

Die Dichte des Minerals wurde mittels Pyknometers zu 2.703 bei 18° C bestimmt.

Der neuen Analyse ist eine ältere Analyse (II) dieses Vorkommens von R. P ř i b r a m aus dem Jahre 1887 gegenübergestellt⁵⁾; die neuen Aufschlüsse, welche nach persönlicher Mitteilung des Herrn Ing. A. R e i t s c h abbauwürdig sein sollen, sind offenbar an Pegmatite gebunden und stellen, wie die theoretischen Zahlen der Rubrik III zeigen, ein besonders reines Vorkommen dar.

Zur Analyse chromhaltiger Silikate.

Von E. Dittler (Wien).

Über die quantitative Ermittlung des Chroms in Silikaten sind in neuerer Zeit insbesondere von W. F. Hillebrand¹⁾ und W. Jakob²⁾ Methoden ausgearbeitet worden. Die erstere verlangt die Entfernung aller Metalle mit Ausnahme des Aluminiums, die letztere beruht auf der bekannten Trennung des Chroms vom Aluminium durch das lästige Brom; wegen der meist gallertartigen Fällung des Aluminiumhydroxyds bei zu raschem Versetzen mit Bromwasser ist aber die Trennung häufig unvollkommen und kann daher nicht empfohlen werden.

Im folgenden soll eine einfache und rasch auszuführende Methode angegeben werden, durch die es möglich ist, in einer einzigen Einwage von 0.5 g alle Elemente des sogenannten Hauptaufschlusses rasch und sicher zu bestimmen. Die Methode eignet sich nicht nur für Chromeisenstein und chromführende Spinelle (Pikotit), sondern auch für chromführende Glimmer (Fuchsit), Pyroxene, Granaten und ähnliche Silikate, nur wird man in den letzteren je nach dem Chromgehalt dieses Metall nicht, wie unten angegeben, titrimetrisch, sondern gravimetrisch mittels Bariumazetat oder kolorimetrisch nach W. F. Hillebrand bestimmen.

Die Methode ist kurz folgende:

Die analysenfein geriebene Mineralprobe (0.5 g) wird in einem Silberiegel mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd auf der offenen Flamme bis zum vollständigen Schmelzfluß aufgeschlossen, die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Aufkochen und Filtrieren vom ausgeschiedenen Silber und Silberchlorid befreit. Das Filtrat wird, um die Reduktion des Chromat- zu Chromiion vollständig zu machen, mit einigen Kubikzentimetern Wasserstoffperoxyd (40% E. Merck) versetzt und nun in bekannter Weise durch zweimaliges Eindampfen zur Trockne die Kieselsäure abgeschieden. Durch das Eindampfen zur gänzlichen Trockne wird das in alkalischer Lösung oxydierend wirkende Peroxyd vollständig zer-

⁵⁾ Tschermaks Min. u. Petr. Mitt., VIII, 190, 1887.

¹⁾ W. F. Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington 1919.

²⁾ W. Jakob, Ztschr. f. analyt. Chemie 52, 651, 1913.

stört und im Filtrat von der Kieselsäure das Chrom an der Oxydation verhindert. Die Kieselsäure wird durch Abrauchen mit Fluß-Schwefelsäure gereinigt, der meist etwas chromhaltige Rückstand mit etwas Soda und ganz wenig Salpeter aufgeschlossen und die angesäuerte Lösung (restliche Menge Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 und CrO_3) nach Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd mit dem Filtrate vereinigt. Das Mangan wird durch die Chromsäure in saurer Lösung vollständig zu Mn_2O_3 , beziehungsweise MnO_2 oxydiert, und man braucht daher nicht, wie dies sonst bei der Silikatanalyse üblich, bei den zweiwertigen Metallen darauf zu prüfen. Auch hier ist der Überschuß an Peroxyd — man benötigt nur 1 bis 2 cm^3 — vor dem Alkalisichmachen durch Kochen sorgfältig zu zerstören. Im vereinigten Filtrat der Kieselsäure fällt man nun die Summe der Sesquioxide mit Ammoniak unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses, wobei man sich an die von F. P. Treadwell³⁾ gegebenen Vorschriften zu halten hat. Im Filtrat des zweimal gefällten Niederschlages bestimmt man in bekannter Weise das Calcium und das Magnesium. Die Sesquioxide werden in einem Rosétiegel im Wasserstoffstrom verascht, geglüht und gewogen. Zur Trennung der Oxyde entfernt man dieselben aus dem Porzellantiegel, zerreibt sie möglichst fein in einer kleinen Achatschale und schließt einen möglichst großen und gewogenen Teil hievon neuerdings im Silbertiegel mit der etwa zehnfachen Menge Natriumsuperoxyd im Silbertiegel vorsichtig über einer kleinen Flamme auf, was nun sehr rasch erfolgt. Das Eisen bleibt hiebei als unlöslicher Rückstand und wird nach dem Auswaschen und Lösen in verdünnter Salzsäure nach Entfernung des unlöslichen Silberchlorids am besten nach Zimmerman-Reinhardt titriert.

Vor der Bestimmung des Chroms im Filtrat vom Eisen entfernt man durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd das Mangan als Braunstein, löst dieses in Ferrosulfat und titriert mit $\frac{1}{20}\text{ n}$ oder $\frac{1}{100}\text{ n}$ Kaliumpermanganat. Das als Natriumchromat vorhandene Chrom wird, wenn es mehrere Prozente beträgt, jodometrisch oder oxydimetrisch bestimmt. Beträgt aber seine Menge weniger als 1%, so ermittelt man es am besten gravimetrisch oder nach entsprechendem Konzentrieren kolorimetrisch nach der Methode von W. F. Hillebrand.⁴⁾

Das Aluminium bestimmt man wie in der Gesteinsanalyse aus der Differenz. Zweckmäßig und zur größeren Sicherheit wird man den Chromgehalt in einer Sonderprobe von etwa 1 g, bei der man auf die Trennung von den übrigen Metallen verzichtet, kontrollieren, indem man das in der Superoxydschmelze befindliche Natriumchromat nach der Entfernung des Wasserstoffperoxyds und Ansäuern mit Schwefelsäure mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

Die nach dieser Methode an chromhaltigen Hornblenden erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze ausgezeichnet überein.

³⁾ F. P. Treadwell, Analytische Chemie II, 87 (1923).

⁴⁾ W. F. Hillebrand, loc. cit.; siehe ferner O. Hackl, Nachweis und Bestimmung von ganz geringen Chromspuren in Silikat-Karbonatgesteinen und Erzen, Chem. Zeitung 9, 1920.