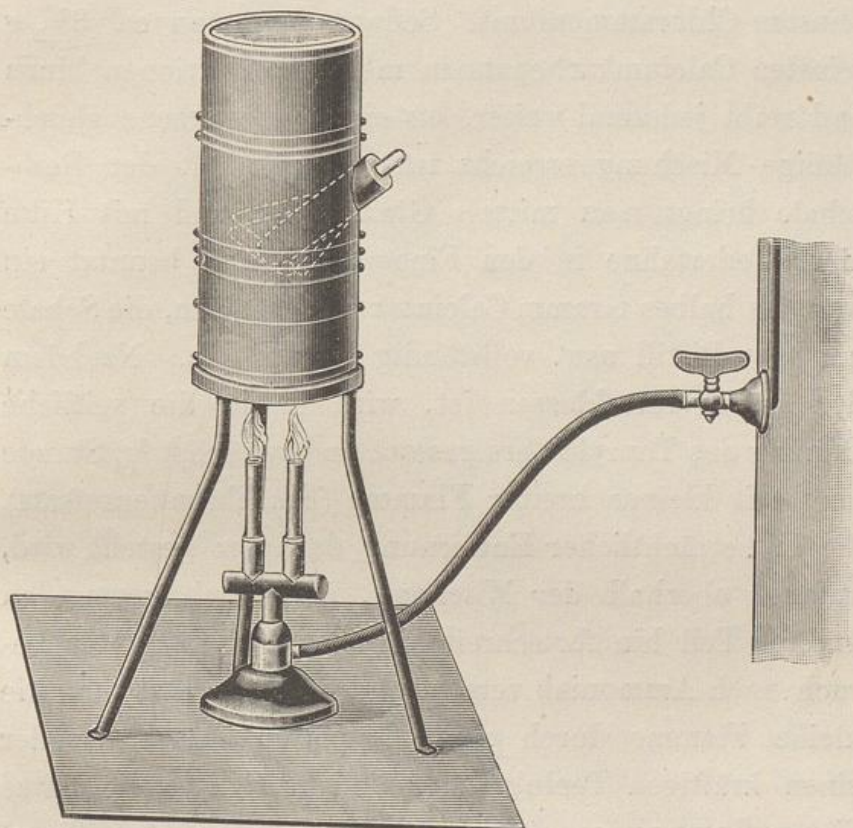


Fig. 2. Ofen zum Aufschluß nach L. Smith.

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