



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Anleitung zur Gesteinsanalyse

Dittrich, Max

Leipzig, 1905

α) bei Abwesenheit von Zirkon.

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

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 Wechselsersetzung leicht flüchtiges Eisenchlorid gebildet werden könnte. Die Filter mit dem Niederschlage werden hierauf im Platintiegel naß verascht und der Rückstand (Fe_2O_3 , ev. Mn_3O_4 , TiO_2 und ZrO_2) über dem vollen Bunsenbrenner einige Zeit geblüht 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 (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 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 TiO_2 gewogen.¹ — 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 TiO_2 ausgefällt war, muß das Filtrat nochmals zum Sieden erhitzt und eventuell sich noch abscheidende 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,² 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

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

² 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 Mn_3O_4 zur Wägung; für die Analyse rechnet man die gefundene Menge durch Multiplikation mit 0,9301 auf 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 Fe_2O_3 bestimmt. — Fast ebenso genau berechnet man auch den Eisengehalt aus der Summe von Eisen, Mangan und Titan durch Differenz.

b) Kolori-
metrische
Bestimmung
der Titans

Die kolorimetrische Bestimmung der Titansäure¹ beruht auf der mehr oder weniger starken orangefarbenen Färbung, welche Wasserstoffsperoxyd in einer sauren titansäurehaltigen Flüssigkeit infolge Bildung von TiO_2 hervorbringt.

Da die Intensität der Färbung proportional dem Titansäuregehalt ist, läßt sich dadurch das Titan kolorimetrisch bestimmen. Anwesenheit von Fluoriden, wie solche aus unreinem Wasserstoffsperoxyd herrühren können, beeinträchtigen schon in kleinen Mengen die Genauigkeit, ebenso müssen Chrom-, Vanadin- und Molybdänsäure abwesend sein, da diese gleichfalls mit Wasserstoffsperoxyd Färbungen geben. Eisen stört in geringen Mengen nicht, bei höherem Eisengehalt bringt man eine demselben entsprechende Korrektur bei der für Titansäure erhaltenen Zahl an. Die färbende Wirkung von 0,1 g Fe_2O_3 in 100 ccm 5% iger schwefelsaurer Lösung entspricht 0,2 mg TiO_2 ; bei 1 g Gestein würde die Korrektur bei 10% Fe_2O_3 nur 0,02% betragen, ein kaum in Betracht kommender Faktor.

¹ 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,¹ 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

¹ 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,¹ in den anderen gibt man

¹ 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*₁) (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

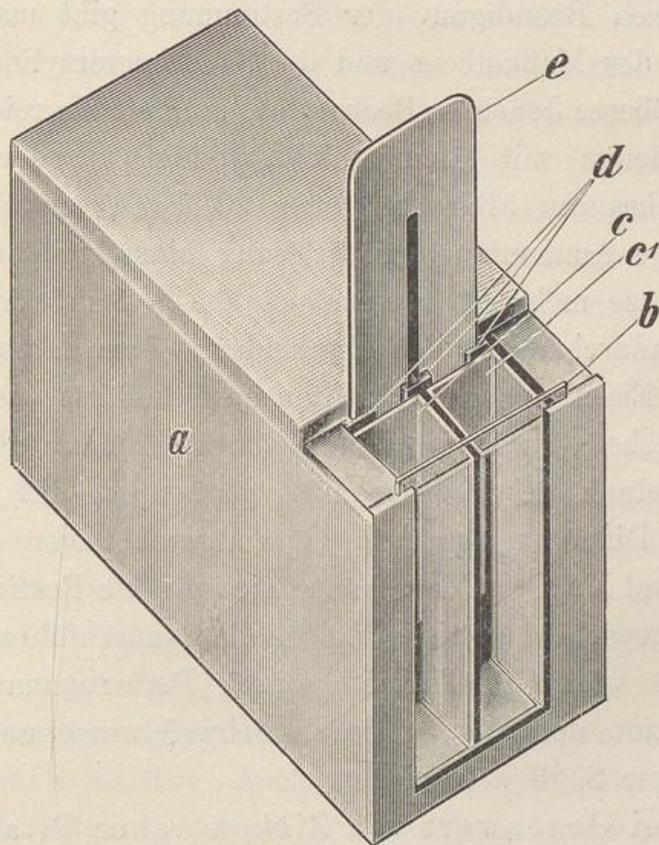


Fig. 1. Apparat zur kolorimetrischen Bestimmung der Titansäure.

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 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% 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 Fe_2O_3 , TiO_2 und Mn_3O_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.