

V. Ueber das Verhalten des Eisenoxydes bei hohen Temperaturen.

Von Wilhelm Suida.

H. Rose ¹⁾ machte vor langer Zeit die Beobachtung, dass Eisenoxyd zum Theile in Eisenoxydul übergeht, wenn man es längere Zeit der Hitze des Porzellanofenfeuers aussetzt; er fand nämlich, dass so stark erhitztes Eisenoxyd mit Salzsäure behandelt, eine Lösung liefert, welche mit Kaliumeisencyanid einen blauen, mit Ammoniak nicht einen rothbraunen, sondern einen dunkeln Niederschlag gibt.

Rammelsberg ²⁾ hat in den letzten Jahren bei Gelegenheit der Untersuchung des Sulzbacher Epidotes festgestellt, dass der Eisenoxydulgehalt dieses Silikates durch Schmelzen mit Borax vergrößert wird, dass also ein Theil von dem Eisenoxyde des Epidotes bei diesem Schmelzprocesse unter Sauerstoffabgabe in Eisenoxydul übergeht.

Bekanntlich hat Hermann ³⁾ für die Bestimmung des Eisenoxyduls in solchen Silikaten, welche das Eisen sowohl als Oxydul, wie als Oxyd enthalten, eine Methode der Aufschliessung angegeben, welche darin besteht, dass das zu untersuchende Silikat mit Borax in einem Kohlensäurestrome geschmolzen wird. Hermann hat diese Methode bei verschiedenen Mineralanalysen angewendet, in jüngster Zeit wurde dieselbe auch von Bodewig ⁴⁾ bei der Untersuchung des Glaukophans von Zermatt benützt.

Da Rammelsberg nur das Ergebniss einer einzigen nach der Methode von Hermann ausgeführten Eisenoxydulbestimmung mittheilt, so schien es für die Beurtheilung der Brauchbarkeit dieser Methode von Werth, durch eine grössere Anzahl von Experimenten, welche mit der nöthigen Vorsicht angestellt sind, den Einfluss von schmelzendem Borax auf reines Eisenoxyd und auf Eisenoxyd enthaltende Silikate zu studiren.

Da ferner das Verhalten des Oxydes im Schmelzflusse auch bezüglich des Auftretens von Magnetit und der Abwesenheit von Eisenglanz in den Laven von grossem Interesse ist, so sollten die Versuche auch nach dieser Richtung ausgedehnt werden. Ich folgte daher gerne der

¹⁾ Pharmaceutisches Centralblatt 1848, 488.

²⁾ Zeitschrift der deutsch. geolog. Gesellsch., Jahrgang 1872, pag. 69.

³⁾ Handbuch der analytischen Chemie von Heinrich Rose, 6. Auflage, herausgegeben von R. Finkener, II. pag. 699.

⁴⁾ Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie, Band 158, pag. 224.

Aufforderung des Herrn Dir. Tschermak und des Herrn Prof. Ludwig zu dieser Arbeit.

Ich habe demnach Versuche mit Eisenoxyd und Sulzbacher Epidot bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedener Zeitdauer ausgeführt, ferner bei ähnlichen Versuchen den Borax durch leichtschmelzbares Thüringer Glas ersetzt, und schliesslich Eisenoxyd und Epidot für sich allein hohen Temperaturen unterworfen und die in allen diesen Fällen auf das Eisenoxyd bezüglichen Veränderungen untersucht. Es wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt:

I. Eisenoxyd wurde im bedeckten Platintiegel in der Flamme des Gasgebläses erhitzt.

II. Eisenoxyd wurde im Stickstoffstrome in einem Porzellanrohr durch Kohlenfeuer zur beginnenden Weissgluth erhitzt.

III. Epidot wurde im Porzellanrohr wie bei II erhitzt.

IV. Ein Gemenge von Eisenoxyd und Borax wurde im Stickstoffstrome in einer schwerschmelzbaren Glasröhre bei der Hitze des Glaser'schen Verbrennungsofens geschmolzen.

V. Ein Gemenge von Eisenoxyd und Borax wurde im Stickstoffstrome in einem durch Kohlenfeuer zur beginnenden Weissgluth erhitzten Porzellanrohre geschmolzen.

VI. Ein Gemenge von Epidot und Borax wurde wie bei IV behandelt.

VII. Ein Gemenge von Epidot und Borax wurde wie bei V behandelt.

VIII. Ein Gemenge von Eisenoxyd und leichtschmelzbarem Thüringer Glas wurde wie bei V behandelt.

IX. Ein Gemenge von Eisenoxyd und Borax wurde im Sauerstoffstrome, im Uebrigen wie bei IV behandelt.

X. Ein Gemenge von Eisenoxyd und Borax wurde im Platintiegel in der Flamme des Gasgebläses erhitzt.

XI. Gemenge von Eisenoxyd und Borax, sowie von Epidot und Borax wurden im Platintiegel in der Flamme des Gebläsefeuers erhitzt, und während dessen ein Kohlensäurestrom durchgeleitet.

Bei den Versuchsreihen II, III, IV, V, VI, VII, VIII wurde die Erhitzung in einem Strome von reinem Stickstoff vorgenommen, um jedem Einwande, bezüglich reducirender Gase zu begegnen; es wurde alle Sorgfalt auf die Reindarstellung des Stickstoffes verwendet, und ebenso für vollkommen dichten Schluss der verwendeten Apparate gesorgt. Ich verfuhr bei diesen Versuchsreihen in folgender Weise: In einer grossen Glasglocke wurde die darin enthaltene Luft, welche durch Wasser abgesperrt war, durch brennenden Phosphor von der Hauptmenge ihres Sauerstoffes befreit, das resultirende Gas in einen 20 Liter fassenden Gasometer übertragen, und diese Operation so oft wiederholt, bis der Gasometer mit dem Gase angefüllt war. Von diesem Gasometer aus wurde ein langsamer Gasstrom in jene schwerschmelzbare Glasröhre, respective Porzellanröhre geleitet, in welchen die in Platinschiffchen befindlichen Substanzen erhitzt wurden ¹⁾. Bevor das Gas in diese Röhre

¹⁾ Das Erhitzen in Glasröhren wurde in einem Glaser'schen Verbrennungsofen, das Erhitzen im Porzellanrohr in einem kleinen Schmelzofen mittelst Kohlenfeuer vorgenommen.

eintrat, musste dafür gesorgt werden, dass die letzten Reste von Sauerstoff, so wie etwa vorhandene Spuren reducirender Gase, entfernt werden. Zu diesem Zwecke wurde das Gas nach seinem Austritt aus dem Gasometer durch ein Rohr geleitet, welches eine 0·3 Meter lange Schicht von Kupferoxyd enthielt, und im Verbrennungsofen zur Rothgluth erhitzt war, dann durch mit Aetzkali und Chlorcalcium gefüllte Röhren endlich in eine Röhre, welche in einer Länge von 0·7 Meter mit einer Spirale aus Kupferdrahtnetz angefüllt war, die im Verbrennungsofen zur Rothgluth erhitzt wurde. Von hier aus kam der reine Stickstoff in die Glühröhren; am Ende derselben war eine kleine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche angebracht, welche den Zweck hatte, die Dichtheit des Apparates zu controliren. Bei allen Versuchen wurde die Kupferspirale höchstens in einer Länge von 5 Centimetern oxydirt. Das durch den Reinigungs-Apparat gegangene Gas wurde im Eudiometer untersucht und vollkommen rein befunden. Der Gasstrom wurde während der ganzen Dauer des Glühens und nach Beendigung desselben bis zum Abkühlen unterhalten, dann wurde das die geglühten Substanzen enthaltende Platinschiffchen aus dem Glühröhr herausgenommen und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure, respective Flusssäure, in eine Glasröhre eingeschmolzen, aus der die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Durch Erhitzen der Röhre im Wasserbade oder, wenn nöthig, im Luftbade bei 120° C., wurde die Aufschliessung der geglühten Masse bewerkstelligt, nach welcher die Bestimmung des Eisenoxyduls mit einer titrirten Chamäleonlösung vorgenommen werden konnte.

Ueber die zu den Versuchen verwendeten Substanzen ist folgendes zu bemerken: Das Eisenoxyd war einmal aus reinem Eisenchlorid durch Fällen mit Ammoniak, andauerndes Waschen des Niederschlages, Trocknen und Erhitzen vor dem Bunsen'schen Brenner, das anderemal aus reinem Eisendraht durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen und Glühen vor dem Bunsen'schen Brenner, dargestellt; es wurde bei der Prüfung frei von Eisenoxydul befunden.

Der Epidot stammte von Sulzbach; die Analyse desselben ergab einen Gehalt von 14·69 Proc. Eisenoxyd und 0·52 Proc. Eisenoxydul.

Der Borax wurde durch Entwässern und Schmelzen reiner Krystalle in einer Platinschale und Zerreiben nach dem Erkalten für die Versuche vorbereitet.

Die zum Aufschliessen verwendete Schwefelsäure bestand aus einer Mischung von 1 Theil reiner destillirter Säure und 2 Theilen Wasser.

Die Flusssäure war durch Destillation aus einer Platinretörte, nach Zusatz eines Ueberschusses von übermangansaurem Kalium gereinigt worden.

Selbst sehr kleine Verunreinigungen des Materiales und das beim Aufschliessen in Glasröhren in Lösung Gegangene, konnte bei den verhältnissmässig grossen Quantitäten, die zur Verwendung kamen, immerhin einen merklichen Verbrauch von Chamäleonlösung bedingen, wodurch dann die Eisenoxydulbestimmungen zu gross ausgefallen wären. Um diese Fehler zu eliminiren, wurden parallel den eigentlichen Versuchen, Control-Versuche angestellt, bei welchen letzteren die gleichen Mengen der zum Glühen verwendeten Substanzen und der zum Auf-

schliessen verwendeten Säuren, in einer Glasröhre von möglichst gleicher Grösse, unter denselben Bedingungen der Temperatur und Zeitdauer, in Lösung gebracht wurden; die beim Titriren in diesen Control-Versuchen verbrauchte Menge der Chamäleonlösung, welche in der Mehrzahl der Fälle 0·2 Cc., im Maximum 0·4 Cc. betrug, wurde in Rechnung gebracht.

Ich lasse nun die Resultate der einzelnen Versuchsreihen folgen. Die Art, wie die Versuche dieser 11 Reihen ausgeführt wurden, ist bereits früher angegeben worden.

I. Versuchsreihe.

1) 1·093 Gr. Eisenoxyd $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht, brauchten 0·6 Cc. Chamäleonlösung. (1 Cc. entspricht 0·0056 Gr. Eisen¹⁾). Es wurden demnach 0·443 Proc. Eisenoxyd in Eisenoxydul umgewandelt.

2) 0·980 Gr. Eisenoxyd $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht, brauchten 1 Cc. Chamäleonlösung. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·831 Proc.

3) 1·0118 Gr. Eisenoxyd $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht, verbrauchten 0·6 Cc. Chamäleonlösung. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·482 Proc.

4) 0·9975 Gr. Eisenoxyd $\frac{1}{4}$ Stunde geglüht, brauchten 1·6 Cc. Chamäleonlösung. Menge des veränderten Eisenoxydes 1·291 Proc.

II. Versuchsreihe.

0·4865 Gr. Eisenoxyd $1\frac{1}{2}$ Stunden im Porzellanrohr geglüht, brauchten 0·2 Cc. Chamäleonlösung. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·332 Proc.

III. Versuchsreihe.

1·0212 Gr. Epidot $1\frac{1}{2}$ Stunden im Porzellanrohr geglüht, brauchten 1·7 Cc. Chamäleonlösung; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·7 Cc.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen = 1·244 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 5·48 Theile in Eisenoxydul verwandelt.

IV. Versuchsreihe.

1) 0·5261 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 4 Stunden im schwer-schmelzbaren Glasrohre geschmolzen, verbrauchten 6·2 Cc. Chamäleonlösung. Menge des veränderten Eisenoxydes 9·543 Proc.

2) 0·5308 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax $8\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt, brauchten 10·6 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 16·173 Proc.

3) 0·4903 Gr. Eisenoxyd und 3·5 Gr. Borax 4 Stunden erhitzt, brauchten 4·6 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 7·597 Proc.

4) 0·4996 Gr. Eisenoxyd und 3·5 Gr. Borax 4 Stunden erhitzt, brauchten 2·1 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 3·405 Proc.

¹⁾ Der Titer der Chamäleonlösung wurde während der Dauer der Versuche zu wiederholtenmalen bestimmt, er zeigte keine Veränderung.

5) 0·4975 Gr. Eisenoxyd und 3·5 Gr. Borax 4 Stunden erhitzt, brauchten 12·8 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 20·858 Proc.

6) 0·5415 Gr. Eisenoxyd und 3·5 Gr. Borax 4 Stunden erhitzt, brauchten 4·0 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 5·982 Proc.

V. Versuchsreihe.

1) 0·5019 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 1½ Stunden im Porzellanrohr erhitzt, brauchten 2 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 3·226 Proc.

2) 0·5065 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 2 Stunden erhitzt, brauchten 0·8 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 1·273 Proc.

3) 0·5138 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 1½ Stunden erhitzt, brauchten 1·4 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 2·206 Proc.

4) 0·5023 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 2 Stunden erhitzt, brauchten 1 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 1·605 Proc.

5) 0·6843 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 2 Stunden erhitzt, brauchten 0·7 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·818 Proc.

Die durch Zusammenschmelzen des Eisenoxydes mit Borax erhaltene Masse war sowohl bei den im Porzellanrohr, als bei den im schwerschmelzbaren Glasrohr ausgeführten Versuchen von dunkelbrauner Farbe, durchsichtig und von kleinen Gasbläschen durchsetzt; das Aufschliessen der Masse durch verdünnte Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr ging nur langsam vor sich, besonders schwierig waren kleine glitzernde Blättchen in Lösung zu bringen, welche in der Flüssigkeit zum Vorschein kamen, sobald die Aufschliessung begann. Diese Blättchen zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung das Aussehen des krystallisirten Eisenoxydes; die Bildung desselben beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd mit Borax wurde schon von C. v. Hauer¹⁾ beobachtet.

VI. Versuchsreihe.

1·0023 Gr. Epidot mit 2·5 Gr. Borax 4 Stunden im schwerschmelzbaren Glasrohr erhitzt, brauchten 3·2 Cc. Chamäleon; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·7 Cc.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen 2·337 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 13·74 Theile in Eisenoxydul verwandelt.

VII. Versuchsreihe.

1) 1·0466 Gr. Epidot mit 2·5 Gr. Borax 1½ Stunden im Porzellanrohr erhitzt, brauchten 2 Cc. Chamäleon; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·7 Cc.

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von Liebig und Kopp, Jahrgang 1854, pag. 362.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen 1·405 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 6·84 Theile in Eisenoxydul verwandelt.

2) 1·0306 Gr. Epidot mit 2·5 Gr. Borax $1\frac{1}{2}$ Stunden im Porzellanrohr erhitzt, brauchten 0·9 Cc. Chamäleon; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·7 Cc.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen 0·661 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 1·068 Theile in Eisenoxydul verwandelt.

VIII. Versuchsreihe.

1) 0·505 Gr. Eisenoxyd mit 3·3343 Gr. Thüringer Glas 2 Stunden im Porzellanrohr erhitzt, verbrauchten 1·38 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 2·202 Proc.

2) 0·5153 Gr. Eisenoxyd mit 3·476 Gr. Thüringer Glas 2 Stunden erhitzt, verbrauchten 3·2 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 5·006 Proc.

3) 0·5136 Gr. Eisenoxyd mit 3·5157 Gr. Thüringer Glas 2 Stunden erhitzt, verbrauchten 3 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 4·709 Proc.

Bei den eben erwähnten Versuchen der VIII. Reihe musste selbstverständlich die geschmolzene Masse sehr fein zerrieben werden, um eine vollständige Aufschliessung durch Schwefelsäure und Flusssäure zu erzielen, und da bei diesem Zerreiben bedeutender Substanz-Verlust unvermeidlich ist, so wurde das Gewicht der geschmolzenen Glasmasse bestimmt, indem das Platinschiffchen einerseits leer, andererseits mit der geschmolzenen Masse gefüllt, gewogen wurde.

Nach der letzten Wägung wurde das Schiffchen sammt seinem Inhalt stark erhitzt und durch Eintauchen in kaltes destillirtes Wasser plötzlich abgekühlt, es gelang dann leicht, die nach allen Richtungen zerklüftete Glasmasse aus dem Schiffchen zu entfernen; sie wurde im Achatmörser auf das feinste gepulvert, getrocknet, gewogen und nachdem unter den bereits beschriebenen Vorsichtsmassregeln mit Schwefelsäure und Flusssäure im zugeschmolzenen Glasrohr ihre Aufschliessung bewerkstelligt war, wurde mit Chamäleon titriert. Die für die gewogene Quantität der Schmelze erhaltenen Werthe wurden auf die Gesamtmenge des in Arbeit genommenen Materiales umgerechnet.

IX. Versuchsreihe.

0·5119 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax 2 Stunden, im schwer-schmelzbaren Glasrohr, im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrauchten 0·2 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·315 Proc.

X. Versuchsreihe.

1) 0·4975 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax $\frac{1}{4}$ Stunde im bedeckten Platintiegel vor dem Gasgebläse erhitzt, verbrauchten 0·6 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·976 Proc.

2) 0·5045 Gr. Eisenoxyd mit 3·5 Gr. Borax $\frac{1}{2}$ Stunde im bedeckten Platintiegel vor dem Gasgebläse erhitzt, verbrauchten 0·2 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·321 Proc.

XI. Versuchsreihe.

Die Versuche dieser Reihe wurden zu dem Zwecke angestellt, die Grösse der Fehler kennen zu lernen, welche bei Bestimmungen des Eisenoxyduls nach der Methode von Hermann erwachsen, wenn unter Bedingungen gearbeitet wird, wie dieselben bisher von jenen Analytikern eingehalten wurden, welche sich dieser Methode bedienen. Es kamen Eisenoxyd und Epidot zur Verwendung. Die Mischung dieser Körper mit Borax wurde in ein kleines Platintiegelchen von geringem Durchmesser gebracht, das Tiegelchen mit einer Kappe aus dünnem Platinblech gut bedeckt, in einen zweiten grösseren Tiegel eingesetzt, die seitlichen Zwischenräume mit Magnesia ausgefüllt; dieser zweite Tiegel gleichfalls bedeckt, wurde in einen dritten Platintiegel gesetzt, auch hier wurden die seitlichen Zwischenräume mit Magnesia ausgefüllt. Auf den äusseren, grössten Platintiegel, wurde ein durchbohrter Deckel aus Porzellan gelegt, durch die Bohrung ein passendes gebogenes Porzellanrohr eingesetzt, welches mit einem continuirlich wirkenden Kohlensäureapparate in Verbindung stand. Die Platintiegel wurden in passender Höhe über der Flamme des Gasgebläses angebracht und während der ganzen Dauer des Erhitzens und des Abkühlens ein langsamer Strom von trockener Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Nach dem Erkalten wurde der innerste kleinste Tiegel sorgfältig aus der Magnesia-Einbettung hervorgeholt, sammt der zur Aufschliessung erforderlichen Schwefelsäure in ein Rohr eingeschmolzen, aus dem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt war, und nun wurde so lange erhitzt, bis die in dem Tiegel befindliche Masse vollständig aufgeschlossen war.

In derselben Weise hat auch Bodewig¹⁾ die Bestimmungen des Eisenoxyduls in dem Glaukophan von Zermatt ausgeführt.

1) 0·5298 Gr. Eisenoxyd mit 2 Gr. Borax $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, verbrauchten 0·5 Cc. Chamäleon. Menge des veränderten Eisenoxydes 0·754 Proc.

2) 0·8662 Gr. Epidot mit 4 Gr. Borax $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, verbrauchten 1 Cc. Chamäleon; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·6 Cc.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen = 0·851 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 2·51 Theile in Eisenoxydul verwandelt.²⁾

3) 0·9898 Gr. Epidot mit 4 Gr. Borax $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, verbrauchten 1·8 Cc. Chamäleon; davon entfallen nach dem Control-Versuche auf das im Epidot enthaltene Eisenoxydul 0·7 Cc.

Eisenoxydulgehalt des Epidotes vor dem Glühen = 0·52 Proc., nach dem Glühen = 1·32 Proc.

Es wurden von 100 Theilen des Eisenoxydes 6·05 Theile in Eisenoxydul verwandelt.

Die numerischen Resultate aller Versuche sind der besseren Uebersicht wegen, in ihren wesentlichsten Punkten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ l. c.

²⁾ Die geschmolzene Masse war bei diesem Versuch, selbst nach längerem Erhitzen nicht vollständig aufgeschlossen, trotzdem ersieht man aus den Resultaten der Titrirung doch eine Zunahme des Eisenoxyduls durch das Glühen.

| Erhitzte Substanz | Art des Versuches | Dauer der Erhitzung in Stunden | Menge des Eisenoxydes resp. Epidotes in Gramm | Durch das Glühen entstandenes Eisenoxydul in Gramm | Von 100 Thl. des Eisenoxydes der Versuchssubstanz wurden in Oxydul verwandelt | Eisenoxydulgehalt vor dem Glühen in Procenten | Eisenoxydulgehalt nach dem Glühen in Procenten |
|---------------------|---|--------------------------------|---|--|---|---|--|
| Eisenoxyd | Im Platintiegel vor dem Gasgebläse geglüht | $\frac{1}{4}$ | 1·093 | 0·0044 | 0·443 | — | — |
| " | | $\frac{1}{4}$ | 0·980 | 0·0073 | 0·831 | — | — |
| " | | $\frac{1}{4}$ | 1·0118 | 0·0044 | 0·482 | — | — |
| " | | $\frac{1}{4}$ | 0·9975 | 0·0116 | 1·291 | — | — |
| " | Im Porcellanrohr im Stickstoffstrome geglüht | $1\frac{1}{2}$ | 0·4865 | 0·0014 | 0·332 | — | — |
| Epidot | | $1\frac{1}{2}$ | 1·0212 | 0·0074 | 5·48 | 0·52 | 1·244 |
| Eisenoxyd und Borax | Im Glasrohre im Stickstoffstrome geglüht | 4 | 0·5261 | 0·0452 | 9·543 | — | — |
| " | | $8\frac{1}{2}$ | 0·5308 | 0·0773 | 16·173 | — | — |
| " | | 4 | 0·4903 | 0·0335 | 7·597 | — | — |
| " | | 4 | 0·4996 | 0·0153 | 3·405 | — | — |
| " | | 4 | 0·4975 | 0·0933 | 20·858 | — | — |
| " | | 4 | 0·5415 | 0·0292 | 5·982 | — | — |
| " | | $1\frac{1}{2}$ | 0·5019 | 0·0146 | 3·226 | — | — |
| " | | 2 | 0·5065 | 0·0058 | 1·273 | — | — |
| " | | $1\frac{1}{2}$ | 0·5138 | 0·0102 | 2·206 | — | — |
| " | | 2 | 0·5023 | 0·0072 | 1·605 | — | — |
| " | 2 | 0·6843 | 0·0050 | 0·818 | — | — | |
| Epidot und Borax | Im Glasrohre im Stickstoffstrome geglüht | 4 | 1·0023 | 0·0182 | 13·74 | 0·52 | 2·337 |
| " | Im Porcellanrohre im Stickstoffstrome geglüht | $1\frac{1}{2}$ | 1·0466 | 0·0094 | 6·84 | 0·52 | 1·425 |
| " | Im Porcellanrohre im Stickstoffstrome geglüht | $1\frac{1}{2}$ | 1·0306 | 0·0014 | 1·068 | 0·52 | 0·661 |
| Eisenoxyd und Glas | | 2 | 0·505 | 0·010 | 2·202 | — | — |
| " | Im Porcellanrohre im Stickstoffstrome geglüht | 2 | 0·5153 | 0·0232 | 5·006 | — | — |
| " | | 2 | 0·5136 | 0·0217 | 4·709 | — | — |
| Eisenoxyd und Borax | Im Glasrohre im Sauerstoffstrome geglüht | 2 | 0·5119 | 0·0014 | 0·315 | — | — |
| " | Im Platintiegel vor dem Gasgebläse geglüht | $\frac{1}{4}$ | 0·4975 | 0·0044 | 0·976 | — | — |
| " | | $\frac{1}{2}$ | 0·5045 | 0·0014 | 0·321 | — | — |
| " | Im Platintiegel im Kohlensäurestrome vor dem Gasgebläse geglüht | $\frac{1}{2}$ | 0·5298 | 0·0036 | 0·754 | — | — |
| Epidot und Borax | | $\frac{1}{2}$ | 0·8662 | 0·0028 | 2·51 | 0·52 | 0·852 |
| " | $\frac{1}{2}$ | 0·9898 | 0·0079 | 6·05 | 0·52 | 1·32 | |

Die Ergebnisse meiner Versuche lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Beim Glühen des Eisenoxydes bei der Hitze des Bunsen'schen Brenners entsteht kein Eisenoxydul, wenn die Wirkung reducirender Substanzen ausgeschlossen ist.

2. Beim Glühen von Eisenoxyd so wie von Eisenoxyd-haltigen Silikaten bei lebhafter Rothgluth oder beginnender Weissgluth tritt Bildung von Eisenoxydul auf, auch wenn die Glühung im Strome von reinem Stickstoff bei Ausschluss reducirender Substanzen vorgenommen wird.

3. Beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd so wie Eisenoxyd-haltigen Silikaten mit Borax oder Glas wird ein Theil des Eisenoxydes in Oxydul verwandelt, auch dann, wenn das Erhitzen in einem Strome von reinem Stickstoff oder Kohlensäure vorgenommen wird.

4. Wenn Eisenoxyd mit Borax in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschmolzen wird, so ist die Bildung von Eisenoxydul sehr gering.

Aus meinen Versuchen geht in Uebereinstimmung mit Rammelsberg¹⁾ ferner hervor, dass die von Hermann vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Eisenoxydules in Silikaten, nach welcher die letzteren durch Schmelzen mit Borax aufgeschlossen werden, nicht verwendbar ist, indem die nach derselben erhaltenen Werthe für das Eisenoxydul zu gross ausfallen; der Eisenoxydulgehalt eines Silikates, welches neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd enthält, kann, wie aus meinen Versuchen mit dem Epidot ersichtlich ist, nach dem Schmelzen mit Borax sogar mehr als das Dreifache desjenigen betragen, welcher in dem Mineral enthalten ist.

Bei solchen Silikaten, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure nur äusserst schwierig, oder wohl gar unvollständig aufgeschlossen werden, wird man gut thun, die für die Eisenoxydul-Bestimmung erforderliche Aufschliessung mit einem Gemenge von reiner Flusssäure und mässig verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre aus böhmischem Kali-Glas vorzunehmen, wie diess in neuerer Zeit vielfach geschieht. Bei der Anwendung der Flusssäure muss man, wie schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben wurde, auf die schädlichen Verunreinigungen derselben Rücksicht nehmen; und die rohe käufliche Säure ist nach Zusatz von übermangansaurem Kalium im Ueberschuss, aus einer Platinretorte zu destilliren und jedenfalls nur dann in Verwendung zu nehmen, wenn dieselbe Chamäleonlösung nicht entfärbt. Es wird sich zur Erzielung genauer Resultate empfehlen, neben der eigentlichen Aufschliessung einen Versuch anzustellen, der darin besteht, dass man die zur Aufschliessung verwendeten gleichen Quantitäten von Flusssäure und Schwefelsäure in einer demselben längeren Stücke entnommenen Glasröhre, von näherungsweise

¹⁾ l. c.

denselben Dimensionen, wie die der Aufschliessröhre, neben der letzteren gleich lange erhitzt, und dann ermittelt, wie viel Chamäleon bis zum Eintreten der Rothfärbung des Röhreninhaltes verbraucht wird; diese Quantität des Chamäleons, welche nur wenige Zehntel Kubikcentimeter betragen darf, ist von derjenigen abzuziehen, welche zum Titriren des aufgeschlossenen Silikates erfordert wird.

September 1876. Wien, Laboratorium des Prof. E. Ludwig.
