

### Eingesendete Mitteilungen.

**Dr. techn. Oskar Hackl.** Grundzüge eines Verfahrens zur direkten Bestimmung des Eisenoxyd-Gehaltes säureunlöslicher Silikate.

Die direkte Bestimmung des Eisenoxyds in Silikaten und Gesteinen welche durch Säure nicht völlig zersetzbar sind, gehörte bisher zu den ungelösten Aufgaben des Analytikers. Sogar in den Spezialwerken über Gesteinsanalyse findet sich nicht einmal eine Andeutung zu einer auch nur angenäherten Lösung dieses Problems oder wenigstens über Versuche dazu. Man hat sich damit geholfen, daß nach dem Aufschluß mit Soda etc. gewichtsanalytisch oder maßanalytisch der Gehalt an Gesamt-Eisen bestimmt wurde und in separater Portion durch Aufschluß mit Fluß-Schwefelsäure und Titration mit Permanganat der Gehalt an Eisenoxydul festgestellt wurde. Die durch entsprechende Umrechnung dieses Wertes und Subtraktion vom Gesamt-Eisen sich ergebende Zahl entspricht dem als solchem vorhandenen Eisenoxyd. Nach diesem Verfahren „durch Differenz“ erhält man gute Resultate, wenn beide Eisen-Formen in größeren Mengen vorhanden sind und auch wenn nur das Oxyd einen größeren Betrag annimmt, vom direkt bestimmten Oxydul dagegen wenig vorhanden ist. Falls jedoch, wie es häufig vorkommt, der Gehalt an Eisenoxydul nicht gering ist, die Eisenoxyd-Menge aber klein, so entstehen beträchtliche Abweichungen von der Wirklichkeit, denn die Oxydul-Bestimmung ist mit mancherlei kleinen Fehlern behaftet<sup>1)</sup>, wodurch, da der Wert, den sie ergibt, vom Gesamt-Eisen subtrahiert wird, die algebraische Summe der Fehler sich auf die das Eisenoxyd darstellende Differenz überträgt, die in diesem Fall sehr klein ist; hierdurch wird jedoch der relative Fehler, obwohl die Abweichungen an und für sich gering und bei Bestimmung größerer Mengen belanglos sind, manchmal ungeheuer groß, wie bei allen Differenz-Bestimmungen, wenn der berechnete Bestandteil in geringer Menge vorhanden ist. Das kann so weit gehen (falls sehr wenig Oxyd vorhanden ist und die Fehler der Oxydul-Bestimmung sich hauptsächlich in einer Richtung bewegen und größer als gewöhnlich sind), daß es in manchem Fall zweifelhaft ist, ob überhaupt Eisenoxyd vorhanden ist oder nicht. Dabei kann sich eine geringe Differenz als Oxyd ergeben, obwohl tatsächlich keines vorhanden ist und es kann sich auch umgekehrt um eine sehr kleine Menge Oxyd handeln, die jedoch nicht angezeigt wird, wenn die Oxydul-Bestimmung denselben Wert wie die Gesamteisen-Bestimmung ergibt oder gar ein etwas höheres Resultat; da gerade bei größeren Mengen Ferro-Eisen der Permanganat-Verbrauch größer wird und hierdurch mehr Mangan in die Lösung kommt, das sich dann, besonders wenn mehr Flußsäure vorhanden ist als unbedingt notwendig ist, leicht oxydiert und einen Mehrverbrauch an Permanganat zur Folge hat.

<sup>1)</sup> Siehe hierüber besonders Hillebrand, „Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine“.

Gegen all diese Uebelstände gibt es nur eine Abhilfe: mit allen Mitteln die direkte Oxyd-Bestimmung anzustreben. Bisher war diese jedoch undurchführbar, denn die bekannten älteren Verfahren zur direkten Titration des dreiwertigen Eisens neben zweiwertigem waren nur für einfachere Bedingungen ausgearbeitet und verwendbar, nämlich wenn eine Lösung oder eine säurelösliche Substanz vorlag, erfordern übrigens fast durchgehends salzsäure Lösung (wie die beiden gebräuchlichsten: das Zinnchlorür-Verfahren und die jodometrische Methode), welche in unserem Fall, wegen der Notwendigkeit mit Flußsäure und Schwefelsäure aufzuschließen, nicht herstellbar ist; oder sie werden durch die Gegenwart der Flußsäure unanwendbar oder leiden an und für sich schon an Schwierigkeiten und Unsicherheiten, wie z. B. das Thiosulfat-Verfahren, oder das Erfordernis, in der Hitze zu titrieren, was die Gefahr der Oxydation von Ferro-Eisen mit sich bringt.

Das in neuerer Zeit von Knecht zur Maßanalyse, speziell auch zur Bestimmung des Ferri-Eisens allein sowie neben zweiwertigem Eisen verwendete Titantrichlorid führte drängend auf die Idee, das Problem auf diese Art zu lösen. Dieses Verfahren ist in ursprünglicher Form auch nur für Lösungen oder säurelösliche Substanzen verwendbar, wenn es sich nicht darum handelt, das Gesamt-Eisen zu bestimmen — in welchem Fall Unlösliches mit Soda aufgeschlossen werden kann —, sondern das Oxyd neben Oxydul, weil letzteres beim Schmelz-Aufschluß unlöslicher Substanzen oxydiert wird. Bei der Aufschließung unlöslicher Silikate mit Flußsäure und Schwefelsäure wird jedoch durch die Flußsäure die beim Titantrichlorid-Verfahren verwendete Indikator-Reaktion mit Rhodankalium auf dreiwertiges Eisen nicht nur abgeschwächt, sondern bei Anwendung mehrerer Kubikzentimeter Flußsäure, wie es zum Aufschluß notwendig ist, sogar vollständig verhindert und aufgehoben. Diese Schwierigkeit galt es nun zu überwinden und hierzu gibt es nach der Aufschließung verschiedene Möglichkeiten, von welchen die wichtigsten angeführt seien:

1. Zurückdrängung der Flußsäure durch starken Salzsäure-Zusatz, was bisher keine guten Ergebnisse geliefert hat.

2. Bindung der Flußsäure durch Kieselsäure; es wurde noch wasserhaltiges  $\text{SiO}_2$  als feines Pulver verwendet, doch war unter diesen Umständen keine gute Reaktion zu erhalten.

3. Die nach der Aufschließung vorzunehmende Verflüchtigung der Flußsäure durch Treadwells Vorrichtung läßt nicht viel erhoffen, da auf diese Art die Flußsäure nicht vollständig genug entfernbare ist, überdies bei der langen Dauer dieser Operation die Gefahr einer Oxydation von Oxydul vorhanden ist.

4. Ganz vorzüglich wirkt der Zusatz gelöster Borsäure in entsprechender Menge. Wird eine die Eisenrhodanid-Farbe zeigende Lösung mit genügender Menge Borsäure versetzt und dann die zur Aufschließung notwendige Menge Flußsäure zugegeben, so tritt dadurch keine wahrnehmbare Beeinträchtigung der Farb-Reaktion ein. Wurde die Eisenrhodanid-Farbe durch Flußsäure bereits zerstört, so wird sie durch den Borsäure-Zusatz wieder in ungeschwächtem Maße hervorgerufen.

5. Verwendung von Methylenblau als Indikator.

6. Eine andere geeignete Indikator-Reaktion auf dreiwertiges Eisen. Salizylsäure versagt auch in schwachsaurer Lösung; es wäre noch Protokatechusäure in schwach saurer Lösung zu versuchen, entweder durch weitgehende Neutralisation oder starke Verdünnung vor der Titration.

7. Eine End-Reaktion auf den geringsten Ueberschuß dreiwertigen Titans, die jedoch erst nach völliger Reduktion des Eisens eintreten darf.

Nach den bisherigen Versuchen hat sich die Anwendung von Borsäure am besten bewährt, aber auch Methylenblau dürfte gut brauchbar sein.

Es wird sich empfehlen, zur Erreichung möglicher Genauigkeit dieses Verfahren mit der Permanganat-Methode in folgender Weise zu kombinieren: Ist nur wenig dreiwertiges Eisen neben viel zweiwertigem vorhanden, so wird ersteres nach der Flußsäure-Aufschließung mit Titantrichlorid titriert und hierauf in derselben Lösung das nun völlig reduzierte Gesamt-Eisen mit Permanganat bestimmt, zur Feststellung des Oxydul-Gehaltes aus der Differenz oder zur Kontrolle des Wertes welchen man für das Gesamt-Eisen bei vollständiger Analyse aus der durch Soda aufgeschlossenen Haupt-Portion erhielt. Ist jedoch wenig Oxydul neben viel Oxyd vorhanden, so titriert man ersteres mit Permanganat und darauf in derselben Lösung das nun vollständig oxydierte Gesamt-Eisen mit Titantrichlorid, um aus der Differenz das Eisenoxyd zu berechnen oder zur Kontrolle des bereits auf andere Art bestimmten Gesamt-Eisens.

Mangan stört bei diesem Verfahren nicht, da es in den meisten Silikaten und besonders Gesteinen nur in geringen Mengen vorhanden ist und — abgesehen von äußerst seltenen Ausnahm-Fällen — überdies stets als unschädliches Oxydul.

Die Durchführung von Beleg-Analysen, Ausarbeitung spezieller praktischer Vorschriften für die Silikat-Analyse sowie Untersuchung über die Anwendbarkeit in der Gesteins-Analyse ist im Gang und wird deshalb um Ueberlassung dieses Gebietes wie auch der interessante Ergebnisse versprechenden Revision der Eisenoxyd-Werte früherer Analysen ersucht.

**Dr. W. Petrascheck.** Der Ostrand des Kielce — Sandomirer Gebirges und seine Bedeutung für die Begrenzung des russischen Schildes.

(Mitteilung der wissenschaftlichen Studienkommission beim k. u. k. Militär-General-Gouvernement für das österr.-ung. Okkupationsgebiet in Polen.)

Eine der großen tektonischen Linien Europas durchschneidet Polen am Ostrande des Kielce — Sandomirer Gebirges. Es ist die Grenze zwischen dem baltischen Schild und dem saxonischen Faltenland. Tornquist<sup>1)</sup> hat die Bedeutung dieser Linie gekennzeichnet.

<sup>1)</sup> Die Tektonik des tieferen Untergrundes Norddeutschlands. Sitzber. der k. preuß. Akad. d. Wissenschaften 1911, S. 822 und die Feststellung des Südwestrandes des baltisch-russischen Schildes. Schriften der phys.-ökon. Ges. zu Königsberg. 49 (1908), S. 8.