Über das Verhalten der Mineralien der Andalusitgruppe gegen Aufschliessungsmittel.

Von

P. JANNASCH.

I. Mitteilung.

Wie die vorausgehenden Resultate und fortgesetzte Arbeiten von seiten meiner Schüler zeigen, ist das Aufschliessen der Silikate mit Borsäureanhydrid als eine ganz allgemein anwendbare Methode zu betrachten. Sie besitzt vor allem den grossen Vorzug, dass man mit ihr jede Silikatanalyse in eine einfache Zeolithanalyse verwandelt und so nicht nur ganz bedeutend an Zeit spart, sondern auch infolge vereinfachter und verkürzter Operationen eine grössere Genauigkeit erzielt.

Ich zweifle keinen Augenblick, dass meine Methode das bisher übliche langandauernde Doppelverfahren, die Sodaschmelze in Verbindung mit der Fluorwasserstoff-Schwefelsäure-Auflösung zu verdrängen geeignet ist, und im besonderen lenke ich die Aufmerksamkeit der Petrographen auf die Borsäureschmelze, welche mit ihrer Hilfe in einer Woche bequem eine vollständige Gesteinsanalyse auszuführen vermögen, wo unter den früheren Bedingungen wohl die doppelte Zeit dazu gehörte.

Allein ich sollte auch bald eine Ausnahme von der allgemeinen Regel kennen lernen, und zwar bei dem Versuche, den Disthen, ein Mineral der Andalusitgruppe, zu analysieren. Hier versagte die Methode, indem dieses Silikat nur unvollständig von Borsäure aufgeschlossen wurde.

Diese seltenen mineralogischen Vorkommnisse besitzen überhaupt ein abnormes Verhalten gegen Aufschliessungsmittel, was ich schon früher einmal bei der Auffindung eines mit dem Andalusit oder dem Dumortierit verwandten Minerals in argentinischen Gra-

niten durch J. ROMBERG¹ genauer zu untersuchen Gelegenheit hatte, und hier auch den chemischen Fachgenossen, in Verbindung mit meinen neuesten Erfahrungen, zur Kenntnis bringen möchte. Ich beobachtete bei dem mir zur Verfügung gestellten Material die folgenden Verhältnisse: Das amethystfarbige Pulver wird bei dem Glühen im Platintiegel vollständig weiß; vor dem Gebläse sintert es stark, schmilzt indessen nicht. Mit Fluorcalcium-Hydrokaliumsulfatgemisch giebt es am Platindraht deutlich die grüne Borflamme. Ganz charakteristisch ist das Verhalten gegen Flusssäure und H_2SO_4 . Das üblich feine Pulver wird davon nur teilweise zersetzt; von 1.0756 g Substanz blieben nach wiederholter Behandlung mit dem obigen Gemische, Verdampfen auf dem Wasserbade, Verjagung der überschüssigen H_2SO_4 u. s. f. 0.4300 g unaufgeschlossen. Auch die Behandlung mit NH_4F erwies sich als vergeblich. Nach vielfachen Versuchen fand ich endlich, daß sich das anhaltend und stark geglühte Material durch NH_4F vollständig aufschließen läßt. Hierzu überschüttet man dasselbe in dem für diesen Zweck nicht zu kleinen Tiegel mit 10 ccm konz. Ammoniak, verdünnt mit Wasser, säuert jetzt mit konz. Flusssäure stark an, verdampft, schmilzt längere Zeit im Nickelbecher² und verjagt schließlich das überschüssige Ammoniumfluorid durch Steigerung der Temperatur. Die restierenden Silicofluoride werden alsdann durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (2—3 ccm konz. Säure + 5 ccm Wasser), Eindampfen, Abrauchen der überschüssigen Säure in Sulfate übergeführt, welche in heißer, verdünnter Salzsäure völlig löslich sind.

Die Bestimmung der Kieselsäure etc., sowie der Alkalien wurde mit den zuerst erhaltenen reinsten Krystallen ausgeführt, während diejenige der Borsäure, die direkte Wasserbestimmung, sowie die Probe auf Fluor mit einem nachträglich gesandten, vielleicht nicht ganz so beimgungsfreien Material geschah.

1.0724 g gaben 0.3754 g SiO_2 , 0.0116 g TiO_2 , 0.5522 g Al_2O_3 , 0.0112 g Fe_2O_3 , 0.0030 g CaO und 0.0160 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0.0058 \text{ g MgO}$.

0.8859 g geglühtes Pulver gaben nach dem Aufschlusse mit $\text{NH}_4\text{F} = 0.1656 \text{ g K}_2\text{PtCl}_6$ (0.0508 g KCl) = 0.03210 g K_2O und 0.0195 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.0085 \text{ g Na}_2\text{O}$.

Unaufgeschlossen blieben bei der Operation 0.0079 g, welche von der ursprünglich abgewogenen Menge Substanz (0.8938 g) abgezogen wurden.

¹ *N. Jahrb. Min.* (Beilagenband) 8, 340.

² A. a. O.

B₂O₃-Bestimmung: 0.5380 g Mineral gaben nach MARIIGNAC-BODEWIG¹ 0.2282 g Magnesiumborat; 0.0200 g des letzteren erwiesen sich chlorfrei, der Rest von 0.2082 g gab 0.5255 g Mg₂P₂O₇ = 0.1893 g MgO und 0.0072 g SiO₂.

$$\begin{array}{rcl} \text{MgO in Summa} & = & 0.2075 \text{ g} \\ \text{SiO}_2 & = & 0.0072 \text{ g} \\ \hline & & 0.2147 \text{ g} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 & = & 0.2282 \text{ g} \\ \text{MgO} + \text{SiO}_2 & = & 0.2147 \text{ g} \\ \hline \text{B}_2\text{O}_3 & = & 0.0135 \text{ g} = 2.51 \% \end{array}$$

Das Mineral muß höchst fein gepulvert werden, weil sonst bei dem Schmelzen mit Kaliumkarbonat, als dem geeignetsten Aufschließungsmittel zur Bestimmung der Borsäure und Kieselsäure, ein kleiner Teil (ca. 0.01—0.02 g) unaufgeschlossen bleibt.

Glühverlust: 0.5974 g verloren 0.0190 g (zum Schlufs vor dem Gebläse) = 3.18 %.

Direkte Wasserbestimmung nach meiner Methode mit Bleichromat:²

0.6026 g gaben 0.0182 g H₂O = 3.02 %.

Hieraus ergibt sich für das Mineral die folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	=	35.01 %
B ₂ O ₃	=	2.51 „
TiO ₂	=	1.08 „
Al ₂ O ₃	=	51.49 „
Fe ₂ O ₃	=	1.04 „
CaO	=	0.28 „
MgO	=	0.54 „
K ₂ O	=	3.62 „
Na ₂ O	=	0.96 „
H ₂ O	=	3.02 „
Zusammen		99.55 %

Glühverlust = 3.18 %.

Das Fe als FeO berechnet = 0.94 %.

Spuren von Li₂O, etwas organische Substanz, kein Fluor.

¹ Diese Zeitschr. 6, 62.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 221.

Das spezifische Gewicht des Minerals, welches durch Ausschauen mit der Lupe möglichst sorgfältig isoliert war (erstes Analysenmaterial), wurde mittels pyknometrischer Messung zu 3.255 bei 13.5° C. bestimmt.

Ich bin noch mit speziellen Versuchen beschäftigt, welche die Bedingungen feststellen sollen, unter denen die Mineralien der Andalusitgruppe von Borsäure sicher und vollständig aufgeschlossen werden in der festen Annahme, daß auch dieses gelingen muß.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1896.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1896.