

Nachweis und Bestimmung von ganz geringen Chromspuren in Silicat- und Carbonatgesteinen und Erzen.

Von Dr. O. Hackl.*)

Gelegentlich der Entscheidung einer mineralogischen Frage¹⁾ entstand die Notwendigkeit, die genauesten bisherigen Verfahren zur Bestimmung geringster Chrommengen anzuwenden; hierbei gelang es, sie noch zu verfeinern und ihre Empfindlichkeit festzustellen.

Die bei dieser Gelegenheit vorgenommene Nachprüfung der Empfindlichkeitsgrenze der Wasserstoffsperoxyd-Reaktion führte zu guter Übereinstimmung mit dem bereits in der Literatur²⁾ angegebenen Wert von 0,007 mg Chromsäure. Bei Verwendung von 1 ccm Äther, 1 ccm verd. Wasserstoffsperoxyd und 1 Tropfen verd. Schwefelsäure wurde nach dem Zusatz von 2 Tropfen (= 0,1 ccm) einer Kaliummonochromatlösung, von der 1 ccm 0,1 mg Cr_2O_3 entsprach, eine eben schwach wahrnehmbare Reaktion erhalten, die nach Zusatz eines weiteren Tropfens ganz deutlich wurde; demnach liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei 0,01 mg Cr_2O_3 . Das nachstehend beschriebene Verfahren ist anwendbar auf Silicat- und Carbonatgesteine wie auch viele Erze. Es beruht im wesentlichen auf der von HILLEBRAND ausgearbeiteten colorimetrischen Methode,³⁾ jedoch ist es mir gelungen, die nachweisbare und quantitativ bestimmbare Chrommenge auf etwa den 50. Teil der bisher bestimmbaren zu verringern.

1 g des feinen Pulvers wird mit der achtfachen⁴⁾ Menge Natrium-Kaliumcarbonat gemischt und im Platintiegel aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird im Becherglas mit Wasser (soviel, daß der Tiegel eben bedeckt ist) ausgelaut, nach dem Löslösen der Schmelze der Tiegel und Deckel abgespült, entfernt und der vollständige Zerfall der Schmelze abgewartet. Hierauf versetzt man mit einigen Tropfen Alkohol und erwärmt zur Reduktion und Abscheidung des vorhandenen Mangans. Nun wird durch Weißbandfilter filtriert

*) Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Geologischen Staatsanstalt in Wien.

1) Hierüber wird demnächst unter dem Titel »Angewandter Fuchssit aus dem Radl-Graben bei Gmünd in Kärnten« in den »Verhandlungen der Geologischen Staatsanstalt« berichtet werden.

2) Treadwell, Qualitative Analyse, 8. Aufl., S. 107.

3) Die Grundzüge dieser Methode sind angegeben in W. F. Hillebrands »Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine«, deutsche Ausgabe von Wilke-Dörfurt, Leipzig, 1910, S. 150 ff., und H. S. Washingtons »Manual of the chemical analysis of rocks«, New York 1904, S. 165.

4) Bei weniger Aufschlußmittel erfolgt die Aufschließung manchmal nur schwer, bei mehr läßt sich später die Lösung durch die vielen Alkalisalze bei sehr geringem Chromgehalt nicht genügend stark konzentrieren.

und, falls das Filtrat durch seine stärkere Färbung einen einigermaßen größeren Chromgehalt zeigt, etwas nachgewaschen; bei sehr schwachen Färbungen ist dies nicht notwendig. Das Filtrat wird dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft, jedoch nur soweit, daß die Alkalisalze noch nicht auskristallisieren. Tritt dies doch ein, besonders beim Erkalten, so bringt man die Salze durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder in Lösung. Bei einigermaßen bedeutenderen Spuren genügt es, auf etwas weniger als 50 ccm einzudampfen; beträgt jedoch die Menge weniger als 0,05% Cr_2O_3 , so soll und kann man auf die angegebene Weise bis unter 20 ccm konzentrieren. Da sich während des Eindampfens manchmal noch eine geringe Menge Niederschlag bildet, so wird nun durch ein kleines Filter in einen passenden Meßkolben filtriert,⁵⁾ dessen Größe entsprechend dem Maße des Eindampfens und der zu erwartenden Chrommenge gewählt wird, die ja nach der Färbung leicht beurteilt werden kann. Bei Gehalten über 0,05% Cr_2O_3 genügt ein 50 ccm Meßkölbchen, bei noch geringeren Spuren wählt man eines von 25 ccm Inhalt, und wenn der Gehalt unter 0,01% liegt, so muß ein 20 ccm-Kölbchen genommen werden, um die geringe Färbung möglichst ungeschwächt zu erhalten. Diese Mengenschätzung kann man sich sehr erleichtern, wenn man sich mit Hilfe der später zu beschreibenden »Vergleichs-Lösung«, von der 1 ccm 0,1 mg Cr_2O_3 enthält, entsprechende Lösungen herstellt und auf die Schätzung der Farböne einübt oder sie direkt mit der Probe vergleicht. Setzt man zu 15 ccm Wasser 5 ccm der Vergleichslösung, so hat man eine Lösung, deren Farbstärke 0,5 mg Cr_2O_3 in 20 ccm, also 0,05% Cr_2O_3 bei 1 g Einwage entspricht; 0,01% Cr_2O_3 entspricht einer Mischung von 19 ccm Wasser und 1 ccm der Vergleichslösung. Nach dem bereits erwähnten Filtrieren wird bis zur Marke aufgefüllt, gut gemischt und die colorimetrische Bestimmung durchgeführt, wozu sich sehr gut das Colorimeter der amerikanischen Landesanstalt⁶⁾ eignet, nur mit dem Unterschied, daß man für die hier in Betracht kommenden Minimalgehalte, um eine größere Schichtdicke zu erreichen, die beiden Glasgefäße mit einem größeren Wandabstand in der Beobachtungslängsrichtung wählt als der dort beschriebene von 3—3,5 cm; meine Gefäße messen 5,5 cm in dieser Richtung, doch dürfen dann die parallel zum Blick gerichteten Seitenwände keinen größeren Abstand haben als 2 bis höchstens 2,5 cm, weil sonst bei dem geringen Flüssigkeitsvolumen der Probelösung die Höhe der Flüssigkeit zu gering wird, um eine gute Vergleichung vornehmen zu können. Auch ist es wichtig, eine Mattglasscheibe in diesem Apparat anzuwenden, wodurch die Farbunterschiede viel deutlicher werden. Zur eigentlichen Bestimmung ist eine »Vergleichslösung« herzustellen, indem man in einem 200 ccm Meßkolben 0,0511 g K_2CrO_4 reiner Qualität in Wasser löst, mit wenig Soda versetzt und bis zur Marke auffüllt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,1 mg Cr_2O_3 . In das eine Colorimetergefäß gibt man nun die zu untersuchende Probelösung — welche jedenfalls schwächer gefärbt sein muß als die Vergleichslösung; andernfalls ist sie in einem größeren Meßkolben entsprechend weit zu verdünnen — teilweise oder ganz; um eine höhere Schicht vergleichen zu können, ist letzteres vorzuziehen, aber es darf natürlich nicht mit Wasser nachgespült werden. Das andere Colorimetergefäß wird mit einer bestimmten Menge mit Pipette oder kleiner Bürette abgemessenen Vergleichslösung besetzt, und zwar bei Gehalten von etwa 0,1% Cr_2O_3 und darüber 10 ccm, bei 0,05%—0,1% 5 ccm, bei etwa 0,01% 2 ccm und bei noch geringeren Gehalten 1 ccm. Durch Zusatz von Wasser aus einer Bürette verdünnt man hierauf die Vergleichslösung, bis Farbgleichheit eintritt. Kann man aus Mangel an Übung die Gehalte noch nicht vorher abschätzen, oder will man nicht die oben besprochenen Hilfsflüssigkeiten dazu verwenden, so muß man darauf gefaßt sein, möglicherweise zuviel Vergleichslösung zu verwenden,

⁵⁾ Bei sehr schwachen Färbungen ist das Waschen überflüssig.

⁶⁾ Beschrieben und abgebildet im erwähnten Buch Hillebrands, S. 26 bis 28; auch in Dittrichs »Anleitung zur Gesteinsanalyse«, Leipzig 1905, Veit & Co., S. 22—23.

was soviel Wasser erfordert, daß das Colorimetergefäß zu klein ist, oder zu wenig Vergleichslösung, wobei man eine zu geringe Schichthöhe der zu vergleichenden Lösung erhält. In beiden Fällen ist dann das betreffende Colorimetergefäß auszuleeren, zu trocknen und die Menge der Vergleichslösung entsprechend zu korrigieren. Die Berechnung erfolgt, indem man aus der Summe des Volumens der verbrauchten Vergleichslösung und des Wasserzusatzes, der in ersterem enthaltenen Menge wirksamer Substanz (zweckmäßig in mg) und dem Volum der Probe eine Proportion aufstellt, woraus sich die in der Probelösung enthaltene gesuchte Substanzmenge ergibt, welche unter Berücksichtigung der Einwage auf Prozente umgerechnet wird. Es empfiehlt sich sehr, bevor man an die eigentlichen Bestimmungen herangeht, sich mittels verschiedener Lösungen, die man durch Verdünnen der Vergleichslösung hergestellt hat, und deren Gehalte man somit genau kennt, in der Farbenverglei- chung einzüben, da diese besonders bei den minimalen Spuren einige Erfahrung erfordert. Bei der Bestimmung stellt man zuerst einen Punkt fest, bei welchem die Färbung der verdünnten Vergleichslösung eben noch deutlich stärker ist als die der Probe (a ccm Wasserzusatz). Dann liest man wieder ab, wenn Farbgleichheit erreicht ist (b ccm Wasser), und kontrolliert diesen Wert durch weitere Verdünnung, bis eben deutlich eine schwächere Färbung der Vergleichslösung eingetreten ist (c ccm Wasser). Der Mittelwert von a und c soll dann ungefähr b ergeben. Eine geringe Differenz macht nichts aus, da man ja bei solchen Verdünnungen ohnedies das Wasser in größeren Portionen von wenigen ccm auf einmal zugeben muß und nicht tropfenweise, weil hierdurch zu geringe Unterschiede entstehen und unnötig viel Zeit verbraucht wird. Ein Unterschied von wenigen ccm im Wasserverbrauch spielt nämlich gar keine Rolle, denn, wenn 2,0 ccm Vergleichslösung und 30 ccm Wasser verbraucht wurden, also 32 ccm 0,2 mg Cr_2O_3 entsprechen und die Probe 20 ccm Volumen hat, so gibt die Proportion $32:0,2 = 20:x$; $x = 0,12$ mg, also 0,012% Cr_2O_3 . Hätte man 35 ccm Wasser verbraucht, so wäre $37:0,2 = 20:x$; $x = 0,11\%$ und das Resultat 0,011% Cr_2O_3 . Und je geringer der Gehalt, desto weniger Einfluß hat ein kleiner Mehr- oder Wenigerverbrauch auf das Ergebnis.

Auf diese Weise lassen sich Mengen bis zu etwa 0,01% Cr_2O_3 in 1 g bestimmen. Bei noch geringeren Gehalten empfiehlt sich die Bestimmung durch eigentliche colorimetrische Titration: Man gibt ein bestimmtes Volum Wasser in das zweite Colorimetergefäß, womit verglichen die Probelösung eine mehr oder weniger deutliche Färbung zeigt, setzt hierauf aus einer kleinen 10 ccm Bürette, welche in $\frac{1}{10}$, oder besser $\frac{1}{20}$ ccm geteilt ist, tropfenweise und unter Mischen die Vergleichslösung zu, bis gleiche Färbung erreicht ist; aus dem Volumen der verbrauchten Vergleichslösung läßt sich nun ebenfalls einfach der Chromgehalt berechnen. Wurden z. B. zu 20 ccm Wasser 0,5 ccm Vergleichslösung (= 0,05 mg Cr_2O_3) zugesetzt, so enthalten $20 + 0,5 = 20,5$ ccm 0,05 mg Cr_2O_3 , und war das Volumen der Probelösung 20 ccm, so gibt die Proportion $20,5:0,05 = 20:x$; $x = 0,049$ mg Cr_2O_3 , bei 1 g Einwage rund 0,005% Cr_2O_3 entsprechend. Am sichersten ist es aber, bei so geringen Mengen zur Kontrolle beide Verfahren zu vereinigen, indem man (wenn die Probe 20 ccm Volumen hat) zu 20 ccm Wasser aus der Bürette tropfenweise so lange Vergleichslösung zusetzt, bis Farbgleichheit mit der Probe erreicht ist; vorteilhaft läßt sich auch hier eine weitere Kontrolle durchführen, indem man aus dem Verbrauch bei eben noch bemerkbarer schwächerer und stärkerer Färbung nach weiterem Zusatz den Durchschnitt nimmt. Hierauf berechnet man, wieviel Wasser für 1,0 ccm Vergleichslösung zu gleicher Färbung notwendig wäre. Brauchten z. B. 20 ccm Wasser 0,6 ccm Vergleichslösung, so ist $20:0,6 = x:1$, $x = 33$ ccm Wasser. Man läßt nun zwecks neuerlicher Bestimmung 1 ccm Vergleichslösung aus einer genauen Pipette in das gereinigte zweite Colorimetergefäß und setzt wieder bis zur Farbgleichheit Wasser zu, wobei beiläufig derselbe Wert, in unserem Beispiel 33 ccm, sich ergeben soll; bei etwas weniger oder mehr wird der Durchschnitt genommen. Oder, um die Umrechnung zu ersparen, verdünnt man zuerst 1,0 ccm Ver-

gleichslösung mit Wasser bis zur Farbgleichheit mit der Probe, und bei der Kontrollbestimmung gibt man zu der so verbrauchten Wassermenge tropfenweise die Vergleichslösung, wovon etwa 1 ccm verbraucht werden muß. Bei unwesentlichen Differenzen nimmt man auch hier die Durchschnittszahl.

Bei diesem Anlaß wurde auch die Empfindlichkeit des Nachweises bezw. die Grenze dieser Bestimmungsmethode festgestellt:

Wenn man zu 20 ccm Wasser 0,3 ccm der Vergleichslösung in obigem Colorimeter zusetzt und mit reinem Wasser vergleicht, so ist eine Färbung noch nicht mit vollster Sicherheit festzustellen, wohl aber bei 0,4 ccm. Bei 1 g Einwage und ohne Anwendung chemischer Anreicherungsverfahren sind also noch 0,004% Cr_2O_3 leicht, rasch und sicher bestimmbar, und die Grenze des Nachweises liegt bei 0,003%. Noch weit geringere Prozentgehalte sind durch Aufschließung größerer Mengen, Anreicherung mittels der Quecksilberfällung und darauffolgende Colorimetrie bestimmbar. Die Grenze der nachweisbaren absoluten Chrommenge liegt unter obigen Verhältnissen bei 0,04 mg Cr_2O_3 , während nach Hillebrands⁷⁾ letzter Arbeit darüber mit seinem Verfahren etwa 2 mg (>less than 2 mg of chromic oxide in 1 gram of rock*), also erst die 50-fache Menge bestimmbar war.

Ist man jedoch in anderen Fällen nicht durch die Massen von fremden Alkalisalzen an ein so großes Volumen gebunden, so kann man leicht bei obiger Größe der Colorimetergefäße auf 10 ccm heruntergehen, welchen als wahrnehmbares Minimum 0,2 ccm Vergleichslösung entsprechen, also 0,02 mg Cr_2O_3 . Bei entsprechend kleinerem Colorimeter ließen sich aber noch weit geringere Mengen quantitativ bestimmen, und durch Verwendung der mikrochemischen coloriskopischen Capillare sind noch geringere Mengen nachweisbar

⁷⁾ The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, United States Geological Survey, Bulletin 422, S. 147; Washington 1910.

