

Über die Aufschließung der Silikate unter Anwendung von reinem Bleikarbonat.

Von

P. JANNASCH.

Der erste, welcher mit Erfolg den Versuch machte, Silikate durch Zusammenschmelzen mit Bleioxyd quantitativ zu zersetzen, war G. BONG.¹ Später gaben W. HEMPEL und R. F. KOCH² dem Wismutoxyd den Vorzug. Ich selbst hatte ganz kürzlich Gelegenheit, die Vorzüge der Bleioxydaufschließung bei der Ausführung einiger Topasanalysen gemeinschaftlich mit H. JAMES LOCKE zu erproben.³ Die vielen Erfahrungen, welche ich in der letzten Zeit bei der Veraschung und Wägung von Blei- und Wismutoxyden in Platingefäßen machte,⁴ brachten mich auf den Gedanken, die Silikate durch direktes Vermischen mit reinem Bleikarbonat und darauf folgendes Schmelzen im Platintiegel aufzuschließen. Aus diesen äußerst glatt verlaufenden Versuchen entstand der folgende allgemeine Gang der Silikatanalyse.⁵

Das hierzu erforderlich chemisch reine Bleikarbonat stellt man sich zweckmäßig durch Fällen einer heißen Lösung von Bleiacetat mit einer berechneten Menge von Ammonkarbonat dar. Der erhaltene körnige Niederschlag wird zunächst in einem hohen Becherglase durch wiederholtes Dekantieren ausgewaschen, alsdann auf mehreren Schnellfiltern (nicht Faltenfiltern)⁶ verteilt, vollkommen mit kochendem Wasser ausgewaschen (zum Schluß unter Absaugung), vom Fließpapier ohne Verletzung desselben vorsichtig abgelöst und schließlich in einer geräumigen Porzellanschale unter Umrühren bei Wasserbadhitze völlig getrocknet. Zur Aufschließung bediene ich

¹ *Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem.* **18**, 270.

² Ebendasselbst **20**, 496. Cf. auch T. M. CHATARD, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* (1885) **29**, 379.

³ *Diese Zeitschr.* **6**, 168 u. 321.

⁴ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1497 u. 2909; **27**, 2228.

⁵ Um den Platintiegel braucht man nicht im mindesten besorgt zu sein. Bei der von mir vorgeschriebenen Behandlungsweise wird derselbe weniger angegriffen als durch Natriumkarbonat- oder Hydroalkalisulfatschmelzen.

⁶ Von DESAGA in Heidelberg zu beziehen.

mich eines größeren starkwandigen Platintiegels von 52—53 mm Höhe und 45 mm Oberweite, welcher zusammen mit Deckel annähernd 72 g wiegt. Man erhält so bessere Schmelzen und vermeidet zugleich am sichersten die Verflüchtigung geringer Mengen von Alkali. Zur Ausführung der Schmelze selbst giebt man die 10—12fache Menge trockenes Bleikarbonat in den Tiegel, schüttet das im Röhrchen abgewogene lufttrockene und sehr feine Gesteinspulver darauf, mengt innig mit dem Glasstäbchen etc. und erhitzt das ganze bedeckt zunächst allmählich unter Näherung einer zollhohen Flamme etwa 15—20 Minuten, wobei der weitaus größte Teil der Kohlensäure entweicht, darauf erst stärker bis zum ordentlichen Schmelzen bei Rotglühhitze (nur ca. ein Drittel der Tiegelhöhe darf wirklich glühen).¹ Man achte hierbei sorgfältig auf Verwendung einer tadellos leuchtfrei brennenden Flamme, um jede Einwirkung reduzierender Gase auf den Tiegelinhalt vollkommen auszuschließen. Nach 10—15 Minuten langem Schmelzen taucht man den Tiegel so glühend heiß wie möglich in kaltes destilliertes Wasser, mit der Vorsicht, den Deckelverschluss durch die Fafszange möglichst wenig zu verschieben, um das Herausspringen kleiner Schmelzpartikelchen zu verhüten. Mit kleinen Nachhilfen durch Klopfen auf die Bodenfläche und gelindes Drücken der Wandungen läßt man nun den Schmelzkuchen in eine große flache Berliner Schale fallen, fügt entsprechende reichlichere Mengen von reiner konzentrierter Salpetersäure und heißem Wasser hinzu und verdampft das ganze auf dem Wasserbade unter fleißigem Zerkleinern der nach und nach zerfallenden und immer weicher werdenden Schmelzstücke, bis am Ende bloß mehr oder weniger hellfarbige Kieselsäureflocken in der Flüssigkeit umherschwimmen. Inzwischen hat man auch den nur einen geringen Anflug bildenden Schmelzrest im Platintiegel mit Wasser und etwas starker Salpetersäure in ein kochendes Wasserbad gesetzt, worauf nach kurzer Zeit die erhaltene Lösung inkl. etwas Kieselsäure mit der Hauptmenge vereinigt werden kann. Die auf dem Wasserbade scharf getrocknete Salzmasse durchfeuchtet man nochmals mit wenigstens 20—25 ccm konz. Salpetersäure und dampft von neuem zur Staubtrockne ein. Dieser Rückstand wird nach dem Erkalten mit 10 ccm konz. Salpetersäure angefeuchtet, 10 Minuten

¹ Enthält ein Silikat organische Substanz, so ist es zunächst bei gelinder Glühhitze davon zu befreien und nun erst mit dem zugeschütteten Bleikarbonat zu mischen.

ruhig damit stehen gelassen, hierauf mit 75—100 ccm Wasser versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nun von der Kieselsäure abfiltriert, welche man schließlic mit kochendem Wasser sorgfältigst auswäscht, anfänglich unter gleichzeitigem Zusatz von etwas Salpetersäure. Das Filtrat von der Kieselsäure wird in der Kälte mit einem reichlichen Überschuß von konz. Salzsäure versetzt zur Abscheidung der Hauptmenge des Bleies als Chlorid, welches letztere man nach dem Absetzen unter Saugen abfiltriert und mit kalter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure etc.: 1 Vol. Wasser) auswäscht. Das Filtrat hiervon dampft man von neuem in einer geräumigen Schale zur Trockne, vorzugsweise um alle vorhandene freie Salpetersäure völlig zu entfernen. Der hierbei bleibende Rückstand wird mit 30 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 4) und ebenso viel Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und erkalten gelassen, worauf man noch vorhandene geringe Mengen Bleichlorid auf einem gut durchlässigen Filter sammelt und mit kaltem Wasser rasch auswäscht. Das jetzt resultierende Filtrat enthält nur noch unbedeutende Mengen von Blei, welche endlich mit Schwefelwasserstoff quantitativ ausgefällt werden müssen. Man leitet zur sicheren Erreichung dieses Zweckes zuerst das Gas kalt ein, erwärmt später noch einige Zeit, bis sich das gebildete Bleisulfid gut abgesetzt hat, und läßt schließlic die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrome erkalten. Der meist geringe Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Wasser unter fortdauerndem Zusatz von frischem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Man hat vor allem darauf zu achten, daß die Bleiausfällung eine wirklich vollständige ist, weil sonst der weitere Gang der Analyse dadurch bei fast sämtlichen Bestimmungen in der unliebsamsten Weise gestört wird, resp. ungenaue Resultate liefert. Zunächst muß man aus dem bleifreien Filtrate allen Schwefelwasserstoff durch Konzentrierung der Lösung entfernen, ehe man das Eisen durch Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd oxydiert zur Vornahme des allgemeinen Trennungsganges von Eisen, Thonerde, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.¹

Ich habe bereits von einer Anzahl meiner Schüler mehrere Gesteinsanalysen nach der obigen Methode ausführen lassen, die in

¹ Cf. hierüber *Diese Zeitschr.* 6, 57; ferner *Mitt. d. Großh. Bad. Geol. Landesanstalt* (1894) 3, 77 und *Beiträge zur Kenntnis der Eruptivgesteine des Christiania-Silurbeckens* unter Mitwirkung des H. P. JANNASCH von H. O. LANG, S. 112, 172 ff. Christiania 1886. Det MALLINGSKE Bogtrykkerie.

ihren Ergebnissen ausgezeichnet mit den vereinigten Resultaten der Natriumkarbonatschmelze und der Flußsäureaufschließung übereinstimmen. Nach weiterer Ausarbeitung des Bleioxydverfahrens für den Fall, daß auch gleichzeitig Titan und Phosphorsäure in den betreffenden Gesteinen vorkommen, beabsichtige ich alsdann alles analytische Material im Zusammenhange mitzuteilen. Die Benutzung des Bleikarbonats zur Ausführung von Silikatanalysen kann ich nicht genug rühmen. Sie bedeutet eine ganz beträchtliche Zeitersparnis gegenüber der früher üblichen Art zu arbeiten, und kann auch, was die Genauigkeit der damit erzielten Resultate anlangt, mit den bewährten älteren Methoden ruhig in die Schranken treten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1895.
