

Fortschritte in der analytischen Chemie, im Zusammenhang mit Geologie

Bergrat Dr. Ing. Oskar Hackl

In Anbetracht der grundlegenden Wichtigkeit, welche der chemischen Analyse bei der Aufsuchung und Bewertung von Erzen, und sonstigem Rohmaterial für die praktischen Zwecke des Bergbaues und der Industrie zukommt, sowie auch für die geologische, mineralogische und petrographische Forschung, sei im folgenden ein Überblick gegeben über die Tätigkeit des Chemischen Laboratoriums der Geologischen Bundesanstalt in den letzten Jahrzehnten. Dabei soll nicht die Arbeit desselben als Untersuchungs-Laboratorium dargestellt werden, sondern die Tätigkeit als Forschungs-Institut. Es ist deshalb hier nicht beabsichtigt, über Art, Zahl und spezielle Ergebnisse der ausgeführten Analysen zu berichten, sondern über die Fortschritte, welche in unserem Laboratorium hinsichtlich der Analysen-Methoden durch Untersuchung und Verbesserung derselben sowie Ausarbeitung neuer Verfahren erreicht wurden.

Diese Tätigkeit ist in den vergangenen Jahrzehnten aus verschiedenen Gründen immer wichtiger geworden, denn unser Arbeitsfeld ist außerordentlich umfangreich und erstreckt sich auf verschiedenste Spezialgebiete, als deren hauptsächlichste zu nennen wären: Analyse von Mineralien, aller Arten Erze und sonstiger Rohmaterialien, Karbonat- und Silikatgesteine, Kohlen und Mineralwässer. Wegen der relativ häufig notwendigen Aufsuchung von Spuren oder manchmal sehr kleinen Probemengen findet auch die mikrochemische Analyse Verwendung. Dabei ist die Art der zu untersuchenden Proben beständig wechselnd und nur selten kommen größere Serien gleichartigen Materials zur Untersuchung. Manchmal vergehen Jahrzehnte bis wieder ein ähnliches Muster zu analysieren ist, wobei auch die Zeitumstände eine große Rolle spielen, denn z. B. bei jahrelangem Kohlenmangel herrscht wenig Nachfrage bezüglich der Qualität derselben und treten andere Materialprüfungen in den Vordergrund. Auch die Anforderungen an den Genauigkeitsgrad wechseln stark. Bei orientierenden Schurfanalysen sind manchmal Schnellverfahren anzuwenden, für wissenschaftliche Zwecke jedoch möglichst genaue Methoden zu wählen, und auch Schiedsanalysen für die Technik stellen besonders hohe Ansprüche.

Ferner ist in diesem Zeitraum die Zahl der Veröffentlichungen auf dem Gebiet der analytischen Chemie bedeutend gestiegen und sind besonders auch die ausländischen Arbeiten zu berücksichtigen. Nachdem aber nicht nur in der Buch- sondern auch in der Zeitschriftenliteratur die Angaben sogar erster Autoritäten nur zu oft einander widersprechen, praktisch

ungenügend, respektive mangelhaft oder direkt unrichtig sind¹⁾, und oft auch über sehr wichtige Punkte gar keine Angaben vorliegen, überdies die meisten veröffentlichten Analysenvorschriften für ein bestimmtes Material nicht Rücksicht nehmen auf alle möglichen oder auch nur wahrscheinlich vorhandenen Nebenbestandteile, sondern nur auf einen Teil derselben, so nötigen diese Umstände zu häufigen Nachprüfungen und Verbesserungen sowie Untersuchungen über ganz ungeklärte Fragen. In besonders schwierigen Fällen welche von anderen Laboratorien oder Hochschul-Instituten nicht übernommen wurden oder bei Schiedsanalysen ohne genaue Vorschrift einer vereinbarten Methode, sind solche Vor- und Nebenuntersuchungen von ausschlaggebender Bedeutung und benötigen oft weit mehr Zeit als die eigentliche Analyse. Auch bei Mitarbeit in Normungsausschüssen, oder wenn in einem anderen Institut ein schwerer Analysenfehler bemerkt wird, aber dort nicht geklärt werden kann und um die Ermittlung der Ursache ersucht wird, spielen solche Untersuchungen eine große Rolle. Die teils ungeheuren Differenzen, welche bei vergleichenden Parallelanalysen derselben Proben seitens verschiedener ausgewählter Laboratorien auch in nicht besonders schwierigen Fällen entstehen, zeigen gleichfalls, wohin die Unterlassung solcher Arbeiten führt und daß sie gar nicht überschätzt werden können.

Durch die schweren Folgen, welche unrichtige Analysen in praktischer oder wissenschaftlicher Hinsicht mit sich bringen²⁾, ist diese Methodenforschung zwar zeitraubend aber von hervorragender Wichtigkeit und hat deshalb auch in unseren Jahresberichten immer mehr Raum eingenommen. Die wichtigsten Arbeiten aus den Jahren 1939 bis einschließlich 1944 (über welche keine Jahresberichte erschienen) sowie von 1948 bis 1950, welche noch nicht veröffentlicht wurden, sind in dem folgenden Überblick eingeschlossen.

Diese Untersuchungen wurden hauptsächlich von Dr. Ing. O. Hackl ausgeführt, teilweise auch unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. K. Fabich, welcher vorwiegend mit den laufenden normalen Analysen beschäftigt war. An einigen Arbeiten waren Joh. Felix, W. Lastovka und Fräulein E. Sieckmann beteiligt.

Zur Bestätigung und Ergänzung mancher obiger Hinweise seien einige Stellen aus zwei hervorragenden amerikanischen Werken übersetzt zitiert. Hillebrand und Lundell schreiben:

(Applied Inorganic Analysis, S. V und VI:) „Während der vergangenen 50 Jahre wurden große Fortschritte gemacht in der Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der Elemente. . . . Als Resultat davon können jetzt sehr genaue Bestimmungen vieler Elemente ausgeführt werden, wenn sie allein oder in sehr einfachen Kombinationen vorliegen. Es muß jedoch erklärt werden, daß keine entsprechenden Fortschritte zu verzeichnen sind in bezug auf Verlässlichkeit und Genauigkeit von Analysen der mehr

¹⁾ Manche, als gut empfohlene Verfahren erwiesen sich als unbrauchbar; andere, vor welchen gewarnt wurde, haben sich doch praktisch bewährt oder ihre angeblich großen Fehler stellten sich als bedeutungslos heraus.

²⁾ Darüber könnten aus allen analytischen Spezialgebieten viele Fälle angeführt werden. Als Beispiel sei erwähnt, daß im letzten Krieg auf Grund falscher Analysen eines sehr angesehenen amtlichen Laboratoriums ein großes Werk zur Molybdän-Gewinnung für ein Rohmaterial errichtet wurde, welches ich zu spät zur Überprüfung bekam und praktisch frei von Molybdän war. Umgekehrt ergab sich bei einem Erz, das seitens eines führenden Laboratoriums mit besonderer Verantwortung als frei von Wolfram befunden worden war, bei meiner Nachprüfung mit absoluter Sicherheit, daß es Wolfram enthielt.

oder weniger komplizierten Mischungen, in welchen die Elemente gewöhnlich vorkommen. Mit anderen Worten, Trennungsmethoden der Elemente sind meist die früheren, und die neueren Methoden ihrer Bestimmung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Selektivität nicht stark von den älteren Methoden. So sind richtige Bedingungen für die Bestimmung des Aluminiums durch Fällung mit Ammoniak ermittelt worden, aber dem Analytiker verbleibt noch immer das Problem, zuerst das Aluminium von den zahlreichen Elementen zu trennen, welche es gewöhnlich begleiten und auch durch Ammoniak gefällt werden. ... Zu den normalen Schwierigkeiten kommt dazu, daß Mineralanalyse sehr oft durch die Tatsache erschwert wird, daß ideal reine Mineralien selten sind. ... Dadurch geht die Analyse über in eine solche von Mineralmischungen ... und was eine verhältnismäßig einfache Aufgabe hätte sein können, wird eine von außerordentlicher Schwierigkeit. ... Eine gerechte Kritik vieler Arbeiten, welche über Methoden zur Bestimmung der Elemente veröffentlicht wurden, ergibt, daß ein großer Teil auf der Grundlage von Experimenten beruht, welche mit reinen Lösungen ausgeführt worden sind, und sehr wenig, wenn überhaupt etwas, ist darüber angegeben, wie die Methoden auszuführen sind oder welche Resultate erwartet werden können, bei Analysen der mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzten Materialien, in welchen die Elemente vorkommen. Es ist kein Mangel an zufriedenstellenden Methoden für die Analyse reiner Verbindungen. Andererseits besteht aber ein großes Bedürfnis nach Entwicklung quantitativer Verfahren, welche zur Trennung oder Bestimmung von Substanzen in komplizierten Gemischen anwendbar sind. Eine genaue Bestimmung von Niob ist eine einfache Sache bei seinen reinen Verbindungen, ist aber unmöglich, wenn es von Tantal begleitet ist, was wahrscheinlich immer der Fall ist. ...“

Lundell und Hoffman (Outlines of Methods of Chemical Analysis, S. III): „In Untersuchungen über chemische Analyse während der letzten 50 Jahre war eine immer zunehmende Tendenz, den Wagen vor das Pferd zu spannen, die Bemühungen auf den letzten Teil einer Analyse, nämlich die Bestimmung, zu konzentrieren, auf Kosten der eigentlichen chemischen Analyse (Trennungen usw.). Als Ergebnis davon ist kein Mangel an ausgezeichneten Methoden zur Bestimmung der Elemente, wenn sie allein vorhanden sind. Demgegenüber ist kein entsprechender Fortschritt gewesen bezüglich der chemischen Trennungsmethoden oder derjenigen Bestimmungsmethoden, welche auf Mischungen der Bestandteile anwendbar sind.“

Diese einseitige Entwicklung der chemischen Analyse ist vollkommen natürlich. Auf dem Gebiet der reinen chemischen Analyse sind die Probleme so außerordentlich vereinfacht durch Beschränkung der Untersuchungen auf einzelne Elemente oder einfache Systeme, daß es natürlich ist, der Linie des geringsten Widerstandes zu folgen. ... Da immer mehr Elemente in allgemeine Verwendung kommen und die zu analysierenden Materialien immer komplizierter werden, so wird der enge Gesichtspunkt einer chemischen Bestimmung mehr und mehr ungenügend und führt zu immer wachsenden Schwierigkeiten.“

Die Tatsache, daß die reine analytische Chemie wohl große Fortschritte gemacht hat, die angewandte chemische Analyse aber viel weniger, ist jedoch teilweise auch eine Auswirkung der verstärkten theoretischen Richtungen in ersterer, die sich auf einfachere Fälle beschränkten; womit nicht gesagt sein soll, daß diese theoretischen Betrachtungen eine wesentliche Hilfe waren, sondern daß es der reinen Analytik vielfach an der notwendigen Fühlungnahme und Verbindung mit der Praxis, respektive deren Bedürfnissen fehlte. Je mehr die reine analytische Chemie dazu übergehen würde, auch kompliziertere Gemische von Bestandteilen und Verbindungen zu untersuchen, um so mehr würde sie sich der praktischen angewandten analytischen Chemie nähern und um so mehr wäre dieser mit den Ergebnissen der ersteren gedient. Ein Beispiel dazu sind u. a. auch die Löslichkeitsbestimmungen von Niederschlägen, welche in großer Zahl vorliegen; mit wenigen Ausnahmen sind dieselben aber für den praktischen Analytiker fast wertlos, weil sie unter Bedingungen ausgeführt wurden, welche von jenen der praktischen Analyse wesentlich abweichen (z. B. Fehlen des Reagensüberschusses) und daher praktisch unbrauchbare Resultate

lieferten. Ein Laboratorium mit verantwortungsvollen Analysen ist deshalb genötigt, diese Vereinigung von reiner allgemeiner und angewandter praktischer Analyse durch eigene Untersuchungen selbst herzustellen, um so mehr, als von jenen Laboratorien (besonders der Industrie), welche sich mit solchen Untersuchungen überhaupt beschäftigen, gewöhnlich nur wenig veröffentlicht wird.

Es ist natürlich ganz unmöglich, die bei uns auf all diesen erwähnten Spezialgebieten erreichten Fortschritte auf beschränktem Raum näher darzustellen und wird deshalb im folgenden nur eine Auswahl gebracht, wobei neben den für praktische Zwecke wichtigen Fällen auch die für die Anstalt notwendige Silikatgesteinsanalyse besonders berücksichtigt wird. Damit soll auch ein Bild von den Schwierigkeiten gegeben werden, welche bei der Wahl und Ausführung von Methoden auftreten.

Auf Einzelheiten von Arbeitsvorschriften, die den Analytiker besonders interessieren würden, muß dabei verzichtet werden, weil diese Übersicht in einer Form abgefaßt ist, welche auch für den Nichtanalytiker lesbar sein soll. Überdies würde eine eingehendere Darstellung ein sehr umfangreiches Buch ergeben. Wer sich dafür näher interessiert, sei neben den Jahresberichten unseres Chemischen Laboratoriums auf die in Fachzeitschriften erfolgten 86 Veröffentlichungen von O. Hackl hingewiesen¹⁾, welche trotz der ansehnlichen Zahl nur einen Teil der Arbeiten umfassen. Die Veröffentlichung der zahlreichen abgeschlossenen Untersuchungen ist nämlich leider stark gestört durch die immer wieder herantretenden neuen Probleme und dazu erforderlichen experimentellen Untersuchungen. Seit mehreren Jahren schreibt O. Hackl an einem ausführlichen Handbuch über die Analyse der Silikatgesteine, dessen Manuskript das größte Lob seitens Prof. Dr. Wilhelm Böttger gefunden hat („eminente Erfahrung und unübertreffbare Gründlichkeit“), obwohl es bekanntlich nicht leicht war, dessen Zufriedenheit zu erreichen. Diese Arbeiten wurden auch durch die Wahl O. Hackls zum Mitglied der Leopold.-Carol. Akademie der Naturforscher ausgezeichnet.

Inhaltsübersicht

	Seite
Erze	63
Edeelmetalle	68
Karbonate	70
Silikatgesteine	72
Mineralwässer	86
Kohlen	93
Verschiedenes	93
Qualitative Analyse	96
Reagenzien	97
Gutachten über Analysemethoden	97
Mikrochemische Analyse	98
Gasanalyse	98
Allgemeines	99
Veröffentlichungen	101

¹⁾ Siehe Verzeichnis am Schluß.

Erze

Bei Schwefelkiesen waren lange Zeit sehr oft Schiedsanalysen des Schwefelgehaltes auszuführen, wobei u. a. auch der restlosen Oxydation des beim Auflösen sich leicht ausscheidenden Schwefels besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und die umstrittene Frage der Umfällung des Eisenhydroxyds untersucht wurde. Auch einige Vergleichsanalysen mit den im Ausland vorgeschlagenen, besonders großen Einwaagen gelangten zur Durchführung.

Zur Bestimmung des Kupfer- und Zink- (eventuell auch Blei-, Nickel- und Kobalt-) Gehaltes in Kiesen und Abbränden wurden verschiedene Verfahren geprüft zwecks genauer Bestimmung, aber auch eine für Serien geeignete Schnellmethode ausgebildet. Auch für die Fluorbestimmung mußte ein geeignetes Verfahren aufgesucht werden.

Die Ermittlung kleiner Gehalte an Tellur stößt auf Schwierigkeiten, weil die meisten dafür veröffentlichten Methoden keine Rücksicht auf eventuell vorhandenes Selen nehmen und deshalb nicht geeignet sind. Es konnte eine hier brauchbare neue Trennung von Selen und Tellur aufgefunden werden.

In der Analyse der Eisenerze konnte die Schwefelbestimmung durch Weglassen der Kieselsäureabscheidung abgekürzt werden, vorausgesetzt, daß es sich nicht um sehr kleine Gehalte handelt.

Bei der Eisen-Titration mancher Erze mit Permanganat zeigte sich eine Störung, die auf vorhandenes Antimon zurückzuführen war und größere Fehler verursachen kann. Bei unbekanntem Erzen ist deshalb auf Antimon zu prüfen oder stets die Abscheidung desselben vorzunehmen. Wird mit Zink reduziert, so entsteht manchmal ein Metallschwamm, der eisenhaltiges Blei ist; der dadurch mögliche Verlust an Eisen wurde quantitativ untersucht und auch der Einfluß von Blei auf die Rhodanid-Kolorimetrie des Eisens.

Verschiedene Trennungsmethoden wurden zur Bestimmung kleiner Zinkgehalte in eisenreichen Erzen versucht.

Die Kohlensäurebestimmung darf in Eisenerzen mit einem Gehalt an höheren Manganoxiden nicht in üblicher Weise mit Salzsäure ausgeführt werden wegen Entwicklung von elementarem Chlor, das durch Natronkalk gleichfalls absorbiert wird; es ist dann Schwefelsäure zu verwenden, eventuell Zusatz von Ferrosulfat.

Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Vanadium in Eisen-Mangan-Erzen wurde u. a. untersucht, ob die Molybdänreaktion mit Wasserstoffsuperoxyd durch Borsäure oder Oxalsäure ausgeschaltet werden kann. Ferner wurden die Empfindlichkeitsgrenzen der Reaktionen des Vanadiums und Molybdäns mit Wasserstoffsuperoxyd in schwefelsaurer Lösung ermittelt. Auch war zu untersuchen, ob die Vanadiumreaktion mit Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung geändert wird und ob Natriumchlorid von Einfluß ist.

Über den bekanntlich nicht scharfen Endpunkt bei der Titration des Mangans in Eisen-Mangan-Erzen nach verschiedensten veröffentlichten Ausführungsarten wurden viele vergleichende Untersuchungen ausgeführt. Die Verfahren von Fischer und von Reinitzer zeigten sich deutlich überlegen, sind aber auch noch keine ideale Lösung des Problems. Bei den

Versuchen, den neueren Redox-Indikator o-Phenanthrolin-Ferrosulfat zur Verbesserung heranzuziehen, ergab sich, daß eine Verwendung desselben in der Flüssigkeit aussichtslos ist, daß aber auch bei Tüpfelproben vorhandene Nebensalze stören und nur eine Ausführungsform möglich wäre, die jedoch gleichfalls noch nicht ideal ist. Nur wenn es gelingt, einen Ersatz für das Zinksulfat zu finden, der bezüglich Mangan ebenso wirkt, aber den Indikator nicht beeinflusst, kann eine wesentliche Verbesserung erhofft werden. Für möglichst genaue Bestimmungen ist es vorläufig am besten, einen ganz deutlichen Permanganatüberschuß zu geben, der aber nach Filtration eines Teiles durch Glasfildertiegel nicht mit einem Kolorimeter genau bestimmt werden kann, weil er sich sehr rasch zersetzt; sondern er ist nach schnellster Filtration durch Vergleich mit schon vorbereiteten, ganz verdünnten Permanganatlösungen zu bestimmen. Eine weitere Möglichkeit genauer titrimetrischer Bestimmung des Überschusses wurde gefunden, hat sich bei Vorversuchen bewährt, ist aber quantitativ noch nicht genügend erprobt.

Bezüglich der **Quecksilber-Bestimmung** nach **Jordan-Eschka** wurde die Anwendbarkeit bei sulfidischen Antimonerzen und die Empfindlichkeit untersucht.

Gelegentlich der Analyse von sulfidischen **Arsen-Erzen** durch Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure wurde wiederholt mit absoluter Sicherheit eine Verflüchtigung von kleineren Mengen Arsen trioxyd festgestellt, so daß dieses Aufschlußverfahren bei erforderlicher Arsenbestimmung nicht mehr anwendbar ist.

Im Falle der **Arsen-Bestimmung** in verschiedenen Erzen und Legierungen unter Trennung vom Antimon mit Magnesiummischung und Weinsäure können bei dem manchmal empfohlenen Zusatz von Alkohol oder starkem Ammoniaküberschuß große Fehler entstehen durch Ausfällung einer Verbindung von Magnesium und Weinsäure. Es ist deshalb stets eine Umfällung vorzunehmen.

Sehr viele Vor- und Nebenuntersuchungen erforderte die Analyse großer Serien von **Blei-Erzen**. Vor allem mußte die schon wiederholt angezweifelte Vollständigkeit der Extraktion des ausgefällten Bleisulfats mit Ammonazetat aus der Gangart nachgeprüft werden, was zu überraschenden Ergebnissen und dadurch einer Verbesserung führte. Für die häufigen kalkreichen Erze stellten sich die Abänderungen der Sulfatmethode als recht unsichere Verfahren der Trennung des Bleies vom Calcium heraus. Es wurde deshalb die Fällung des Bleies als Chromat versucht, u. zw. mit bestem Erfolg, unter Kontrolle der Vollständigkeit der Ausfällung. Dabei war auch die Löslichkeit des Bleichromats in Ammonazetat zu untersuchen. Gelegentlich der Versuche über eine mögliche Verringerung des Ammonazetatverbrauches (wegen Beschaffungsschwierigkeiten) wurde in Übereinstimmung mit Majdel gefunden, daß die bisherigen Extraktionsvorschriften falsch sind. Jedoch im Detail der Verbesserungsvorschläge ergaben sich dabei starke Abweichungen von den Angaben des genannten Autors mit unerwarteten Resultaten. Auch die erforderliche Verdünnung der Azetatlösung des Bleisulfats zwecks quantitativer Wiederfällung als Sulfat oder Chromat wurde ermittelt. Ferner gelangten vergleichende Kontrollanalysen über die Bleibestimmung in bleiarmeren und kalkreichen Erzen zur Durchführung, einerseits mittels Ammonazetat und Chromatfällung und andererseits durch Extraktion des Bleisulfats mit Salzsäure und

folgende Schwefelwasserstoff-Fällung sowie eine Abkürzung durch Salzsäureextraktion und Chromatfällung. Eine Nebenuntersuchung behandelte die Löslichkeit des Bleisulfats in verdünnter Salzsäure. Weitere Versuche klärten die Frage der lösenden Beeinflussung der Bleichromatfällung durch viel Ammonazetat oder Ammonchlorid. Auch wurde festgestellt, daß bei der Bleichromatfällung aus essigsaurer Lösung keine Spur Calcium mitgerissen wird. Bei einer ergänzenden Untersuchung dazu ergab sich, daß Calciumspuren von größeren Mengen Chrom durch doppelte Ammoniakfällung vollständig quantitativ getrennt werden können. Andere Versuche betrafen die Frage, bis zu welcher Verdünnung mit Wasser das in Salzsäure gelöste Bleisulfat noch in Lösung bleibt und bei welchem Salzsäuregehalt das Blei bei Zimmertemperatur nicht mehr durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Weiters wurde die Löslichkeit des mit Ammoniak gefällten Bleihydroxyds im Ammoniaküberschuß bei Abwesenheit und Anwesenheit von Ammonchlorid verglichen.

Für die Analyse der Zink-Erze wurde festgestellt, wieviel Sulfat in größeren Mengen Zinksulfid nach dem Abrösten zwecks Wägung als Zinkoxyd zurückbleibt. Weiters wurde die bei der Trennung von wenig Zink von viel Eisen mit Schwefelwasserstoff aus schwach schwefelsaurer Lösung auftretende Störung behoben. Zwecks leichterer Neutralisierung und Einhaltung des richtigen Säuregehaltes für die Schwefelwasserstoff-Fällung aus schwach schwefelsaurer Lösung konnte das früher übliche Kongopapier durch einen besser geeigneten Indikator unter Berücksichtigung des Salzfehlers ersetzt werden. Die Trennung des Zinks durch Schwefelwasserstoff in ameisensaurer Lösung gab bei Nachprüfung durch O. Hackl wie auch K. Fabich nicht die nach der Literatur zu erwartenden guten Resultate.

Bei der Untersuchung der Kupfer-Erze durch jodometrische Kupfer-Titration wurden verschiedene Vorschläge zur Ausschaltung des Eiseneinflusses geprüft. Die Wägung kleiner Mengen von gefällttem Kupfersulfid als Kupferoxyd nach dem Abrösten bewährte sich gut.

In gemischten Blei-Zink-Erzen werden diese beiden Bestandteile gewöhnlich in verschiedenen Einwaagen bestimmt. Veröffentlichte Vorschriften für die Analyse in einer Einwaage sind häufig fehlerhaft; besonders ergaben sich bei höherem Calciumgehalt Störungen durch entstehendes Calciumsulfat, welche beseitigt werden konnten. Ferner wurde versucht, ob eine Blei-Zink-Trennung mit Schwefelwasserstoff bei bestimmtem Säuregehalt möglich ist.

Bei der Analyse von Blei-Zink-Erzen wurde gelegentlich der Untersuchung großer Serien solcher Proben, in welchen auch Molybdän zu bestimmen war, eine ganz unbekannt neue Fehlerquelle bezüglich der Zinkbestimmung entdeckt, welche sogar in den Arbeitsvorschriften für Schiedsanalysen nicht berücksichtigt ist und sich bei kleinem Zinkgehalt stark auswirken kann. Auf Grund verschiedener Erfahrungen entstand nämlich die Vermutung, daß eventuell vorhandenes Molybdän durch die Schwefelwasserstoff-Fällung der Kupfergruppe in stark saurer Lösung nicht vollständig abgeschieden wird und dann mit dem Zinksulfid aus schwach saurer Lösung ausfällt. Durch Versuche wurde das voll bestätigt. Daraus erklärt sich auch die nicht seltene dunklere Färbung des gewogenen Zinksulfids, welche gewöhnlich auf einen kleinen Eisengehalt zurückgeführt wird, der aber nicht immer die Ursache ist. Daß die Wägungsform nach Umwandlung

in Zinkoxyd öfter bedeutend lichter wird, ist damit gleichfalls erklärt, nämlich durch die Oxydation des Molybdänsulfids zu Molybdäntrioxyd; überdies wird der Fehler bei dieser Wägungsform als Zinkoxyd infolge teilweiser Verflüchtigung der Molybdänsäure kleiner. Auch das Ausmaß dieser Verflüchtigung wurde quantitativ ermittelt. Zur Beseitigung dieses Fehlers wurde die Bestimmung des Molybdäns nach der Wägung des Zinks auf verschiedene Arten versucht. Kolorimetrie ergab Schwierigkeiten u. a. durch Trübungen, weshalb die gewichtsanalytische Bestimmung vorgezogen wurde, welche bei Kontrollprüfung zu sehr guten Resultaten führte, z. B. 50.1 mg ZnO statt 50.2 mg.

Die richtige Bestimmung des Molybdän-Gehaltes in Blei-Erzen erforderte viele Vorarbeiten. Die berühmte Methode von Bonardi stellte sich bei kleinem Molybdängehalt als unbrauchbar heraus, weil sie bis zu 10- und sogar 100fach zu hohe Resultate ergeben kann, ja sogar bis zu 10% Molybdän finden läßt, auch wenn nichts davon vorhanden ist! Eine gründliche Reinigung des Niederschlages ist daher unbedingt notwendig. Für die qualitative Prüfung auf Molybdän ist die Methode in ihrer ursprünglichen Form überhaupt nicht anwendbar, weil auch Leerversuche Trübungen oder kleine Niederschläge ergeben. Auch hier erforderte die zeitweise schwierige Beschaffung von Ammonazetat und Essigsäure eine Untersuchung darüber, wie weit diese Zusätze ohne Nachteil verringert werden können.

Für die Kombinationen verschiedener gemischter Erze, respektive mehrerer Bestimmungen waren bei größeren Serien und kleinen Gehalten geeignete Verfahren aufzusuchen. So z. B. für Kupfer, Nickel und Kobalt; sehr arme Kupfererze; Pyrite, welche auf Arsen und Antimon zu untersuchen waren; Blei-Kupfer-Zink-Erze usw.

Mehrere arge Fehlerquellen der üblichen Analysenvorschriften wurden bei der Anwendung auf Roh-Schwerspat gefunden, wenn dieser auch sulfidische Erze enthält. Besonders ist dabei meistens die notwendige Entfernung der Schwefelwasserstoffgruppe nicht berücksichtigt, und im Falle deren Beseitigung die dadurch entstehende Gefahr einer Oxydation von Schwefelwasserstoff mit vorzeitiger Ausfällung eines Teiles Baryum.

Für die Bauxit-Analyse wurden verschiedenste Verfahren geprüft; bei hohem Titangehalt sind viele davon unbrauchbar. Ein dabei manchmal auftretender kleiner fraglicher Niederschlag mußte mikrochemisch untersucht werden. Auch die Verteilung des bei einer Aufschließung gelösten Platins in der Analyse und seine manchmal schwierige Abscheidung war zu bearbeiten.

Die Bestimmung kleiner Gehalte an **seltene**n Erden wurde verbessert durch Ausschaltung einiger Verwechslungsmöglichkeiten, welche zu Fehlern von anderer Seite geführt hatten.

Bei der **Wolframit**-Analyse zeigte sich, daß auch manche von führenden Analytikern empfohlene Methode zur Bestimmung der seltenen Erdsäuren nicht verläßlich ist.

Die Untersuchung von **Nickel**-Erzen erfolgte mittels Dimethylglyoxim unter Berücksichtigung und Beseitigung der bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Kobalt möglichen Störung. Auch die Trennung von wenig Nickel von viel Zink durch Dimethylglyoxim in essigsaurer Lösung wurde nachgeprüft und ist bei nur einmaliger Fällung sehr gut gelungen. Große Störungen zeigten sich bei der Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim

in Magnetkies, konnten aber überwunden werden. Über die umstrittene Notwendigkeit der Abscheidung kleinerer Mengen von Bestandteilen der Schwefelwasserstoffgruppe vor der Nickelfällung waren Vorversuche erforderlich.

Betreffs der Bestimmung sehr kleiner **Kobalt**-Gehalte in armen Erzen mit α -Nitroso- β -Naphthol gelangten viele Versuche über bessere Fällungsbedingungen zur Durchführung. Ein großer Nachteil ist nämlich, daß dieses Reagens bei der üblichen Verwendung gar nicht selten auch Trübungen oder sogar Fällungen gibt, wenn gar kein Kobalt vorhanden ist. Diese durch Leerversuche bewiesene Tatsache, welche in der Literatur nicht angegeben wird, macht die Reaktion für qualitative Zwecke bei gewöhnlicher Ausführung sehr unverläßlich bis unbrauchbar, und bei quantitativer Bestimmung ist dadurch die Beendigung der Kobaltausfällung nicht sicher erkennbar. Es wurde deshalb nach entsprechenden Vorversuchen die Reagenslösung und auch Fällungsart abgeändert und die praktische Empfindlichkeitsgrenze ermittelt (unter Mitwirkung von K. Fabich). Die Überprüfung dieses Verfahrens gab ausgezeichnete Resultate. Schließlich wurde auch die Umfällung des gewogenen Kobaltoxyds angewendet. Auch eine kolorimetrische Methode und verschiedene Trennungen für Kobalt wurden näher untersucht.

Im Verlauf langer Zeit wurden bei wiederkehrenden Gelegenheiten verschiedene Methoden zur **Zinn**-Bestimmung geprüft, besonders auch für kleine Gehalte, wobei sowohl geeignete Schnellmethoden als auch möglichst genaue gesucht werden mußten. Unerwartet viele Probleme und besondere Schwierigkeiten entstanden bei der Aufgabe, sehr kleine Mengen Zinn in Antimon-Erzen zu bestimmen. Die meisten gewichtsanalytischen Trennungsverfahren und auch titrimetrischen Methoden erwiesen sich dabei als ganz unbrauchbar, weil sie entweder wegen mangelnder Trennungsgenauigkeit oder nicht genügender Schärfe des Endpunktes versagen; nur bei viel größeren Zinngehalten geben sie praktisch annehmbare Resultate. Auch die Methode von A. H. Low wurde mit 0.5 mg Zinn nachgeprüft. Widersprüche in der Literatur nötigten zu Versuchen über die Flüchtigkeit des Zinnchlorids beim Konzentrieren. Ferner war zu untersuchen, ob Weinsäure die Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff stört. Die Trennung des Antimons von Zinn mit metallischem Eisen war auch bei doppelter Trennung nicht befriedigend. Schließlich ergab die fraktionierte Destillation nach H. Biltz eine geeignete Grundlage, wobei aber noch verschiedene Verbesserungen erforderlich waren. Wägung als Zinndioxyd (auch nach Gebläse-Anwendung) führte nämlich noch zu viel zu hohen Resultaten und nötigte zu weiterer Reinigung. Schmelzen mit Kaliumcyanid war für Mengen unter 1 mg nicht geeignet, wohl aber die Aufschließung mit Ätznatron. Zwecks nephelometrischer Endbestimmung der Spuren wurden die Empfindlichkeiten der Zinnreaktionen mit Cupferron, Thionalid und Phenylarsinsäure untersucht. Dazu war als Ergänzung das Verhalten des Nickels zu Phenylarsinsäure zu ermitteln, ferner der Einfluß von Natriumchlorid und Salzsäure auf diese Zinnreaktion. Dabei wurde gefunden, daß Eisen wie auch Phosphorsäure stark stören. Wegen Fehlens von Angaben über die Löslichkeit des Zinnsulfids bei Fällung mit Schwefelwasserstoff aus schwach saurer Lösung mußten auch hierüber Nebenuntersuchungen ausgeführt werden, die unter den praktisch vorliegenden Bedingungen schwierig waren. Nach

Beseitigung aller Hindernisse ergaben Versuche über die quantitative Wiedergewinnung eingewogener Zinnspuren mit diesem Verfahren gute Resultate.

Ein Mineral, von dem für den Überbringer fraglich war, ob es ein Chrom-, Titan-, Uran- oder Wolfram-Erz ist, stellte sich bei der Untersuchung als Tantalit heraus. Obwohl schon lange Zeit vorher Erfahrungen mit Columbit gemacht worden waren, bereitete die eingehendere Tantalitanalyse außerordentliche Schwierigkeiten wegen der auftretenden Komplikationen bei Berücksichtigung aller möglichen Nebenbestandteile und der massenhaften Widersprüche auch in der neuesten Literatur über die seltenen Erdsäuren und ihre Trennungen von anderen Bestandteilen. Es wurden deshalb viele Nebenuntersuchungen unausweichlich, um Verwechslungen und Irrtümer auszuschließen, um so mehr, als die Materialmenge ziemlich beschränkt war und infolgedessen oft Halbmikroausführung gewählt werden mußte. Besonders hervorzuheben sind vergleichende Versuche über den Nachweis der seltenen Erdsäuren durch Hydrolyse mit Salzsäure aus weinsaurer Lösung, durch Tanninfällung aus Oxalatlösung, ferner mit Tannin und Schwefelsäure sowie mit Phenylarsinsäure. Die in neuerer Zeit besonders gerühmte Hydrolyse mit Salzsäure aus weinsaurer Lösung ist nicht verlässlich und versagt öfter, ist also vor einer gründlichen Untersuchung über die Fällungsbedingungen nicht zu empfehlen. Auch die Zusammensetzung eines dunklen Niederschlages war aufzuklären, der bei der Tantalitanalyse in Azetatlösung durch Tannin entstand.

Edelmetalle

Da die Mehrzahl der bei uns zu untersuchenden Erze nur kleine bis äußerst kleine Edelmetallgehalte aufweist, zeitweise aber doch die Notwendigkeit bestand, auch diese möglichst genau zu bestimmen, so mußten die in den Laboratorien der Münzanstalten und Affinerien üblichen dokimastischen Schmelzverfahren (Ansiedeprobe) beträchtlich abgeändert werden. Diese haben nämlich die entgegengesetzte Aufgabe, die Bestimmung an Material mit hohem Gehalt auszuführen, wobei eine normale kleine Einwaage genügt und relativ große Auswaagen entstehen. In unseren Fällen sind dagegen sehr große Einwaagen notwendig und die Endbestimmung mündet in Mikroanalyse. Dabei sind auch große Mengen Probierblei erforderlich, weshalb dessen Gehalt an Edelmetallen in diesen Fällen eine ausschlaggebende Rolle spielt; da er nicht völlig konstant ist, so können, falls er nicht äußerst klein ist, auch bei Berücksichtigung desselben und Subtraktion vom Resultat schwere Differenzfehler entstehen. Eine Vorbedingung ist deshalb ein Probierblei, das möglichst frei von Edelmetall ist, dessen Gehalt möglichst genau ermittelt werden muß. Jahrelang wurden verschiedenste Sorten geprüft, wobei die meisten für unseren Zweck ganz ungeeignet waren, ja sogar eine garantiert silberfreie Sorte trotz des phantastischen Preises besonders viel Silber enthielt. Endlich wurde eine Sorte (Firma Roessler) gefunden, welche nur einen minimalen Silbergehalt aufwies und praktisch frei von Gold war. Infolge dieses wesentlich kleineren Silbergehaltes des Probierbleies mußte auch das Herauspräparieren der Edelmetall-Mikroperle und ihre mechanische Reinigung abgeändert werden sowie die anschließende Quartierung.

Die Wägung auf der feinen Kornwaage konnte dadurch verbessert werden, daß mittels eines leichteren Reiters 0.01 mg noch direkt auf dem Reiterlineal ablesbar wurde. Für die immer weiter gesteigerten Genauigkeitsansprüche (bis zu 0.2 g Gold in 1 t und weniger, trotz der praktischen Wertlosigkeit solcher Materialien) konnten bei der Scheidung die gebräuchlichen Kölbchen, auch in verkleinerter Form nicht beibehalten werden, sondern es wurde dieselbe gleich in den Mikrogoldtiegelchen vorgenommen. Da jedoch häufig das Verhältnis Silber zu Gold auch ohne Zusatz von Quartierungssilber bedeutend größer ist, als es die normale Scheidung erfordert, so scheidet sich das Gold dann in Staubform aus und kann nicht mehr sicher quantitativ auf das Wägeschälchen gebracht werden, weshalb im Laufe der Zeit verschiedenste Versuche zur Überwindung dieser Schwierigkeit unternommen wurden, durch Abänderung der Säurestärke, Sammlung in einer Borsäureperle, Amalgamierung mit Quecksilber usw. Die Endbestimmung des Goldes wurde schon vor Jahren auch mikrokolorimetrisch mit ortho-Tolidin (nicht ortho-Toluidin, wie in der Literatur öfter unrichtig angegeben wird) ausgeführt, wodurch noch 0.001 mg Gold in 1 cm³ bestimmbar ist. Mikrometrische Ausmessung der Goldperle ermöglicht sogar noch unter 0.0001 mg Gold zu bestimmen, bzw. 1 mg Gold in 1 t = 0.000.000,1%. Aber hier besteht das Problem darin, daß, wenn man vorher die nasse Scheidung mit ihren folgenden Komplikationen bei der Goldsammlung vermeidet, die mikrometrische Gewichtsbestimmung der göldischen Silberperle unvergleichlich schwieriger ist als bei reinem Silber oder Gold.

Auch Kontrollversuche über die Genauigkeit der dokimastischen Silberbestimmung von Mikromengen wurden vorgenommen, ferner über eine zweimalige Scheidung von Spuren Gold vom Silber, welche eine unerwartet gute Übereinstimmung bis auf 0.01 mg Gold ergaben.

Vergleichende Versuche mit der „Ansiedeprobe“ und der „Tiegelprobe“ bei kleinem Goldgehalt ergaben eine Übereinstimmung bis auf 0.000.01% = 0.1 g in 1 t.

Wegen des sehr schwierigen „Verschlackens“ karbonatischer Proben, welche reich an Calcium und Magnesium sind, wurde untersucht, ob sich der dabei erforderliche große Zusatz von Borax bei Knappheit an diesem durch andere Zuschläge ersetzen läßt.

Für die Bestimmung von Platinspuren in Gesteinen sind gar manche verlockend erscheinende Methoden der Literatur nicht anwendbar, weil sie die Tatsache nicht berücksichtigen, daß in den meisten Fällen praktisch auch mit dem Vorhandensein von Silber und Gold zu rechnen ist. Es wurde die L. Schneidersche Trennung vom Silber und Gold erprobt und dessen Bestimmungsmethode mittels Kaliumjodid weiter ausgebildet, wodurch noch 0.01 mg Platin bestimmbar ist; dabei ist aber die Ausschaltung kleiner, stark störender Eisenspuren besonders wichtig. Wird nach der Trennung des Platins das kolorimetrische Zinnchlorürverfahren angewendet, so sind sogar noch 0.002 mg Platin bestimmbar.

Hinsichtlich der Untersuchung auf seltene Metalle der Platingruppe, bei gleichzeitiger Gegenwart von Silber und Gold, finden sich in der Literatur noch viele ungeklärte Fragen und schwere Widersprüche. Einige dieser Probleme wurden näher geprüft. Besonders fehlt es z. B. noch an einem einfachen direkten Nachweis von Platin neben anderen seltenen Platinmetallen.

Karbonate

In der Analyse von Dolomit und besonders Magnesit macht sich bei der lange Zeit für recht einfach gehaltenen Trennung des Calciums vom Magnesium mit Oxalat eine Verzögerung und sogar Unvollständigkeit der Calciumfällung bemerkbar, um so stärker, je mehr das Magnesium gegenüber dem Calcium hervortritt. Diese alte Erfahrung geriet zeitweise fast ganz in Vergessenheit und später wurden die verschiedensten Vermutungen darüber aufgestellt und bei den zahlreichen neueren Bearbeitungen einander gänzlich widersprechende Arbeitsvorschriften veröffentlicht. Schon Th. Scheerer erklärte die Ursache: das Calciumoxalat ist in Magnesiumsalzen löslich und ein genügender Überschuß an letzterem kann die Calciumfällung vollständig verhindern, was durch meine wiederholten Versuche bestätigt wurde. Dadurch ist diese Trennung zu einer der schwierigsten geworden, was sich auch bei allen anderen Materialien mit mäßigem bis kleinem Calciumgehalt und mittlerem bis höherem Magnesiumgehalt auswirkt, z. B. bei manchen Kali-Rohsalzen, einigen Mineralwässern, Talk, verschiedenen Silikatgesteinen usw. Im Laufe der Jahrzehnte wurden von mir viele bezügliche Erfahrungen gesammelt und Untersuchungen über die beste Abhilfe vorgenommen (unter Mitwirkung von K. Fabich). Filtriert man bald nach der Fällung des Calciums, so können dadurch arge Fehler entstehen, weil nicht nur das Calcium viel zu niedrig wird, sondern der gelöst bleibende Teil desselben später mit dem Magnesium ausfällt und dessen Resultat zu hoch wird. Läßt man das Filtrat von der Calciumfällung einige Zeit stehen vor der Magnesiumfällung, so können Nachfällungen eintreten, die nicht immer Calciumoxalat sind, sondern auch oder vorwiegend Magnesiumoxalat, wodurch sich wieder Fehler ergeben. Wenn aber nach der Calciumfällung längere Zeit abgewartet wird vor der Filtration, so entsteht die Gefahr, daß sich auch Magnesiumoxalat mit ausscheidet. Eine Umfällung des Calciumoxalatniederschlages entfernt zwar mitgefallenes Magnesium, hindert aber nicht den schon erfolgten Verlust an Calcium. Und die Umfällung des Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlages ist aus anderen Gründen wohl anzuraten, ändert aber hinsichtlich eines Calciumgehaltes desselben nichts. Die von Hillebrand längst empfohlene Bestimmung des Calciumrestes im gewogenen Magnesiumniederschlag ist zwar eine wichtige Abhilfe, beseitigt aber nicht den Fehler, der bei nur einmaliger Calciumoxalatfällung durch Mitfallen von Magnesium entstehen kann und wird überdies in der Praxis wegen ihrer schwierigen Ausführung meist nicht angewendet. Völlige Sicherheit wird erreicht, wenn man den ersten Calciumniederschlag umfällt, in den Filtraten eine eventuelle Nachfällung abwartet, welche dann zu filtrieren und einer neuerlichen Calcium-Magnesium-Trennung zu unterwerfen ist, worauf das Magnesium unter Umfällung bestimmt wird und nach Wägung das darin noch befindliche Calcium ermittelt werden muß. Das ist allerdings kompliziert und zeitraubend, gibt aber verlässliche Resultate.

Über die Bestimmung des Calciumrestes im gewogenen Magnesiumniederschlag durch die Sulfatmethode wurden die verschiedenen Verfahren nachgeprüft, wobei mehrere Angaben als unrichtig befunden wurden, und die richtige Ausführung ist jedenfalls recht heikel. Auch wenn bei kleinem Calcium- und hohem Magnesiumgehalt anstatt der Oxalatmethode

sofort das Sulfatverfahren in irgendeiner Abart angewendet wird (wobei übrigens im Falle einer vorhergegangenen Aufschließung Rücksicht auf die notwendige Abänderung wegen der Störung durch Alkalisalze zu nehmen ist), ist die Durchführung keineswegs so einfach wie sie aussieht.

Die stark umstrittene Methode von Meigen zur Unterscheidung von Calcit und Aragonit hat sich bei Überprüfung gut bewährt.

Zur gleichzeitigen Bestimmung des Gesamt Mangans in der Haupteinwaage, unter Vermeidung der gewöhnlich erfolgenden mehrfachen Verteilung des Mangans auf verschiedene Niederschläge, läßt sich das Prinzip meiner für die Silikatgesteine ausgearbeiteten Methode unter entsprechender Abänderung der Mengenverhältnisse in vielen Fällen anwenden.

Organische Substanzen können bei der manchmal erforderlichen direkten Eisenoxydulbestimmung durch Titration fehlerhaft einwirken. In einigen Fällen läßt sich dieser Fehler abschätzen, aber nicht immer, und im letzteren Fall ist das Eisenoxydul aus der Differenz zwischen Gesamt-Eisen und direkt bestimmten Ferri-Eisen (siehe Silikatgesteine) zu ermitteln.

Da wegen der schwierigen direkten Bestimmung des Aluminiumoxydgehaltes dieser üblicherweise meist aus der Differenz zwischen dem gesamten Ammoniakniederschlag und den anderen darin bestimmten Bestandteilen erfolgt, so ergeben sich daraus an und für sich schon prinzipielle Fehler, um so größer, weil nur sehr selten sämtliche anderen Bestandteile dieses Niederschlages bestimmt werden. Wenn Aluminiumoxyd darin nicht überwiegt, so wirkt sich das besonders stark aus. Da dieses Problem ganz ähnlich auch bei der Analyse von Quarzgesteinen und Mineralwässern usw. vorliegt, so wurden im Laufe der Zeit unter Berücksichtigung der Literaturvorschläge verschiedene Versuche zwecks Auffindung einer nicht komplizierten Methode zur direkten Bestimmung solcher kleiner Aluminiumoxydgehalte unternommen, ohne daß bisher ein gleichzeitig einfaches und auch genaues Verfahren gefunden werden konnte.

Wiederholte Untersuchungen zeigten, daß die Fällung von wenig Sulfat mittelst Baryumchlorid durch größeren Calciumgehalt stark gehemmt wird, wodurch die bisherigen Vorschriften zur Schwefelbestimmung in Karbonatgesteinen und die Resultate unrichtig sind. Größere Mengen Calcium müssen deshalb vorher entsprechend abgeschieden werden.

Erforderlich wurden auch Versuche über den Beginn der thermischen Zersetzung von Dolomit (unter Mitwirkung von K. Fabich).

Bei Analysen von Kalkstein und auch karbonatisch-silikatischen Mischgesteinen werden üblicherweise Calcium und Magnesium auf Grund ihrer Bestimmung dann als Karbonate berechnet und angegeben, ohne eine Kohlensäurebestimmung auszuführen. Bei Summierung aller Bestandteile ergibt sich dann manchmal ein sehr beträchtlicher Überschuß über 100 %, der auch bei Kontrollbestimmungen nicht verschwindet, also nicht auf Analysefehlern beruht. An dieser in der Literatur nicht erwähnten Tatsache ändert sich auch nur wenig, wenn das Gesamteisen nicht als Karbonat in Rechnung gestellt wird, sondern zweiwertiges oder dreiwertiges Eisen gesondert bestimmt und letzteres als Eisenoxyd berechnet wird. Der Fehler liegt in den beobachteten Fällen auch nicht an einem größeren

Mangengehalt, der in anderer Verbindungsform vorhanden sein könnte als er in Rechnung gestellt wurde, weil er dazu viel zu klein ist. Die Ursache liegt vielmehr in der Berechnung der Karbonate des Calciums und Magnesiums, denn wenn man die Gesamtkohlensäure direkt bestimmt, so ergibt sich in diesen Fällen beträchtlich weniger. Dadurch entsteht auch eine gute Summe aus der Angabe von CaO, MgO, direkt bestimmter CO₂ und den übrigen Bestandteilen. Es liegt also in diesen Fällen gegenüber den normalen Karbonaten ein Basenüberschuß, respektive tatsächliches Kohlensäuredefizit vor. Und es ist dadurch wahrscheinlich, daß so manche Dolomitanalysen mit berechnetem Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat falsch sind. Direkte Kohlensäurebestimmung ist also unbedingt erforderlich, besonders wenn die Summe 100% wesentlich übersteigt. Auch wird es deshalb sehr vorteilhaft sein, für die Karbonatgesteinsanalyse ergänzende Untersuchungsmethoden auszubilden, um direkt einen eventuellen Basenüberschuß qualitativ festzustellen und quantitativ zu bestimmen. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten und wurde mit bezüglichen Vorarbeiten bereits begonnen. Damit zusammenhängend wurde auch die noch fehlende Bestimmung der Löslichkeit von Dolomit in reinem destilliertem Wasser ausgeführt.

Silikatgesteine

Auf diesem schwierigen Spezialgebiet war die Hauptaufgabe nicht die Anwendung von Schnellverfahren, sondern die Ausbildung möglichst genauer Methoden sowohl für petrographische als auch für praktisch-industrielle Zwecke (Quarzgesteine usw. für keramische und Glasindustrie). Die bezüglichen noch nach Beginn dieses Jahrhunderts verbreiteten Analysemethoden waren in den meisten Laboratorien, welche Gesteinsanalysen ausführten, größtenteils noch ziemlich primitiv und meist ohne Berücksichtigung der bahnbrechenden Arbeiten von Hillebrand. Es wurde deshalb von mir angestrebt, die letzteren weitgehend praktisch anzuwenden, weiter zu vervollkommen und zu ergänzen. Dabei konnten im Lauf der Jahrzehnte große Fortschritte erreicht werden, ganz besonders in den Jahren 1940 und 1941, als es unserem Laboratorium möglich war, sich fast ausschließlich der Gesteinsanalyse zu widmen; das mußte allerdings bald darauf ganz abgebrochen werden wegen der vordringlich gewordenen Erzanalysen.

Über jeden Hauptbestandteil und fast sämtliche Nebenbestandteile wurden von mir Untersuchungen ausgeführt, so daß die Analysen auf Grund eigenen Erfahrungswissens eine feste Basis erhielten. Die Genauigkeit der Hauptbestandteile wurde erhöht und die Zahl der bei den Analysen bestimmten Nebenbestandteile und Spuren allmählich immer mehr vergrößert. Die Grenze der Bestimmbarkeit konnte bei diesen mengenmäßig sehr untergeordneten Bestandteilen um ein bis zwei Dezimalstellen weiter hinausgerückt werden, so daß statt der früheren äußersten Grenzen von 0.1 bis 0.01% nun 0.01 bis 0.001% bestimmbar wurde (z. B. 0.01% F und Cl, 0.001% Cr, V, Ni). Das Stufenphotometer war bei diesen Verfeinerungen eine außerordentliche Hilfe. Trotz der dafür notwendigen Vorarbeiten, Auswahl der geeignetsten Spektralfilter, Anfertigung der Eichkurven, Kompensationslösungen usw. ist bei Serienanalysen die Zeitersparnis

sehr groß. Doch konnte festgestellt werden, daß auch beim Stufenphotometer bei manchen Bestimmungen kleine subjektive Unterschiede verschiedener Beobachter sich besonders bei stärkeren Konzentrationen ergeben, weshalb entsprechende Verdünnung ratsam ist und auch Vorsicht bei Benützung von Eichkurven, welche von einem anderen Analytiker hergestellt wurden.

Obwohl so der Analysenumfang allmählich beträchtlich erweitert wurde und eine Erhöhung der Genauigkeit stattfand, konnte auch durch neue Kombinationen der Bestimmungen mancher Nebenbestandteile in einer Einwaage der dafür erforderliche Zeitaufwand stark verringert werden. Mancher Hauptbestandteil benötigt hingegen durch die eingeführten Feinkorrekturen mehr Arbeit als früher.

Der erste Überblick über diese Methodenuntersuchungen und die einzelnen Veröffentlichungen darüber wurde von mir in den Glastechnischen Berichten (19. Bd., 345; 1941) gegeben.

Auch über die Übereinstimmung der Resultate, welche bei wiederholter Ausführung einer Analyse nach denselben Methoden durch den gleichen und auch andere Analytiker erreichbar ist, wurden wiederholt von mir und K. Fabich sowie anderen Hilfskräften Untersuchungen ausgeführt, die durchaus befriedigend ausfielen. In manchen mineralogischen Instituten ist es noch üblich, solche Analysen von Untersuchenden ausführen zu lassen, welche gar keine Fachanalytiker sind oder erst Anfänger, die nur einen einzigen Analysengang kennengelernt haben, ohne vergleichendes eigenes Erfahrungswissen über die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren und die Störungsmöglichkeiten durch Nebenbestandteile. Die ungeheuren Differenzen, welche gelegentlich solcher vergleichender Analysen verschiedener Laboratorien entstanden (ganz besonders, wenn verschiedene Methoden angewendet werden), sind daher nicht verwunderlich, da die Gesteinsanalysen auch dem geschulten Analytiker und manchmal sogar den darin langjährig erfahrenen Spezialisten große Schwierigkeiten bereiten können, die der Anfänger, bzw. Mineralog oder Petrograph gar nicht bemerkt. Dafür wird manchmal von solcher Seite scharfe Kritik auch an sorgfältigst, von erfahrenen Spezialisten ausgeführten Analysen geübt, wenn diese nicht mit dem mikroskopisch-petrographischen Befund übereinstimmen; eine Kritik, die nicht selten nur auf petrographische Fehler zurückzuführen ist (abnorm zusammengesetzte Mineralien, verwechelte oder übersehene Minerale oder gar Verwechslung von Dünnschliffen). In Veröffentlichungen solcher von Mineralogen oder Petrographen ausgeführter Analysen sind ja auch, wenn Angaben über die Methoden überhaupt gemacht werden, gar nicht selten schwere prinzipielle Fehler ersichtlich¹⁾; doch haben auch Fachanalytiker, wenn sie mit diesem Gebiet nicht sehr vertraut sind, auf demselben versagt.

Von unseren bezüglichen Untersuchungen sei angeführt: Wieviel Kieselsäure beim Zerreiben des Pulvers in der Achatschale von dieser abgerieben wird und in die Probe gelangt.

Bezüglich der Sodaauflösung wurde bestimmt, welche Mengen Platin aus dem Aufschließungstiegel und welche aus der Abdampfschale gelöst werden.

¹⁾ Vor Anleitungen zur Analyse von solcher Seite ist deshalb besonders zu warnen, weil sie nur zu häufig zeigen, wie man es nicht machen soll.

Die Größe des Verlustes an Kieselsäure beim Abdampfen in einer Porzellanschale wurde festgestellt und Porzellan als ungeeignet bestätigt. Über die auch in Platinschalen bei sorgfältigster Arbeit und doppelter Abscheidung entstehenden unvermeidlichen mechanischen Verluste (durch festhaftende Reste) wurden Feststellungen vorgenommen und ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Spuren sowie der eventuell auch an dem Aufschließungs-Tiegel noch festhaftenden Reste zwecks Feinkorrektur erprobt. Sehr oft wurde die Menge der bei der zweiten Abscheidung noch erhaltenen Kieselsäure gesondert bestimmt. Über die Entstehungsursache des beim Abdampfen sich bildenden „Kieselsäure-Randes“ wurden Versuche ausgeführt. Ferner konnte die richtige Ermittlung des manchmal überraschend großen Fluorierungsrückstandes der gesamten Rohkieselsäure durch geeignetes Glühen verbessert werden. Auch die Aufarbeitung dieses Fluorierungsrückstandes wurde zwecks Vermeidung möglicher kleiner Verluste von Calcium und Magnesium verbessert. Die neuerliche nachträgliche Bestimmung des Leergewichtes des Tiegels nach der Aufschließung und Reinigung (sowohl bei Bestimmung der Kieselsäure als auch der Sesquioxyde) wird häufig falsch ausgeführt und in Anleitungen unrichtig vorgeschrieben. Sie ist verbesserungsfähig, aber ein ideales Verfahren dafür ist aus verschiedenen Gründen noch nicht gefunden, nicht nur wegen der Angreifbarkeit des Tiegels (wofür Korrekturen möglich sind), sondern auch wegen der nicht genügenden Gewichtskonstanz der meisten Platintiegel in der Hitze.

Eine Reihe von Untersuchungen betraf die Bestimmung der Sesquioxyde. Für möglichst genaue Analysen ist die Anwendung von stets frisch durch isotherme Destillation hergestelltem Ammoniak ratsam, das nicht in Glas aufbewahrt und gegen Aufnahme von Kohlensäure geschützt wird. Als Indikator bei der Fällung ist Methylrot bei Gegenwart von viel Eisen nicht zu empfehlen, sondern Chlorphenolrot vorzuziehen, dessen Umschlag besser sichtbar ist und das überdies den Vorzug hat, bei Zusatz von Oxydationsmitteln beständiger zu sein. Auch der Einfluß des normalerweise vorhandenen Fluorgehaltes auf die Vollständigkeit der Aluminiumfällung wurde untersucht; ferner die Fällbarkeit des Titans durch Ammoniak nach vorheriger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Abwesenheit und Anwesenheit von Ferri-Eisen.

Eine vergleichende quantitative Prüfung der verschiedenen Arten des Auswaschens des Ammoniakniederschlages bewies die günstige Wirkung des Ammoniumnitrats; aber auch, daß bei genauen Analysen die Wiedergewinnung der noch gelöst bleibenden Reste von Aluminium und Eisen stets erforderlich ist. Eine weitere Untersuchung behandelte die Frage, ob diese wiedergewonnenen Reste auch etwas Calcium oder Magnesium mitreißen und umgefällt werden müssen.

Bei dieser Gewinnung der Sesquioxydreste durch Eindampfen der Filtrate von den Hauptfällungen entsteht manchmal ein rätselhafter, schwerer, sandiger Niederschlag, der sich deutlich von der normalen leichten flockigen Restfällung unterscheidet. Da seine Menge meist nur unter 1 mg beträgt, so war die Mikroanalyse desselben eine äußerst schwierige Aufgabe, die erst nach einigen Jahren gelöst werden konnte, weil nicht nur eine ganze Reihe seltener Elemente in Betracht kam, sondern das analytische Verhalten desselben lange Zeit zu verschiedensten Unstimmig-

keiten und unrichtigen Vermutungen führte. Schließlich ergab sich, daß es sich um eine komplexe Platin-Ammonverbindung (schwer lösliches Chlorid einer Platin-Amminbase) handelt, mit ungewöhnlichen irreführenden Reaktionen infolge der Maskierung. Die Bestätigung erfolgte durch synthetische Versuche, welche identische Präparate lieferten. Eine notwendige Ergänzung der qualitativen Analyse der Chloridgruppe ist die Folge davon.

Verschiedene Fehlermöglichkeiten bei der notwendigen Umfällung des ersten Hauptniederschlags der Sesquioxyde können verhindert werden durch Filtration desselben mittels Glasfaltertiegel und anschließender Auflösung. Dabei wurden auch Versuche über die Sicherung der vollständigen Auflösung des mitgefällten Mangans ausgeführt.

Zur Trennung des gewogenen Ammoniakniederschlags wurde nach mehreren Versuchen mit der von Janasch und Dittrich empfohlenen Ätznatronschmelze, welche verschiedene Mängel aufweist, später die Pyrosulfatschmelze angewendet, wobei allerdings noch kein erprobtes Verfahren zur direkten Aluminiumbestimmung vorliegt; ein paradoxer und empfindlicher Nachteil, da es sich dabei doch um einen der allergewöhnlichsten Bestandteile handelt, der überdies den zweitwichtigsten Hauptbestandteil der Silikatgesteine bildet. Beim Auflösen der mit Kaliumpyrosulfat erhaltenen Schmelze verbleibt in sehr seltenen Fällen ein unlöslicher kristallinischer Rückstand in kleiner Menge, der nicht auf unvollständige Aufschließung zurückzuführen ist. Die Mikroanalyse ergab, daß hier eine eigentümliche Art von unlöslichem Alaun vorliegt, der nur in der alten Literatur (Muspratt) erwähnt wird. Deshalb wurde später meist mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen.

Hinsichtlich der kolorimetrischen Titanbestimmung wurde unter Mitarbeit von K. Fabich die Wirksamkeit der bei wenig Titan erforderlichen Ausschaltung des Einflusses eines hohen Eisengehaltes durch Eisenzusatz zur Vergleichslösung geprüft; ebenso auch der Einfluß von Phosphorsäure, die zur Eisenausschaltung verwendet wird, auf die Titankolorimetrie; weiters die Haltbarkeit der Titanstandardlösung.

Ferner gelangten Kontrollbestimmungen zur Durchführung, ob der bei den Sesquioxyden ermittelte Titangehalt genau so viel ergibt wie die Titanbestimmung in gesonderter Aufschließung.

Über die Genauigkeit der nach Reduktion durch Schwefelwasserstoff erfolgenden Titration des Gesamteisens konnte festgestellt werden, daß ein angeblicher Mehrverbrauch an Permanganat kaum merklich ist und daß auch eine von mancher Seite behauptete Reduktion des Titans durch Schwefelwasserstoff nicht erfolgt. Der in der Literatur wiederholt berichtete Fehler der Gesamteisenbestimmung, welcher dadurch eintreten kann, daß bei der anfänglichen Sodaaufschließung ein Teil des Eisens sich mit der Tiegelwand verbindet und schwer löslich wird, kann korrigiert werden, wenn nach der Entfernung der Kieselsäure eine entsprechende Aufschließung ausgeführt und die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung vor der Gesamteisenbestimmung vereinigt wird.

Die mehrfache Verteilung des Mangans bei normaler Analysenausführung auf den Ammoniakniederschlag sowie die Calciumoxalat- und Magnesiumammoniumphosphatfällung, verbunden mit der Unvollständigkeit der Manganfällung durch Ammonsulfid, ergab entweder mehrere Fehler oder

nötigte zu verschiedenen umständlichen Komplikationen der Analyse zwecks Korrekturen. Dadurch war schon längst eine gründliche Beseitigung dieser Mängel dringend wünschenswert. Sie konnte von mir nach jahrelangen Versuchen erreicht werden durch oxydierende Mitfällung des Gesamt-mangans mit den Sesquioxyden und ein stark abgeändertes Verfahren zur Aufarbeitung dieses Niederschlages¹⁾. Zahlreiche Vor- und Nebenuntersuchungen sowie Ergänzungen waren dafür erforderlich und viele unerwartete Schwierigkeiten zu überwinden: Über die Vollständigkeit der Mitfällung durch verschiedene Verfahren (besonders Wasserstoffsuperoxyd sowie Bromwasser), auch im Vergleich mit der Gesamtmanganbestimmung in gesonderter Einwaage; Silbernitrat und Ammoniumsulfat sind zur Umwandlung in Permanganat hier nicht anwendbar; die Entstehung von Mißfärbungen und Trübungen zeigte sich nach langem vergeblichen Suchen der Ursache als durch das gelöste Platin bewirkt, welches deshalb unbedingt abgeschieden werden muß; Titan ergab unerwartete Störungen, die zur Feststellung des einzuhaltenden minimalen und maximalen Säuregehaltes nötigten; Störungen durch Chrom mußten berücksichtigt und ausgeschaltet werden, wobei auch dessen Verteilung untersucht wurde; ein selten dabei auftretender überraschender Niederschlag in sehr kleiner Menge stellte sich nach mikrochemischer Analyse als metallisches Silber heraus und führte zu einer weiteren Verbesserung; für minimale Mangangehalte mußte die störende Eisenfärbung ausgeschaltet werden.

Das Wesentliche dieses neuen, bereits seit vielen Jahren erprobten Verfahrens besteht darin, daß nach der Pyrosulfataufschließung zuerst das Gesamtmangan kolorimetrisch bestimmt wird, dann das Titan kolorimetrisch und schließlich das Gesamteisen titrimetrisch.

Eine große Zahl von Untersuchungen erfolgte über die Trennung des Calciums vom Magnesium durch Oxalat, welche früher für einfach gehalten wurde, sich aber (besonders wenn Calcium zurücktritt und Magnesium überwiegt) als sehr schwierig herausstellte. Die Ursachen liegen darin, daß einerseits die vollständige Fällung des Calciumoxalats durch das Magnesium beeinträchtigt wird, andererseits bei längerem Stehen der Fällung auch Magnesiumoxalat mit ausfällt. Die gewöhnlich angeratene Umfällung des ersten Calciumniederschlags genügt allein nicht zur Behebung der Fehler, weil eine Unvollständigkeit der ersten Calciumfällung dadurch nicht korrigiert wird. Es gelang, diese schweren Fehlermöglichkeiten mit Sicherheit zu beseitigen; eine kurze Darstellung der Abhilfe ist bei den Karbonatgesteinen zu finden. Auch die Bestimmung des Calciumrestes im gewogenen Magnesiumpyrophosphat ist sogar nach der verbesserten Vorschrift von Hillebrand-Lundell infolge der leicht eintretenden Mitfällung von Magnesium noch mit Fehlermöglichkeiten verbunden, worüber gleichfalls mehrere Untersuchungen ausgeführt wurden, die eine weitere Verbesserung ergaben. Für den Nachweis und die Bestimmung von wenig Calcium neben viel Magnesium, wobei die Oxalatmethode versagt, ist die Sulfattrennung in ihren neueren Abarten nachgeprüft und angewendet worden.

Hinsichtlich der Magnesiumammoniumphosphat-Fällung wurde untersucht, ob die umstrittene, vorherige Entfernung der Ammonsalze notwendig

¹⁾ O. Hackl, Jahrbuch der Geol. Bundesanstalt, 36, 65 (1936); Zeitschr. f. analytische Chemie, 105, 81, 182, 320 (1936); 110, 401; 112, 174.

ist, u. zw. durch vergleichende Versuche, wieviel Magnesium mit und ohne Ammonsalz gelöst bleibt. Gleichfalls unter Mitarbeit von K. Fabich erfolgt eine Nachprüfung darüber, ob die Umfällung des Magnesiumniederschlages erforderlich ist und ob die bei der ersten Fällung vorhandenen großen Mengen von Natriumchlorid einen Einfluß ausüben. Auch über die schließlich noch gelöst bleibenden Restspuren von Magnesium wurde eine Untersuchung ausgeführt. Alte Angaben über die Beschleunigung der Ausfällung des Magnesiumammoniumphosphats durch starkes Rühren konnten bestätigt werden. Ferner gelang es, die langwierige Veraschung des Filters abzukürzen.

Die auch für Mineralwässer und Karbonatgesteine wichtige Trennung kleiner Mengen Strontium von viel Calcium wurde von mir wiederholt und eingehend untersucht. Das Verfahren mit Alkohol und Äther weist Schwierigkeiten und Mängel auf, die in der Literatur teils nicht genügend, teils gar nicht hervorgehoben werden und durch welche die Strontiumbestimmung mehrfach zu hoch ausfallen kann, wenn die Trennung nicht wiederholt wird. Deshalb wurde die Salpetersäuremethode näher untersucht, welche aber auch nach verbessernden Abänderungen in der Ausführung sehr heikel ist und große Erfahrung verlangt. Eine noch fehlende direkte Löslichkeitsbestimmung des Strontiumnitrats bei der gewählten Säurestärke ergänzte diese Arbeit und es gelang auch eine weitere Verminderung dieser Löslichkeit. Es lag nahe, zu untersuchen, ob mit rhodizonsaurem Natrium, das bekanntlich mit Strontium reagiert, aber nicht mit Calcium, eine beträchtliche Verbesserung dieser Trennung erreichbar ist. Überraschend ergab sich, daß dies nicht möglich ist, weil durch Calcium ein stark hindernder Einfluß auf die Strontiumfällung ausgeübt wird, was auch für die qualitative Analyse wichtig ist.

Da die Calciumoxalatfällung durch viel Magnesium sehr unvollständig wird, so war zu vermuten, daß auch bei dem so nahe stehenden Strontium die Mitfällung als Oxalat durch das Magnesium behindert wird, um so mehr, als Magnesium gegenüber Strontium normalerweise weit mehr überwiegt als gegenüber Calcium. Diese Vermutung konnte voll bestätigt werden. Die üblichen Strontiumbestimmungen im gewogenen Calciumoxyd sind also aus dieser Ursache zu niedrig (während die übliche, darauf folgende Trennung mit Alkohol und Äther an und für sich bedeutend zu hohe Ergebnisse liefert, so daß die Resultante beider Fehlerquellen gar nicht abgeschätzt werden kann). Dadurch gelangt Strontium auch in den Magnesiumniederschlag und es mußte deshalb zur Korrektur auch ein Verfahren gesucht werden, das es ermöglicht, im Magnesiumniederschlag neben dem vorhandenen Calciumrest auch den Strontiumrest zu bestimmen.

Die alte Angabe, daß Spinell durch Soda nur teilweise aufgeschlossen wird, ist in der Literatur fast ganz in Vergessenheit geraten und mußte bei der Nachprüfung leider bestätigt werden. Es zeigte sich aber auch, daß Flußschwefelsäure gleichfalls nicht genügend aufschließt. Unter Mitwirkung von K. Fabich und O. Böhm wurden auch verschiedene andere Aufschließungsmittel versucht (darunter Pyrosulfat), welche aber noch nicht restlos befriedigten. Jedenfalls ist besonders feines Pulver und ungewöhnlich lange Aufschließungsdauer erforderlich. Wegen des nicht seltenen Vorkommens von Spinell und auch dem sich ähnlich verhaltenden Korund ist die Fortführung dieser Versuche geplant.

Zur Bestimmung der Alkalien wurde statt des nach der Jahrhundertwende noch vielfach üblichen Flußsäureverfahrens die Smithsche Aufschließungsmethode eingeführt, doch waren dabei über viele Fragen Untersuchungen auszuführen. Vor allem bildet die Verwendung eines genügend alkalifreien Calciumkarbonats eine Hauptschwierigkeit. Die bekanntesten Analysenmarken wurden daraufhin geprüft (Mitarbeit von K. Fabich), wobei sich die meisten als unbrauchbar erwiesen, weil sie einen viel höheren Alkaligehalt hatten als der garantierte Maximalgehalt.¹⁾ Eine in der Literatur als völlig alkalifrei empfohlene Sorte war sogar ganz besonders stark alkalihaltig. Als Ursache dieser Differenzen fand ich fehlerhafte Prüfungsvorschriften. Das vielfach, auch in erstklassiger Literatur über Reagenzienprüfung, angeratene bloße Auskochen des Präparates mit Wasser löst die Alkalien nur teilweise heraus, weshalb es unbedingt notwendig ist, den Blindversuch zur Ermittlung der Korrektur genau so auszuführen wie die eigentliche Bestimmung. Selbst ausgeführte Reinigung des Präparates durch Umfällung ist naheliegend, führt aber auch trotz größter Sorgfalt nicht zu einem wirklich ganz alkalifreien Produkt, dessen Herstellung weiter ein ungelöstes Problem bildet. Die geringe Löslichkeit der Magnesia beim Auswaschen mit Wasser nach dem Aufschluß ist eine weitere Fehlerquelle; das empfohlene Auswaschen mit Calciumhydroxydlösung ist keine ausschließliche Verbesserung, weil auch das Calciumhydroxyd nicht frei von Alkali ist. Ferner war unter Mitwirkung von K. Fabich der umstrittene Alkalirückhalt bei nur einmaliger Aufschließung zu überprüfen sowie die Frage, ob die Ausfällung des Calciumkarbonat wiederholt werden muß. Die schließliche Reinigung der Alkalichloride, besonders auch von Baryumresten, ist bei genauen Analysen häufig weiter fortzusetzen, als die üblichen Vorschriften angeben, und nach der Wägung noch eine Reinheitsprüfung auszuführen. Für diese Zwecke wurde die Anwendbarkeit des verbesserten Verfahrens von Schaffgotsch und der Oxinmethode zur Abtrennung von Magnesiumresten untersucht.

Zur Trennung des Kaliums vom Natrium wurde nach längerer Verwendung der Platinmethode auch das Perchloratverfahren benützt. Hauptsächlich wegen der leichteren Beobachtung des Trennungserfolges bei der Platinmethode erfolgte die Rückkehr zu dieser und eine Verbesserung derselben, um sicher zu verhindern, daß das Natriumplatinchlorid beim Eindampfen wasserfrei wird. Auch ein Verfahren zur Umwandlung des Kaliumplatinchlorids in Kaliumperchlorat (und umgekehrt) zwecks Kontrolle der Trennung wurde aufgesucht. Der umgekehrte Weg (zuerst Perchlorattrennung, dann Umwandlung in Kaliumplatinchlorid) ist weniger empfehlenswert, weil bei eventueller weiterer Aufarbeitung des Filtrats vom Kaliumperchlorat zwecks Natriumbestimmung die Gefahr von schweren Explosionen besteht. Für Fälle eines sehr kleinen Natriumgehaltes, wobei die Differenzmethode nicht befriedigt, gelangten Vorversuche über die direkte Natriumbestimmung durch Fällung zur Ausführung, wobei das Kali entweder als Differenz oder nach vorheriger Ausfällung ermittelt werden kann. Die Schnellmethode von Hicks und Bailey zur alleinigen Kalibestimmung konnte bei Grünsanden etwas abgeändert gut angewendet werden.

¹⁾ Verhandl. d. Geol. Bundesanst. 1930, 241.

Für die Eisenoxydulbestimmung wurden die Fehler durch Oxydation während der Aufschließung bei verschiedenen Verfahren ermittelt ¹⁾. Auch einige Vorversuche über die radikale Verhinderung dieses Fehlers wurden ausgeführt. Vergleichende Bestimmungen mit Fein- und Grobpulver bestätigten die Notwendigkeit der Anwendung möglichst groben Gesteinspulvers. Auch zeigte sich, daß der von Barnebey eingeführte Zusatz von Borsäure bei der Titration sehr empfehlenswert ist. Zwecks weiterer Verbesserung der Erkennung des Endpunktes wurden Versuche mit den neueren Indikatoren der Triphenylmethangruppe ausgeführt, welche keine bedeutende Verbesserung ergaben; wohl aber führte das Tri-o-Phenanthrolin-Ferrosulfat zu einer wesentlichen Verschärfung des Endpunktes. Bei karbonatreichen Silikatgesteinen ist die Eisenoxydulbestimmung nicht in üblicher Art ausführbar wegen des starken Schäumens; sie ist ohne Verlust möglich durch gesonderte Bestimmung des säurelöslichen Anteils im Kolben und Kohlensäurestrom und anschließende normale Aufschließung des ungelösten Rückstands mit Flußschwefelsäure im Platintiegel zur Bestimmung des restlichen Eisenoxyduls.

Bei der üblichen Ermittlung des Eisenoxyds aus der Differenz zwischen Gesamt-eisen und Eisenoxydul ergeben sich im Falle kleinen Eisenoxyd-gehaltes schon prinzipielle Fehler infolge der Differenzmethode, vergrößert durch die sich übertragenden Mängel der Eisenoxydulbestimmung. Es wurde deshalb von mir die erste Methode zur direkten Bestimmung des Eisenoxyds in unlöslichen Silikaten ausgearbeitet durch Titration mit dreiwertigem Titansalz ²⁾. Auch Versuche zur Grundlegung einer genauen Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silikaten wurden dadurch angeregt ³⁾. Ferner wurde das erste Verfahren zur Mikroprüfung unlöslicher Silikate auf Eisenoxyd und Eisenoxydul ausgebildet.

Im Hinblick auf mögliche Fehler bei der Eisenoxydul-, respektive direkten Eisenoxydbestimmung erschien eine Untersuchung über die Löslichkeit von Magneteisenstein und Eisenglanz in Flußschwefelsäure erforderlich.

Die Bestimmung des Gesamtwassers erscheint sehr einfach, kann aber in manchen Fällen von Gesteinen mit abnorm hohem Gehalt an chemisch gebundenem Wasser (z. B. Lamprophyre) eine der schwierigsten werden. Bedeutend zu kleine Analysensummen veranlassen nicht selten eine umständliche, aber vergebliche Suche nach ungewöhnlich hohem Gehalt an Nebenbestandteilen, während die wirkliche Ursache öfter in einem außergewöhnlich großen Wassergehalt liegt, der erst bei sehr hoher Temperatur vollständig entweicht. Es wurde deshalb dazu übergegangen, die Bestimmung des Gesamtwassers als letzte auszuführen und bei ungenügender Summe die Wasserbestimmung bei möglichst gesteigerter Glüh-temperatur zu wiederholen. Das war auch die Ursache, weshalb von den Absorptionsverfahren mit offenem Rohr zur Methode von Brush-Penfield zurückgekehrt wurde, eventuell mit sehr schwer schmelzbarem Glas. Manchmal ist sogar aufschließende Schmelzung erforderlich, wobei dann ein Blindversuch mit dem betreffenden Zuschlag notwendig ist. Bleioxyd oder Natrium-volframat als Schmelzmittel zeigten keinen Vorteil gegenüber Borax,

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie, 67, 197 (1925).

²⁾ Verhandl. d. Geol. Staatsanst. 1919, 51; Chemiker-Zeitung (Cöthen) 1919, Nr. 2/3; Zeitschr. f. analyt. Chem., 66, 401 (1925).

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., 67, 197 (1925).

bei dessen Anwendung die Schwierigkeit vorheriger vollständiger Entwässerung zu überwinden ist, was nach den älteren Vorschriften nicht erreicht wird. Weiter war zu untersuchen, ob die von mancher Seite ohne Nachweis behauptete zersetzende Wirkung eines höheren Eisenoxydulgehaltes auf das Wasser bei hoher Temperatur tatsächlich vorhanden ist. Diese Frage konnte noch nicht abschließend beantwortet werden, weil der Vorrat an genügend reinem Stickstoff während der Versuche zu Ende ging. Jedoch läßt sich durch Abänderung der Apparatur dieser mögliche Fehler beseitigen.

Bei der direkten Bestimmung der Kohlensäure durch Absorption erwiesen sich, besonders nach längerer Nichtbenützung der komplizierten Apparatur, Blindversuche sowie Kontrolle der Genauigkeit mittels eines reinen Karbonats als notwendig. Die manchmal größeren Gewichtsschwankungen der Absorptionsröhrchen lassen sich durch ein „Kontrollröhrchen“ großenteils ausschalten, doch ist auch das noch keine ideal sichere Beseitigung dieser Fehlerquelle. In Anbetracht des gewöhnlich nur kleinen Gehaltes ist deshalb eine viel größere Einwaage (5—10 g), als gewöhnlich empfohlen wird, sehr ratsam. Ich habe deshalb auch eine Apparatur für gasvolumetrische Bestimmung sehr kleiner Gehalte zusammengestellt, welche leider durch Plafondeinsturz noch vor der gründlichen praktischen Erprobung zerstört wurde und noch nicht ersetzbar war.

Sehr viele Untersuchungen betrafen die Bestimmung der Nebenbestandteile und Spuren sowie neue zeitsparende Kombinationen derselben:

Für die Schwefelbestimmung konnte die von Hillebrand empfohlene Weglassung der üblichen Kieselsäureabscheidung bestätigt werden. Bei hohem Titangehalt ist jedoch diese Abkürzung nicht ratsam; und wenn es sich nur um sehr wenig Schwefel handelt, so ist zu dessen Bestimmung die vorherige Abscheidung der Kieselsäure wegen der auszuführenden Konzentrierung unerläßlich.

Zur Bestimmung des Phosphors wurde nach verschiedenen anderen Verfahren die Fällung als Ammoniumphosphormolybdat und anschließende Wägung als $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$ gewählt, hauptsächlich deshalb, weil — wie schon Hillebrand bemerkte, in der übrigen analytischen Literatur aber meist nicht erwähnt wird — beim Auflösen mit Ammoniak zwecks Umfällung häufig eine weiße Trübung entsteht, welche phosphorhaltig ist, sich jedoch durch Zitronensäure nicht immer auflösen läßt, so daß dann eine beträchtliche Komplikation entsteht.

Von der früher üblichen Bestimmung des Schwefels und des Phosphors in gesonderten Einwaagen wurde wegen der Zeitersparnis allmählich ganz abgegangen, da sich nach vielen Vorversuchen herausstellte, daß diese beiden Bestandteile sehr gut in einer einzigen Einwaage bestimmt werden können, überdies auch gemeinsam mit Chrom, Baryum und Zirkon. Später konnte sogar eine rasche und empfindliche Bestimmung des Vanadins (kolorimetrisch) damit verbunden werden und auch eine neue Uranbestimmung; bei letzterer lag allerdings das schwierige Problem einer exakten Trennung von Spuren Chromat und Uran vor, das erst nach längeren vergeblichen Versuchen erfolgreich gelöst werden konnte.

Ähnliche Kombinationsmöglichkeiten, außer den bereits früher von Hillebrand erprobten, gibt es noch viele andere.

Bei der kolorimetrischen Chrombestimmung konnte die Empfindlichkeit beträchtlich gesteigert werden und u. a. wurde auch der von einer Seite behauptete Einfluß des Filtrierens durch Papier auf das Resultat nachgeprüft.

Längere Zeit erfolgte die Erprobung der beiden Hauptverfahren für Baryum hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile. Dabei zeigte sich, daß beim Auflösen des in Wasser unlöslichen Rückstands der Sodaschmelze mit verdünnter warmer Schwefelsäure manchmal auffallend reichliche schwere Rückstände unlöslich bleiben, die zu einer Abänderung des weiteren Analysenganges nötigen.

Beim Zirkon war die Möglichkeit einer Vereinigung mit der Baryumbestimmung durch Sodaaufschluß bereits bekannt. Ich fand aber auch die Möglichkeit dieser vereinigten Bestimmung durch Flußsäureaufschließung. Versuche über den Sodaaufschluß zur Zirkonbestimmung ergaben wiederholt überraschende Resultate betreffs der Säurelöslichkeit der erhaltenen Zirkonverbindung, wobei sich auch die Grundlage der Methode von Washington (ebenso von Groves) als unrichtig herausstellte. Es ist dadurch wohl ein großer Teil der früheren Zirkonbestimmungen fehlerhaft. Ein Weg zur richtigen Bestimmung konnte gefunden werden und auch ein Verfahren zur Reinigung des bei kalkreichen Gesteinen leicht sehr verunreinigten Zirkonphosphats.

Zwecks Behebung der beim Sodaaufschluß entstehenden Fehlermöglichkeiten wurde Aufschließung mit Kaliumkarbonat versucht, wobei sich aber meist sehr störende Trübungen ergaben. Eingehende Untersuchungen befaßten sich mit der Fällungsempfindlichkeit des Zirkons mit Phosphat einerseits und mit der in neuerer Zeit empfohlenen Phenylarsinsäure anderseits unter den praktischen Bedingungen; dabei erwies sich die ältere Phosphatfällung als bedeutend überlegen.

Betreffs der Fluorbestimmung mittels der Titankolorimetrie wurde eine neue Ausführungsform erprobt und deren Empfindlichkeitsgrenze festgestellt sowie der Einfluß der in Gesteinen vorkommenden Borsäuremengen. Die Störung durch vorhandenes Chromat konnte beseitigt werden, doch rührt eine hinderliche Eigenfärbung der Lösung nicht immer von Chrom her. Die eingehende Untersuchung einer sehr seltenen Farbstörung führte zu der Entdeckung, daß sie von Uran verursacht wird. Auf dieser Grundlage konnte eine neue empfindliche kolorimetrische Uranbestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd ausgebildet werden. Dabei war das Verhalten von Vanadin, Cer, Molybdän und Wolfram zu Wasserstoffsuperoxyd in sodaalkalischer Lösung zu untersuchen und eine eventuelle Beeinflussung der Reaktion durch Fluor, Phosphat und Kieselsäure. Auch mußte festgestellt werden, ob beim Auslaugen des Sodaaufschlusses mit Wasser das Uran quantitativ gelöst wird und ob eine Verlustmöglichkeit infolge Reduktion von Uran durch Eisenoxydul und Ausfällung von 4-wertigem Uran durch Soda besteht, ferner ob bei der schließlichen Anreicherung kein Uranverlust eintritt. Sehr störend wirken Chromspuren. Da keine exakte Trennungsmethode für solche Spuren beider Bestandteile vorhanden war, so mußte eine solche erst gefunden werden. Ergänzend war auch die Wasserstoffsuperoxydreaktion des Molybdäns in saurer Lösung bei Gegenwart von Fluor zu prüfen.

Ferner erfolgte eine Prüfung der Empfindlichkeit der in neuerer Zeit sehr empfohlenen Fällung des Fluors mit Lanthansalz, anschließend auch

mit Scandiumsalsz. Letzteres führte zu keiner Steigerung und bei der Erprobung des Lanthans nach den Fällungsvorschriften der Literatur ergaben sich öfter auffallend reichliche Niederschläge, auch wenn kein Fluor vorhanden war. Erst nach längeren Versuchen konnte ein Verfahren gefunden werden, welches frei von diesem Fehler ist, aber keine wesentliche Verbesserung gegenüber der kolorimetrischen Bestimmung mittels Titan darstellt. Weiters wurde die Grenze der kolorimetrischen Bestimmung mit Ferrirhodanid ermittelt und der Einfluß gelöster Kieselsäure, Borsäure und großer Mengen Chlorid. Auch erfolgte eine Prüfung der Anwendbarkeit der Zirkon-Alizarin-Methode und des Einflusses gelöster Kieselsäure, Phosphorsäure und Borsäure sowie großer Mengen Natriumchlorids.

Die gewöhnlich vorhandenen bloßen Spuren von Chlor sind gewichtsanalytisch in normalen Einwaagen mit den gewöhnlich empfohlenen Verfahren nicht mehr bestimmbar. Es wurde deshalb die nephelometrische Methode angewendet, wobei entweder mit Vergleichslösungen oder mit dem Stufenphotometer gearbeitet werden kann. Der Einfluß des vorhandenen Natriumnitrats und der freien Kohlensäure ist in beiden Fällen zu berücksichtigen.

Hinsichtlich der Borsäure wurden verschiedene veröffentlichte Methoden versucht, doch konnte für Einzelbestimmung von Spuren noch nichts Befriedigendes gefunden werden.

Über die Bestimmung des Nickels wurden von mir zahlreiche Untersuchungen vorgenommen, da die alte Ammoniak- und auch Azetattrennung für bloße Spuren unbrauchbar ist. Auch das Verfahren von Mac Intosh ist bei viel Aluminium wegen der raschen Alterung und eintretenden Schwerlöslichkeit des Aluminiumhydroxyds mit größerem Nickelverlust verbunden. Es wurde deshalb später die direkte Fällung mit Dimethylglyoxim aus ammoniakalischer Lösung unter Weinsäurezusatz angewendet, nachdem auch das Verhalten von Titan, Calcium und Magnesium dabei geprüft worden war. Auch die Grenze des Nickelnachweises in Gegenwart der Gesteinshauptbestandteile und ohne dieselben wurde bestimmt, wobei eine bedeutend größere Empfindlichkeit resultierte als die Literatur angibt, nämlich 1 : 2,000.000 statt 1 : 400.000. Mit Sicherheit ist noch 0.01 mg Nickel ohne mikrochemische Hilfsmittel auffindbar, mit letzteren sogar 0.001 mg und weniger. Die Löslichkeit des Nickeldimethylglyoxims in Salzsäure und auch Essigsäure wurde gleichfalls untersucht. Wichtig war auch die Feststellung, ob bei der Kieselsäureabscheidung Nickelpuren mitgerissen werden. Die praktische Erprobung mit einem nickelfreien Gestein unter Zusatz von 0.1 mg Nickel ergab genau wieder die angewendete Menge.

Für unwägbare Nickelspuren wurde eine kolorimetrische Methode mit Dimethylglyoxim und Oxydationsmitteln benützt, wobei eine sehr hohe Empfindlichkeit (0.1 mg in 1 l) erreicht werden konnte. Da nach Literaturangaben Störungen durch Kupfer und Platin zu erwarten waren, so wurde das Verhalten kleiner Mengen dieser Bestandteile zu Dimethylglyoxim überprüft, wobei jedoch keine Störung eintrat. Nebenuntersuchungen betrafen die Fragen, ob Natriumchlorid, Ammonchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat, Natriumphosphat, Kupferspuren sowie Licht und die Zeit von Einfluß sind. Auch die Störung durch viel Eisen war zu überwinden, da dieses durch Fällung wegen Gefahr eines Nickelverlustes nicht zu beseitigen ist. Es gelang die optische Ausschaltung

und mit dem Stufenphotometer ist noch 0.001% Nickel in normaler Einwaage bestimmbar.

Wegen fehlender Literaturangaben mußte auch das genaue quantitative Verhalten von Spuren Nickel und Magnesia beim Aufschluß mit Soda und Auslaugen mit Wasser ermittelt werden.

Bei den Lithiumspuren der Gesteine versagen die alten Fällungsverfahren mit Phosphat wegen ihrer viel zu geringen Empfindlichkeit, und die neueren Extraktionsmethoden haben den schweren Nachteil, daß die für die Löslichkeit der anderen Alkalichloride anzubringenden Korrekturzahlen etwas schwanken und oft ein Vielfaches des vorhandenen Lithiums betragen, wodurch es häufig zweifelhaft bleibt, ob Lithium überhaupt vorhanden ist oder nicht. Es wurde deshalb die auch bei Mineralwässern gut anwendbare, bedeutend empfindlichere, neue ammoniakalische Phosphatfällung von Noyes benützt, die ich überdies noch 50fach weiter verfeinern konnte. Auch die neue Lithiumreaktion mit Ferriperjodat wurde auf ihre Anwendbarkeit geprüft, doch ergab dabei der starke Einfluß von Natrium noch Schwierigkeiten.

Die vielen, unbewußt falschen Bestimmungen des Berylliums und der Schwindel, welcher einige Zeit mit angeblich stark berylliumhaltigen Gesteinen getrieben wurde, in Verbindung mit den vielen Mängeln und Fehlern darüber erschienener Veröffentlichungen und Gutachten, erforderten in Anbetracht der praktischen Bedeutung zahlreiche Untersuchungen über den sicheren, qualitativen Nachweis des Berylliums und seine genaue quantitative Bestimmung. Das ist hier um so schwieriger, da es sich meist nur um sehr wenig Beryllium neben großem Aluminiumgehalt handelt. Dabei war besonders auch auf die Einflüsse sämtlicher in Betracht kommender Nebenbestandteile Rücksicht zu nehmen, welche meist nicht beachtet wurden. Die oft empfohlene Chinalizarinreaktion hat sich in Übereinstimmung mit einigen neueren Angaben nicht besonders bewährt; vermutlich ist dabei die subjektiv verschiedene Empfindlichkeit des Analytikers für diesen Farbenumschlag ausschlaggebend. Die Trennung mit o-Oxychinolin wird durch Phosphorsäure gestört und führt dadurch zu Fehlern, an welchen fast sämtliche veröffentlichte Methoden leiden. Im Zusammenhang damit wurde auch das damals noch unbekannte Verhalten des Chroms zu o-Oxychinolin untersucht. Die mikrochemische Identifizierung mit Kaliumoxalat ist unverläßlich. Der neu empfohlene Berylliumnachweis neben Aluminium mit Ammoniummolybdat sieht sehr verlockend aus, ist aber nach meinen Untersuchungen prinzipiell falsch und unbrauchbar. Durch Fluor wird auch die Berylliumfällung mit Ammoniak gehindert. Die Berylliumfällung als Phosphat aus ammoniakalischer Lösung wird durch Weinsäure nicht gestört. Quantitativ wurde die Löslichkeit kleiner Mengen Berylliumoxyds in der Sodaschmelze untersucht. Identifizierung von Berylliumspuren durch Vereinfachung der von Benedetti-Pichler empfohlenen Mikrosublimierung des basischen Azetats ist gut gelungen. Nachdem anscheinend die wichtigsten Fragen geklärt waren, wurden praktische Berylliumbestimmungen in Gesteinen mit bestimmten, sehr kleinen zugesetzten Mengen Beryllium ausgeführt, wobei sich aber durch verschiedene Schwierigkeiten zeigte, daß hier noch eine ganze Reihe von Vorarbeiten auszuführen ist, wenn die sicherheitshalber erforderlichen großen Komplikationen vermieden werden sollen. Dazu gehört besonders

auch die vergleichende Erprobung sämtlicher Modifikationen der Oxidationstrennung vom Aluminium mit je 0.1 mg Berylliumoxyd.

Zur Bestimmung kleiner Wolframgehalte in silikatischem Material waren wegen der zahlreichen Schwierigkeiten gleichfalls viele Voruntersuchungen auszuführen über verschiedenste veröffentlichte Verfahren, aber unter Berücksichtigung aller hier möglichen Nebenbestandteile und mit dem Ziel, die Empfindlichkeit möglichst zu steigern. Die erste auf Grund dieser Untersuchungen ausgebildete Methode ermöglichte den Nachweis und die Bestimmung bis zu 1 mg, respektive 0.1% Wolfram. So konnte in einigen Proben, welche von anderen, sehr renommierten amtlichen Laboratorien als frei von Wolfram erklärt worden waren, Wolfram mit absoluter Sicherheit aufgefunden werden. Vor allem wurde die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Fällung mit Mercuronitrat überprüft, wobei ganz überraschend ein Kardinalfehler der bezüglichen Vorschriften (auch der berühmten Bullheimerschen) entdeckt wurde, nämlich daß die vorhandenen Ammonsalze die Fällung stören; daraus ergab sich auch die Möglichkeit der Behebung dieses Fehlers.

Auch wurde die Empfindlichkeit der Wolframfällung mit Cinchonin sowie mit Tannin-Cinchonin geprüft, welche für Spuren nicht befriedigte. Bei Untersuchung der kolorimetrischen Bestimmung mit Hydrochinon-Schwefelsäure gelang die Ausschaltung des störenden Molybdäns gut, die Beseitigung des Vanadineinflusses ist aber noch nicht gesichert und bei photometrischer Bestimmung jedenfalls eine Kompensationslösung erforderlich. Die kolorimetrische Bestimmung mit Blei und Salzsäure ist wegen der Nebenbestandteile nicht brauchbar. Versuche über eine kolorimetrische Bestimmung als Vanadin-Phosphor-Wolframsäure führten auch nicht zum Ziel. Eine Nachprüfung der sehr empfohlenen Wolframreaktion als Lithiumbronze ergab die vollkommene Unbrauchbarkeit, weil diese Reaktion nicht eindeutig ist, sondern auch mit anderen Nebenbestandteilen eintritt. Andere Versuche betrafen die Mikroabscheidung der Wolframsäure durch Säure und die Möglichkeit einer Trennung von Vanadin und Molybdän auf diese Art. Auch die Zinnchlorürreaktion wurde qualitativ und quantitativ im Mikromaßstab geprüft, besonders auch mit Rücksicht auf die Trennungen von Molybdän und Vanadium. Schließlich konnte unter Aufstellung der Eichkurven ein Analysengang zur kolorimetrischen Bestimmung von Wolframspuren in Silikatgesteinen ausgebildet werden, der bei der Kontrolle mit 1 mg Wolframsäure genau dieselbe Menge ergab; dabei wurden alle während der Analyse anfallenden Lösungen und Rückstände auf Wolfram untersucht.

Verschiedene Versuche wurden von mir ausgeführt, um die Grundlage für eine erste Methode zur Bestimmung höherer Manganoxyde neben Manganoxydul, Eisenoxyd und Eisenoxydul zu ermöglichen. Eine allgemeine Lösung dieses Problems für den kompliziertesten Fall konnte mit den bisherigen Mitteln nicht aufgefunden werden (da sich auch mathematische unlösbare Schwierigkeiten herausstellten), wohl aber ist in einfacheren speziellen Fällen von Mineralien die Bestimmung möglich.

Für Kupfer wurde ein kombiniertes Verfahren ausgebildet, das sowohl die kolorimetrische Bestimmung größerer Gehalte als auch sehr kleiner Spuren zuläßt.

Die Ermittlung seltener Erden stößt manchmal auf große Schwierigkeiten und Komplikationen, welche nach den anscheinend einfachen bisheri-

gen Arbeitsvorschriften nicht zu erwarten wären. Eine auch nur gedrängte Darstellung derselben sowie der Bestimmung anderer Spuren, wie Arsen, Blei, Zink usw., würde hier zu weit führen.

Als Beispiel, wie weit die Untersuchung eines Silikatgesteins ausgedehnt werden kann, sei hier die Analyse eines Cordierit führenden Ganggesteins von Hoheneich (Fabrik Backhausen) bei Gmünd (N. Ö., Waldviertel) wiedergegeben, die wohl die ausführlichste aller Silikatgesteinsanalysen ist. Sie hatte ursprünglich normalen Umfang und wurde nach Wiederholungsbestimmungen durch die Suche nach einem in ungewöhnlicher Menge vermuteten Nebenbestandteil allmählich immer mehr erweitert:

Kieselsäure	SiO ₂	61.54%
Titansäure	TiO ₂	0.79%
Aluminiumoxyd	Al ₂ O ₃	18.68%
Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃	0.40%
Eisenoxydul	FeO	5.67%
Manganoxydul	MnO	0.09%
Calciumoxyd	CaO	0.71%
Magnesiumoxyd	MgO	2.90%
Kaliumoxyd	K ₂ O	4.07%
Natriumoxyd	Na ₂ O	2.01%
Wasser bis 110° C	H ₂ O bis 110° C	0.70%
Wasser über 110° C	H ₂ O über 110° C	1.36%
Kohlensäure	CO ₂	0.11%
Phosphorsäure	P ₂ O ₅	0.10%
Gesamtschwefel	S	0.35%
Chromoxyd	Cr ₂ O ₃	0.02%
Strontiumoxyd	SrO	0.01%
Baryumoxyd	BaO	0.09%
Zirkondioxyd	ZrO ₂	0.04%
Nickeloxydul	NiO	unter 0.01%
Kupferoxyd	CuO	0.004%
Zinkoxyd	ZnO	0.01%
Berylliumoxyd	BeO	unter 0.01%
Lithiumoxyd	Li ₂ O	0.04%
Seltene Erden	(Ce, Y) ₂ O ₃	unter 0.01%
Vanadinoxyd	V ₂ O ₅	0.016%
Molybdänsäure	MoO ₃	0.0006%
Wolframsäure	WO ₃	unter 0.1%
Uran	U	unter 0.02%
Fluor	F	0.02%
Chlor	Cl	0.04%
Borsäure	B ₂ O ₃	unter 0.02%
Kohlenstoff	C	0.08%
Silber	Ag	unter 0.0001%
Gold	Au	unter 0.00003%

		99.85%
minus O für F und Cl		0.02%

99.83%

Überdies könnte auch noch z. B. Blei, Arsen usw. bestimmt werden.

Mineralwässer

Bei der Analyse der Mineralwässer ist nicht nur auf richtige Probenahme an Ort und Stelle durch den Analytiker selbst größter Wert zu legen, sondern auch die Untersuchung auf manche Bestandteile an der Quelle von höchster Bedeutung. Es wird das nicht nur von Medizinern, Bäderverwaltungen, Geologen und anderen Interessenten viel zu wenig beachtet, sondern teilweise sogar auch von der analytischen Spezialliteratur. Probenahmen durch Amtsärzte, Geologen usw. sind deshalb prinzipiell ungenügend, auch wenn sie richtig durchgeführt wurden, weil manche Bestandteile, auch bei noch so schnellem Transport ins Laboratorium, durch Entweichen oder Oxydation großenteils verlorengehen (freie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff) oder sonstige Veränderungen erleiden. So können allerschwerste Fehler entstehen dadurch, daß von einem wichtigen Bestandteil beim Einlangen im Laboratorium nur mehr ein Bruchteil oder gar nichts vorhanden ist, oder bei unrichtiger Probenahme ein Mehrfaches des wirklichen Gehaltes gefunden wird. So ergab z. B. einmal ein von einem Geologen entnommenes Moorwasser einen derartig hohen Eisengehalt, daß es eine europäische Rarität gewesen wäre. Die Kontrolle an Ort und Stelle führte zu einem bedeutend kleineren Gehalt und ließ auch die Ursache der fehlerhaften Probenahme erkennen. Es zeigen sich eben gar nicht selten bei der Probenahme unerwartete Schwierigkeiten, deren Folgen nur vom Analytiker beurteilt und deren Behebung auch nur von ihm ausgeführt werden kann. Hieher gehören z. B. notwendige Abänderungen der Apparatur je nach der Art des Austritts oder der Fassung der Quelle; ferner Trübungen, welche das Wasser entweder ursprünglich aufweist oder durch rapide Zersetzung erleidet. Nach dem Einlangen im Laboratorium ist deren Ursache meist nicht mehr feststellbar, die Auswirkung auf das Analysenresultat aber groß. Manchmal zeigt ein Wasser in einem Quellschacht nahe der Oberfläche eine stark veränderte Zusammensetzung gegenüber der Tiefe u. ä. Infolge der überragenden Wichtigkeit dieser Umstände wurde der Probenahme und dem Ausbau der dabei vorzunehmenden Untersuchungen große Sorgfalt gewidmet.

Aber auch bei der die Hauptarbeit bildenden Untersuchung im Laboratorium war viel in bezug auf Nachprüfung und Verbesserung der Analysemethoden zu tun. Auch die Reihenfolge der auszuführenden Bestimmungen ist hier wegen der Zersetzlichkeit häufig nicht gleichgültig und bei mehreren Bestandteilen können durch entsprechende Vorkehrungen trotz eintretender Zersetzung richtige Resultate gesichert werden.

Meine Bearbeitung und Beurteilung sämtlicher Analysen für die erste Auflage des österreichischen Bäderbuches wie auch meine Mitarbeit in der Normenkommission für Wasseranalyse ließ eine unglaublich große Zahl schwerster Fehler (in den Methoden oder der Ausführung) auch seitens berühmter Mineralwasseranalytiker erkennen. Eine kleine Auswahl davon ist in meiner Veröffentlichung „Chemische Analyse und Beurteilung von Mineralwässern“¹⁾ enthalten. Diese Schrift, welche auch vom österreichischen Heilbäder- und Kurortverband herausgegeben wurde, sei besonders auch allen Interessenten empfohlen, welche keine Chemiker sind

¹⁾ Internationale Mineralquellen-Zeitung 1935/36.

und doch Klarheit wünschen über die Unterschiede der verschiedenen Arten der Analysendarstellung, einschließlich der Ionenform.

In der Trinkwasseranalyse kann Fehlern durch entsprechende Normung großenteils abgeholfen werden, aber bei den Mineralwässern ist dieser Weg wohl zeitweise versucht worden, jedoch hauptsächlich infolge ihrer großen Verschiedenartigkeit nicht gangbar. Die Gründe wurden gelegentlich einer erhaltenen Einladung um Stellungnahme dazu in meinen Arbeiten über die Normung von Mineralwasseranalysen¹⁾ näher dargelegt. Einzig die Ausführung durch einen erfahrenen Mineralwasseranalytiker gibt eine Gewähr für Richtigkeit.

Zur Probenahme aus verschiedenen Tiefen wurde eine einfache und doch verlässliche Apparatur konstruiert, die sich gut bewährte.

Bei der an der Quelle auszuführenden Vorbereitung der Bestimmung der Gesamtkohlensäure gelang eine Verbesserung des „Füllstopfels“ zur vollständigen Verhinderung von Kohlensäureverlust. Im Falle sehr starker Sauerlinge ist das übliche Calciumhydroxyd wegen zu langsamer Absorption der freien Kohlensäure nicht genügend, um einen Verlust zu vermeiden, und deshalb durch ein rascher wirksames Reagens zu ersetzen oder ergänzen. Andererseits muß bei kleinem Gehalt an freier Kohlensäure diese unbedingt direkt an der Quelle bestimmt werden, weil bei der gewöhnlichen Ermittlung als Differenz aus Gesamtkohlensäure und Hydrokarbonat zu große Fehler entstehen können, worüber ich mehrere Untersuchungen ausführte. Bei normalem Kohlensäuregehalt ist die Übereinstimmung von Wiederholungen gewöhnlich ausgezeichnet, vorausgesetzt, daß die Apparatur vorher erprobt wird und der Kohlensäuregehalt des Calciumhydroxyds berücksichtigt wird. Die gründliche Erprobung der Apparatur nach längerer Nichtbenützung ist unbedingt notwendig, weil sonst hartnäckige Differenzen auftreten können. Zur möglichststen Verringerung eines Karbonatgehaltes des Calciumhydroxyds wurden Verbesserungen vorgenommen und auch Feststellungen darüber, wieviel Kohlensäure beim Stehen im verschlossenen Kolben über Nacht aus der Luft angezogen wird, wenn der Kolben nicht vor der Atmosphäre geschützt wird. Manchmal enthält das Wasser schon eine karbonatische Trübung, die zur Verhütung eines Verlustes an freier Kohlensäure nicht abfiltriert werden kann, dadurch aber die Gesamtkohlensäurebestimmung des klaren Wassers fälscht; auch diesbezüglich ist Abhilfe möglich.

Die bei Mineralwässern allgemein übliche Berechnung des Hydrokarbonats aus der Differenz der beiden *mg*-Äquivalentsummen (der basischen Bestandteile einerseits und der Säureradikale andererseits) ist besonders bei kleinem Gehalt an Hydrokarbonat ganz unverlässlich und deshalb abzulehnen; sie kann zu schweren Fehlern führen, die unvergleichlich größer sind als die Mängel der direkten Hydrokarbonattitration, bei welcher übrigens die Möglichkeit teilweiser experimenteller Korrektur besteht.

Allerdings ergeben bei direkter Hydrokarbonatbestimmung die beiden Summen der *mg*-Äquivalente nicht ganz genau übereinstimmende Zahlen wie bei der bisherigen Art. Das ist aber nur für den Laien ein anscheinender Fehler, denn in Wirklichkeit ist die exakte Übereinstimmung dieser Summen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Therapie, Bäder- u. Klima-Heilkunde, 1948; Zeitschr. f. Lebensmittel-Untersuchung u. -Forschung 1948.

ein evidenten Fehler, weil doch fast nie sämtliche Bestandteile bestimmt werden. Sich an der geringen Abweichung zu stoßen, wäre ebenso unvernünftig, wie wenn man bei einer „Vollanalyse“ eines Erzes oder Gesteines verlangen würde, daß die Summe genau 100·00% beträgt.

Bei bloßen Kontrollanalysen, die sich nur auf Hauptbestandteile erstrecken, ist, wenn die Kohlensäure zu diesen gehört, eine Ermittlung von Hydrokarbonat oder freier Kohlensäure durch Berechnung aus Differenz überhaupt zu fehlerhaft und daher direkte Bestimmung unvermeidlich.

Hinsichtlich der üblichen Ermittlung der freien Kohlensäure als Differenz aus der direkt bestimmten Gesamtkohlensäure und dem wie oben aus einer Differenz berechneten Hydrokarbonat gilt dieses prinzipielle Bedenken noch weit mehr (gar bei kleinem Gehalt), da hierbei eine Berechnung aus zwei Differenzen erfolgt. Wird die Gesamtkohlensäure direkt bestimmt und auch einer der beiden Anteile, der zweite aber berechnet oder werden gar beide Anteile berechnet, wie es gewöhnlich geschieht, so mag das bei einem starken Säuerling noch annehmbar sein, ist aber bei kleinem Gehalt an freier Kohlensäure ganz unstatthaft, weil allerschwerste Fehler und Unstimmigkeiten die Folge sein können. Wie Versuche zeigten, kann das Ergebnis so falsch sein, daß Zweifel entstehen, ob überhaupt freie Kohlensäure vorhanden ist; ja, es kann etwas freie Kohlensäure auf diese Art gefunden werden, ohne vorhanden zu sein, oder umgekehrt keine freie Kohlensäure sich ergeben, obwohl sie vorhanden ist. Eine Differenz kann sogar negativ sein und dann zu irrthümlichen Schlußfolgerungen über einen Gehalt an gelöstem normalem Karbonat führen. In einem Fall wurden sämtliche Möglichkeiten der verschiedenen Ermittlung von Gesamtkohlensäure, Hydrokarbonat und freier Kohlensäure benützt, wobei sich nicht nur große Unterschiede ergaben, sondern teilweise auch Resultate, welche offensichtlich prinzipiell falsch waren. Es ist deshalb die Gesamtkohlensäure, das Hydrokarbonat und auch die freie Kohlensäure womöglich direkt zu bestimmen, wodurch auch eine gegenseitige Kontrolle erreicht wird.

Um den Endpunkt bei der Titration der freien Kohlensäure schärfer festzustellen, wurden verschiedene Mischindikatoren versucht, aber ohne auffallende Verbesserung; möglichste Vergrößerung der Schichthöhe ist vorläufig eine Abhilfe.

Für die Bestimmung des Wasserstoffexponenten p_H an der Quelle wurde ein praktisches titrimetrisch-kolorimetrisches Verfahren mit nur zwei Pufferlösungen angewendet, das keine Herstellung mehrerer Vergleichslösungen erfordert. Für Untersuchungen an Ort und Stelle in der kalten Jahreszeit mußte festgestellt werden, ob Temperaturen um 0° C die kolorimetrische p_H -Bestimmung merklich beeinflussen.

Sehr zu warnen ist bei Mineralwässern vor der Anwendung der für die Wasseranalyse veröffentlichten Formeln, Tabellen oder Nomogramme, um aus dem Verhältnis von Hydrokarbonat zu freier Kohlensäure (respektive eines dieser beiden Bestandteile und der Gesamtkohlensäure) den Wasserstoffexponenten ohne direkte Bestimmung einfach zu entnehmen, da hierbei gleichfalls große Fehler entstehen können.

Bei Schwefelwässern ist nicht nur die Bestimmung des Gesamtschwefelwasserstoffs an der Quelle notwendig, sondern auch eine entsprechende Vorbereitung für die richtige Bestimmung des Sulfats und Thio-

sulfats. Ferner sind auch bei einigen anderen Bestimmungen mit Rücksicht auf Schwefelwasserstoff und Thiosulfat Abänderungen erforderlich, welche bisher in der Spezialliteratur nicht vorgesehen waren. So ist z. B. bei der Bestimmung des Wasserstoffexponenten ein eventueller Einfluß auf die verwendeten Indikatoren vorher zu untersuchen. Falls zum Konzentrieren oder Abdampfen eine Platinschale verwendet wird, so können bei manchen Bestimmungen Störungen eintreten oder nicht vorhandene Bestandteile vorgetauscht werden, was entsprechende Abhilfe erfordert. Auch die übliche Sulfatbestimmung wird durch Thiosulfat fehlerhaft beeinflusst. Im Falle sehr kleiner Mengen von Thiosulfat versagt die normale Methode zu dessen Bestimmung und wurde verbessert. Dabei wurde auch die Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen auf Thiosulfat und andere in Betracht kommende Schwefelverbindungen untersucht.

Bei der Nitritbestimmung mit *m*-Phenylendiamin konnte durch den Einfluß des Schwefelwasserstoffs eine sehr starke Störung entdeckt werden, aber auch eine Abhilfe. Schwere Fehler ergeben sich auch bei der Nitratbestimmung mit Brucinschwefelsäure in Schwefelwässern, sowie bei der kolorimetrischen Ammoniakbestimmung, was gleichfalls Abänderungen notwendig macht. Destillationsverfahren zur Schwefelwasserstoffbestimmung sind bei schwächeren Schwefelwässern ganz unbrauchbar. Für die jodometrische Bestimmung an der Quelle wurde der Fällstoppel so abgeändert, daß automatisch nicht mehr als die gewünschte Wassermenge einfließen kann. Die Grenze der Bestimmbarkeit durch Jodometrie wurde festgestellt und zu 0.01 mg Schwefelwasserstoff in 1 l gefunden. Auch die Empfindlichkeitsgrenze mit Bleiazetat sowie mit der Methylenblaureaktion wurde ermittelt und es ließ sich eine weitere Verfeinerung bis zu zirka 0.002 mg H₂S in 1 l erreichen. Zur Prüfung auf Kohlenoxysulfid an Ort und Stelle wurde eine transportable Apparatur zusammengestellt.

Die Formeln zur Berechnung des gebundenen und des freien Schwefelwasserstoffs sind nicht verläßlich, weil, wie oben ausgeführt, schon die durch Rechnung ermittelten Gehalte an Hydrokarbonat und freier Kohlensäure unverläßlich sind und deren Fehler in die noch komplizierteren Berechnungen der Schwefelwasserstoffanteile eingehen. Die Lösung des Problems einer direkten Bestimmung des freien oder des gebundenen Schwefelwasserstoffs wird dadurch noch wichtiger als früher.

Manchmal muß außer der Bestimmung des Gesamteisens auch eine der beiden Oxydationsstufen des Eisens an der Quelle direkt ermittelt werden; dabei ist es ratsam, möglichst die in kleinerer Menge vorhandene direkt zu bestimmen und die andere eventuell aus der Differenz.¹⁾ Die bei Eisenquellen übliche Titration des Ferroeisens versagt aber auch, wenn davon nur sehr wenig vorhanden ist und es ist dann die kolorimetrische Ferribestimmung vorzuziehen. Die Widersprüche der Literatur über das Verhalten von salpetriger Säure zu Rhodanid veranlaßten eine Nachprüfung, welche ergab, daß Nitrit tatsächlich mit Rhodanid reagiert, u. zw. sehr empfindlich, so daß grobe Fehler bezüglich des Ferrieisens entstehen können, wenn Nitrit nicht sicher ausgeschaltet wird.

¹⁾ Titration von Ferro-Eisen mit Permanganat kann bei vorhandenen organischen Substanzen starke Fehler ergeben, welche manchmal durch Titrieren mit Dichromat beseitigt oder verringert werden können. Gelingt das nicht, so ist das Ferri-Eisen zu bestimmen.

Bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels Pyknometer mit eingeschliffenem Glasstoppel können leicht Fehler entstehen durch Verdunstung oder Wasseraustritt an der Schliffstelle. Es ist deshalb manchmal ein enghalsiger Meßkolben mit Marke und eingeschliffenem Stopfen vorzuziehen.

Der Ammongehalt kann bei Bestimmung mit Nessler-Reagens falsch ausfallen, wenn das verwendete Seignettesalz nicht geprüft wird, da es manchmal ammonhältig ist. Wenn bei der weit verbreiteten Bestimmung durch kolorimetrische Titration die Ammonchloridstandardlösung erst nach dem Zusatz des Nessler-Reagens zugegeben wird, so können vielfach zu hohe Resultate entstehen. Es ist deshalb diese bequeme Ausführungsart, obwohl sie auch in der modernen Literatur noch empfohlen wird, unbedingt zu vermeiden und in Übereinstimmung mit schon alten Angaben, der Vergleich mit einer Reihe von Lösungen durchzuführen, welchen das Nessler-Reagens erst nach dem Ammoniumchlorid zugesetzt wurde. Bei sehr harten Wässern genügt das Seignettesalz überhaupt nicht, um die Erdalkalien gelöst zu halten und sind diese deshalb vorher abzuscheiden. In manchen Fällen wurden in Spezialinstituten für Wasseruntersuchung ganz ungeheuerlich hohe Werte für das Ammonium erhalten, welche nicht auf die naheliegenden Fehlerquellen zurückzuführen waren, sondern auf nicht beachteten kleinen Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Nitrit läßt sich durch die Kaliumjodidmethode wegen verschiedener Fehlerquellen nicht verläßlich bestimmen. Für sehr kleine Spuren ist die Diazotierung mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure erprobt worden; ihre Empfindlichkeit reicht bis zu 0.0002 mg NO_2 in 1 l.

Auf die Störung mancher Nitrit- und Nitratbestimmungsmethode durch Schwefelwasserstoff wurde schon hingewiesen.

Die Bestimmung der Oxydierbarkeit ist bei sulfid- oder ferroeisenhaltigen Wässern entsprechend abzuändern.

Bei größeren Mengen von Sulfat, zu deren Bestimmung nicht konzentriert werden muß, ist die gewöhnlich vorgeschriebene Abscheidung der Kieselsäure ganz überflüssig, wie durch wiederholte Kontrolle bestätigt wurde. Hingegen wurde bestätigt, daß bei starken Solen mit einem größeren Gehalt an Calcium, dieses vor der Ausfällung des Sulfats unbedingt zu entfernen ist, weil sonst kleine Sulfatgehalte sich der Auffindung ganz entziehen; es ist das die Hauptursache, weshalb in veröffentlichten Analysen von Solquellen oft gar kein Sulfat angegeben ist.

Bei der gewichtsanalytischen Chlorbestimmung wurde durch eine passende Vorrichtung das Tageslicht abgehalten und bei Schwefelwässern stets die notwendige Abänderung vorgenommen.

Der Kieselsäuregehalt wird bei Wässern mit höherem Gehalt an Sulfat und Calcium durch die gewöhnlich vorgeschriebene Ausführung leicht viel zu hoch gefunden und in der Folge das Calcium und Sulfat zu niedrig, weil das ausgeschiedene Calciumsulfat bedeutend mehr Salzsäure und Wasser erfordert, um vollständig gelöst zu werden. Wird die Kieselsäure durch Fluorierung korrigiert, so lassen sich auch die anderen Fehler beseitigen, vorausgesetzt, daß sie rechtzeitig erkannt werden.

Aluminium ist in Mineralwässern häufig übersehen worden, weil die Ammoniakfällung desselben — wenn nur sehr wenig Eisen und Aluminium vorhanden ist — meist viel längere Zeit benötigt als in den Vorschriften

angegeben wird. Die Ermittlung desselben aus der Differenz zwischen Summe der Sesquioxyde und Gesamteisenoxyd ist aus verschiedenen Gründen nicht genau, weshalb einige Verfahren zur direkten Bestimmung geprüft wurden.

Hinsichtlich der Trennung des Calciums vom Magnesium sei auf die bezüglichen Angaben in den Abschnitten über Karbonat- und Silikatgesteine hingewiesen. Ebenso auch betreffs der Trennung des Strontiums vom Calcium mittels der Äther-Alkohol-Methode, welche bei nur einmaliger Durchführung schwerste Fehler in Form viel zu hohen Strontiumgehaltes ergeben kann, weshalb mehrere Verbesserungen angebracht wurden. Auch eine direkte Löslichkeitsbestimmung des Strontiumnitrats in Ätheralkohol wurde ausgeführt. Die Salpetersäuremethode ist hier gleichfalls sehr heikel. Trennungsversuche mit Chromat, Gipswasser, $n/50$ Schwefelsäure sowie mit rhodizonsaurem Natrium waren nicht befriedigend, bei letzterem deshalb, weil das Calcium überraschenderweise die betreffende Strontiumfällung behindert. Ferner wurde die Löslichkeit des Calciumsulfats in schwach schwefelsäurehaltigem Wasser + 50% Alkohol bestimmt.

Besonders zu beachten ist, daß bei magnesiumreichen Wässern (Bitterwässer und manche erdalkalische Quellen) infolge der erhöhten Löslichkeit des Strontiumoxalats auch eine stärkere Verteilung des Strontiums auf den Calciumoxalat- und Magnesiumammoniumphosphat-Niederschlag eintritt und sich bei Nichtberücksichtigung dieser Umstände die Fehler auf Calcium, Strontium und Magnesium erstrecken.

Zum Unterschied von den Silikatgesteinen ist stets darauf Bedacht zu nehmen, daß in diesen normalerweise das Baryum stark überwiegend gegenüber dem Strontium vorhanden ist, während in Mineralwässern infolge des gewöhnlich viel höheren Sulfatgehaltes umgekehrt wesentlich mehr Strontium als Baryum vorliegt.

Bei Wässern, welche sehr reich an Natrium und arm an Magnesium sind (Solen), kann beim Konzentrieren nach der Calciumabscheidung und vor der Magnesiumbestimmung unerwartet ein Niederschlag entstehen, der sich als Natriumoxalat herausstellte.

Bei der genauen Bestimmung der Alkalien ist auch hier die Reinigung häufig weiter fortzusetzen, als die üblichen Arbeitsvorschriften angeben. Infolge des starken Überwiegens von Natrium ist der Kaliumniederschlag manchmal mit Natrium verunreinigt und eventuell durch Umwandlung zu reinigen; besonders bei starken Solen können sich da Schwierigkeiten ergeben.

Auf der Suche nach einer Methode zur raschen Schätzung des Alkali-gehaltes wurde auch das Verfahren von L. W. Winkler geprüft, wobei sich jedoch noch 7 mg Magnesiumchlorid bei den Alkalien befanden.

Für das Lithium wurde anstatt der früheren Extraktionsmethoden, welche für Spuren ganz ungeeignet sind (siehe Silikatgesteine), eine wesentliche Verbesserung und Verfeinerung durchgeführt, unter Anwendung des Fällungsverfahrens von Noyes als Phosphat, dessen große Empfindlichkeit noch weiter gesteigert werden konnte auf 1:200.000, während die alte Phosphatfällung nur bis 1:4000 reichte. So wird noch 0.1 mg Lithium und weniger bestimmbar, besonders wenn das als Lithiumphosphat gefällte Phosphat weiter vervielfacht wird durch Fällung mit Molybdat.

Die sehr gebräuchliche Jodbestimmung nach L. W. Winkler hat bei stark kochsalzhaltigen Wässern den wenig bekannten großen Nachteil der äußerst schwierigen Austreibung der letzten Reste des freien Chlors, welche schwere Fehler durch zu hohe Resultate bewirken können. Dadurch wird sie in diesen Fällen praktisch unbrauchbar, so daß ein geeigneteres Verfahren gewählt werden muß. Arge Jodverluste ergeben sich andererseits, wenn der Veraschung des Abdampfrückstands bei möglichst niedriger Temperatur nicht die größte Sorgfalt gewidmet wird.

Bezüglich des Broms wurde gefunden, daß die Chromsäuremethode von Hibbard manchmal versagt, weshalb die Methode Salzetfurth erprobt wurde. Sie ist aber, obwohl eine Verfeinerung gelang, wenig empfindlich und es wurde deshalb auch das Verfahren von v. Weszelszky-Szábo versucht, welches sich sehr gut bewährte.

Bei der kolorimetrischen Manganbestimmung ist die Störung durch eventuell vorhandene reduzierende oder auch färbende organische Substanz auszuschalten.

Zur Fluorbestimmung konnte die kolorimetrische Titanmethode durch eine Abänderung (Zusatz von Fluorid-Standardlösung zur Vergleichslösung) verbessert werden.

Den Fehlern der gravimetrischen Trennungen und den Unsicherheiten der Destillation bei der Bestimmung der Borsäure wurde ausgewichen durch Differentialtitration unter Mannitzusatz, wobei jedoch der Einfluß von Kieselsäure und Phosphat untersucht wurde.

Hinsichtlich der Kupferbestimmung erfolgte die Ermittlung der Empfindlichkeit der Ammoniakreaktion, ferner eine Untersuchung, ob wenig Zink die Kupferkolorimetrie mit Kaliumferrozyanid beeinflußt.

Bei stärker sulfat- und auch calciumhaltigen Quellen („sulfatischen“) erwiesen sich zur Vermeidung von Fehlern Abänderungen bei den Bestimmungen der Kieselsäure, des Sulfats, Calciums und der Alkalien als notwendig.

Für die Berechnung und Zusammenstellung der Analysenresultate wurde schon vor langer Zeit die Angabe von Oxyden oder Salzen aufgegeben und die von v. Than vorgeschlagene Form gewählt, unter Angabe von vier Dezimalstellen in der Grammkolonne. Die auch von einigen sehr berühmten Laboratorien durchgeführte Berechnung bis auf 5, 6 und noch mehr Dezimalstellen (auch bei den Hauptbestandteilen!) wurde vermieden, weil sie ein arger Fehler ist, der nur die Vortäuschung einer ganz außergewöhnlichen Genauigkeit bezweckt.

Schon seit langem beschäftigte ich mich auch mit der Frage einer ganz kurzen übersichtlichen Darstellung von Mineralwasseranalysen, unter Berücksichtigung der Vor- und Nachteile der in neuerer Zeit gemachten Vorschläge. Mit Angabe der Gesamtsumme in *g* und der *mg*-Äquivalente der Hauptbestandteile sowie bei Säuerlingen der freien Kohlensäure in *g* ist im wesentlichen wohl eine brauchbare Formel gefunden; doch bleiben dann noch mehrere Möglichkeiten ziemlich gleichberechtigt zur Wahl (u. a. auch zur Angabe balneologisch wichtiger Nebenbestandteile und der Reihenfolge), deren Erörterung hier zu weit führen würde.

Der Entwurf zum neuen Heilquellen- und Kurortegesetz wurde von mir durchgesehen, und Vorschläge zu einer neuen Nomenklatur der Mineralwässer waren zu beurteilen.

Kohlen

Bezüglich des Wassergehaltes wurden verschiedene Untersuchungen ausgeführt: Über den Unterschied im Gehalt, wenn die Kohle sofort gepulvert wird oder zuerst an der Luft getrocknet und erst dann gepulvert wird, unter Berücksichtigung des Wasserverlustes während der Lufttrocknung. Zur Ergänzung wurde die Veränderung des Wassergehaltes lufttrockener Kohle beim Feinreiben untersucht sowie die Auswirkung der Aufbewahrung des Pulvers in Pulvergläsern auf den Wassergehalt. Auch die Unterschiede der Wasserbestimmung im Tiegel und im Schiffchen wurden unter Mitarbeit von K. Fabich ermittelt.

Die erreichbare Übereinstimmung bei Wiederholungsbestimmungen der Asche, des Wasserstoffs und Kohlenstoffs wurde gleichfalls untersucht.

Bei der Koksbestimmung nach sämtlichen bekannten Hauptverfahren konnte eine Verlustquelle entdeckt werden, welche bei manchen Braunkohlen, die zum Versprühen neigen, zu großen Fehlern führt, durch passende Abänderung aber vermeidbar ist.

Kontrollprüfungen bestätigten, daß bei sehr schwefelreichen Kohlen die Schwefelbestimmung nach der Methode Eschka zu niedrig ausfällt. Eine Verbesserung ist auf verschiedene Art, u. a. durch Sinteroxydation mit Kaliumpermanganat möglich.

Hinsichtlich der Kohlenstoffbestimmung in karbonathaltigen Kohlen wurde durch das Entweichen von Karbonatkohlensäure eine Fehlerquelle entdeckt, welche schwere Folgen haben kann; es gelang aber auch deren vollständige Beseitigung.

Manche Kohlen und besonders Kohlenschiefer enthalten größere Mengen von chemisch gebundenem Wasser, wodurch unvermeidlich kolossale Fehler im Wasserstoffgehalt entstehen können, deren Ausschaltung bisher ein ungelöstes Problem ist.

Auch über die Stickstoffbestimmung wurden methodische Untersuchungen ausgeführt.

Außer öfteren Blindversuchen gelangten zur Kontrolle auch Elementaranalysen mit reinen organischen Substanzen zur Durchführung, welche ähnliche Zusammensetzung haben wie die Kohlen.

Gelegentlich der Mitarbeit im Normenausschuß für Kohlenanalyse wurden, auch unter Mitwirkung von K. Fabich, verschiedene vergleichende Untersuchungen ausgeführt. Die kritische Beurteilung des Normenentwurfes ergab einige Fehler und notwendige Abänderungen.

Verschiedenes

Auch hier kann nur eine kleine Auswahl gegeben werden. Ein neues Nickelarsen-Mineral wurde entdeckt.

Für die Flußspatanalyse wurden u. a. Methoden zur Bestimmung der Kieselsäure geprüft.

Zur Unterscheidung winziger Flitter von Graphit und Molybdänglanz wurde ein äußerst einfaches Verfahren gefunden.

Betreffs Analyse der Roh-Kalisalze ergab sich die Unrichtigkeit der üblichen Vorschriften zur Abscheidung des Sulfats in stark salzsaurer Lösung zwecks Kalibestimmung; es kann dabei unerwartet viel Sulfat gelöst bleiben und das Resultat fälschen. Für die Ermittlung kleiner Kali-

gehalte konnte in der Literatur kein besonders geeignetes Verfahren gefunden werden. Die Platinmethode (auch in den Modifikationen von Neubauer und Klinkerfues) versagt bei wenig Kali neben viel Natrium und dem störenden Calciumsulfat; auch die Perchloratmethode war nicht brauchbar. Hingegen ist in solchem Fall die Kobaltnitritmethode weit überlegen, viel empfindlicher und rasch ausführbar. Der einzige Nachteil ist die etwas schwankende Zusammensetzung, weshalb der Umrechnungsfaktor für die angewendete Arbeitsweise direkt bestimmt wurde. Zur Kontrolle kann die Wägungsform in Kaliumplatinchlorid umgewandelt werden, wobei festgestellt wurde, daß das Kobalt nicht stört. Ferner wurde eine mikrochemische Vorprüfung ausgearbeitet zur Schätzung der Größenordnung des Kaligehaltes (10%, 1%, 0.1%).

Bei der Analyse stark ölhältiger Wässer (Solen) und Bohrsand waren verschiedene Schwierigkeiten zu überwinden, besonders bei der Chlor- und Jodbestimmung, sowie durch gefärbte, nicht filtrierbare Schwebestoffe. Beim Ansäuern eines solchen Wassers entstand ein eigentümlicher Niederschlag, der nach mikrochemischer Untersuchung aus Schweröl und Silikat bestand.

Die Teerbestimmung in Ölschiefen wurde bei Vorliegen von sehr wenig Material mit dem Penfeldröhrchen versucht.

Eine Überprüfung der bei manchen Erzen und besonders Legierungen noch gebräuchlichen Trennung des Bleies vom Antimon durch Schwefelsäure und Weinsäure ergab, daß dieselbe sehr unverläßlich ist und gründliche Voruntersuchung erfordern würde.

Auch die Trennung des Eisens vom Zink nach Ardagh in stark ammoniakalischer Lösung wurde nachgeprüft.

Die Analyse der Roh-Phosphorite — als Einleitung zu einer Veredlung derselben — erforderte trotz des Vorliegens umfangreicher Literatur viele Vorarbeiten, besonders zur Bestimmung aller Bestandteile. Die veröffentlichten Hauptverfahren (besonders Azetatmethode und Calciumsulfatmethode) sind manchmal ungeeignet oder gar fehlerhaft. Die Fällung großer Mengen Eisen durch Ammoniak kann auch bei Umfällung noch Calcium mitreißen.

Für die Phosphorsäurebestimmung großer Serien wurde aus der Unmenge gewichtsanalytischer, titrimetrischer und kolorimetrischer Bestimmungsverfahren zuerst die direkte Magnesiafällungsmethode gewählt. Sie hat, abgesehen von den vielen einander widersprechenden Ausführungsarten, den Nachteil, daß bei nur einmaliger Fällung, wenn der Phosphatgehalt nicht schon im voraus angenähert bekannt ist, der erforderliche größere Reagensüberschuß und die mögliche Mitfällung von Magnesiumhydroxyd bedeutende Fehler verursachen kann, eine korrigierende Umfällung aber zeitraubend ist. Auch über die zweckmäßigste Wägung des Magnesiumammoniumphosphats wurden viele Versuche ausgeführt. Porzellantiegel sind nicht anwendbar, weil beim Veraschen mit dem Filter trotz schließlicher Gebläseschütze manchmal viel Kohlenstoff zurückbleibt. Auch im Platintiegel erfolgt, sogar bei gesonderter Filterveraschung, nur langsam die vollständige Verbrennung. Durch bestimmte oxydierende Zusätze kann eine beträchtliche Beschleunigung erreicht werden. Der Platinfiltrertiegel ergibt im Elektroofen eine tadellose Wägungsform, doch

ist diese Ausführung für große Serien nicht brauchbar, wenn nur ein solcher Tiegel vorhanden ist.

Es wurde deshalb die Molybdatmethode gewählt, ohne Umfällung, weil sich zeigte, daß die Unterschiede dabei nur wenige Hundertstelprozente betragen. Überdies entsteht beim Auflösen des ersten Molybdatniederschlages mit Ammoniak manchmal eine weiße Trübung, welche nicht immer durch Zitronensäure gelöst werden kann und dann eine zeitraubende Komplikation der Analyse zur Folge hat.

Wegen zahlreicher bezüglichlicher Widersprüche in der Literatur wurde unter Mitwirkung von K. Fabich und O. Böhme eine eingehende Prüfung des Einflusses der Zitronensäure sowie des Ammoniumzitrats und der ammoniakalischen Petermannschen Lösung auf die Molybdatfällung vorgenommen. Dabei bestätigte sich die anfängliche Befürchtung, denn es ergab sich, daß das weitverbreitete Fällungsverfahren von Woy bei Gegenwart von Zitronensäure oder Zitrat der vorliegenden Konzentrationen völlig unbrauchbar wird, weil es zu ungeheuren Verlustfehlern führt (z. B. bei 15·5% Gesamt- P_2O_5 Verlust bis über 5%; in Gegenwart der Petermannschen Zitratlösung sogar noch mehr!). Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Zerstörung der Zitronensäure oder des Zitrats konnte nicht gefunden werden. Da sich aber zeigte, daß hohe Molybdatkonzentration die Störungen aufhebt, so wurde wegen der damaligen Knappheit an Reagenzien die notwendige Minimalkonzentration der Molybdatlösung für diese Verhältnisse aufgesucht. Auch bei Bestimmung von Phosphat unter Weinsäurezusatz sind verdünnte Molybdatlösungen unbrauchbar. Für die Fluorbestimmung wurde ein kolorimetrisches Verfahren erprobt.

Über die Unterscheidung des Graphits von anderen ähnlichen Mineralien (Antimonit, Molybdänglanz, Eisenglanz usw.) sowie die Unterscheidungen von Graphit, Anthrazit, kohligem und bituminöser Substanz, welche bei geringem Gehalt und kleiner Probemenge schwierig sind, wurden einige Untersuchungen ausgeführt.

Bei Eisenerz mit größerem Calciumgehalt konnte festgestellt werden, daß sogar von der zweiten Eisenfällung mit Ammoniak noch nennenswerte Mengen Calcium mitgerissen werden.

Bezüglich der geeigneten Entwässerungstemperatur zur Bestimmung des gebundenen Gipswassers bei karbonathaltigen Proben wurden Versuche unter Mitarbeit von K. Fabich vorgenommen.

Mooruntersuchungen führten zu mehreren Verbesserungen und Vereinfachungen bei Bestimmung des Chlors, Sulfats und der Humussäuren; sowie zur Beschleunigung der manchmal äußerst langsamen Filtration nach Extraktion der Pektinstoffe und der sehr schwierigen Veraschung bei niedriger Temperatur für die Jodbestimmung. Fehler können auch durch Karbonatbildung beim Veraschen entstehen, wodurch der Aschengehalt zu hoch wird, mit Auswirkung auf die Berechnung des Organischen aus der Differenz und Aufstellung der Gesamtsumme; Korrektur ist möglich durch Kohlensäurebestimmung in der Asche und im Moor.

Bestimmung der Gasausbeute bei Schiefen mit organischer Substanz erforderte im Falle eines größeren Karbonatgehaltes eine Abänderung der Apparatur.

Anlässlich der mikrochemischen Untersuchung der Korrosionsprodukte von Kabelbleimänteln konnte ein Verfahren zum Nachweis von kleinen Mengen Bleioxyd, respektive -hydroxyd neben vorwiegendem Bleikarbonat gefunden werden. Auch die Unterscheidung von normalem und basischem Bleikarbonat, in Fällen, wo der Wassergehalt kein Kriterium bilden kann, ist nach vielen Versuchen gelungen. Bei der Darstellung und Prüfung dieser beiden Karbonate erwiesen sich mehrere Angaben und Vorschriften darüber teils als zu unklar, teils als unrichtig. Auch die angebliche Verlässlichkeit eines Chlor- und Sulfatgehaltes als Kriterium zur Unterscheidung der elektrischen und der chemischen Korrosion wurde untersucht.

Qualitative Analyse

Die qualitative Analyse ist im geologisch-chemischen Laboratorium sehr wichtig zur Erkennung und Unterscheidung aufgefundenener fraglicher Minerale und Erze oder von Museum-Stücken. Unentbehrlich ist sie aber auch für den Analytiker, wenn (besonders bei neuen Methoden) unerwartet Störungen durch Niederschläge oder Rückstände auftreten, die bei genauen Analysen berücksichtigt werden müssen. Solche qualitative Analysen können, besonders wenn sehr wenig Material vorliegt, manchmal außerordentlich schwierig sein. Im allgemeinen tritt jedoch die qualitative Analyse stark zurück, weil die Hauptbestandteile schon erkannter Proben bereits bekannt sind. Die Frage, ob ein Material einen bestimmten Nebenbestandteil enthält oder nicht, ist aber gewöhnlich durch bloß qualitative Prüfung nicht definitiv zu beantworten, weil bei positivem Resultat sich seitens des Interessenten fast regelmäßig die Frage anschließt, ob viel oder wenig vorhanden ist und schätzungsweise wieviel. Es ist deshalb erfahrungsgemäß in solchen Fällen meist besser, gleich eine quantitative Bestimmung auszuführen.¹⁾

In den üblichen qualitativen Gruppen sind manche Ergänzungen vorzunehmen, welche in den Handbüchern nicht erwähnt werden. Z. B. in der Salzsäuregruppe kann sich auch Kupferchlorür befinden, das Chlorid einer Platinamminverbindung usw. Auch die üblichen Listen der schwer- oder unlöslichen Substanzen wären ziemlich zu erweitern durch verschiedene Substanzen, deren Schwerlöslichkeit nur sehr wenig bekannt ist, z. B. wasserfreies Chromsulfat (Noyes), geglühtes Bleichromat (Feigl) usw. Durch solche Umstände kann, ganz abgesehen von seltenen Elementen, manche qualitative Untersuchung weitaus schwieriger sein als normale quantitative Analysen, ganz besonders auch bei Vorliegen von Komplexverbindungen, deren Erkennung und Unterscheidung manchmal erst nach langen Irrwegen und Täuschungen gelingt.

Die Prüfung auf Thallium neben Blei wurde verbessert.

Wenig Calcium neben viel Magnesium kann nach dem gewöhnlichen Analysengang ganz übersehen werden. Das Verhalten des Titans bei der Trennung des Eisens vom Mangan mit Ammoniak und Hydroxylamin

¹⁾ Die „Lötrohr-Analyse“, welche wegen ihrer anscheinenden bestechenden Einfachheit literarisch in mineralogischen Anleitungen immer wieder aufersteht, haben wir längst aufgegeben, weil sie besonders bei den häufigen gemischten Erzen auch für den Kenner meist unbrauchbar ist. Wer aber darin nicht sehr geübt und erfahren ist, riskiert größte Verwechslungen und Täuschungen. Sie noch heutzutage als Ersatz für chemische Analyse zu verwenden und zu verbreiten, ist ein Anachronismus.

wurde untersucht. Es zeigte sich auch, daß die Angaben mancher berühmter Handbücher bezüglich des Nachweises von Titan und Uran unrichtig und teils sogar verkehrt sind (besonders über das Verhalten gegen Lauge und Wasserstoffsperoxyd). Ein unerwarteter Niederschlag führte zu dem in der Literatur fast ganz unbekanntem Resultat, daß Ferrosulfat mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silber reagiert.

Die Empfindlichkeit der Bromidreaktion mit Palladiumnitrat wurde untersucht sowie die Verlässlichkeit der Prüfung auf Chlorid neben Bromid durch Behandlung der Silberverbindungen mit Ammonkarbonat. Die Entdeckung, daß die Rhodizonreaktion auf Strontium durch viel Calcium gestört bis verhindert wird, beschränkt die praktische Anwendung dieser schönen Reaktion sehr; auch die bezügliche Baryumreaktion wird durch viel Calcium beeinflußt.

Betreffs Literaturangaben (Internationale Reagenzientabellen), wonach die Chromatreaktion mit Diphenylcarbazid durch Ferrieisen und Kupfer gestört wird, konnte festgestellt werden, daß kleine Mengen der letzteren nicht hinderlich sind.

Die Prüfung auf sehr kleine Mengen Zink mit Resorcin wurde von K. Fabich nachgeprüft.

Die Überprüfung des Nachweises sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ammonmolybdat sowie mit einer Verfeinerung der Tetrafluoridprobe ergab, daß noch unter 0.1 mg auffindbar ist.

Bei Abscheidung der Phosphorsäure mit Zirkonsalz wurde eine starke Störung durch Salzsäure beobachtet.¹⁾

Ein ganz vernachlässigtes Gebiet ist die qualitative Unterscheidung der Gase (und besonders ihr Nachweis nebeneinander), welche beim Auflösen metallhaltiger Proben mit Säure entstehen können, wobei eine große Zahl von Gasen in Betracht kommt (Wasserstoff, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff usw.). Es liegt hier eine ganze Reihe noch ungelöster Probleme vor. Sogar für praktisch wichtige, anscheinend einfache Fälle, wie Prüfung auf Wasserstoff neben vorwiegendem Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, war kein Verfahren bekannt, das auch bei sehr wenig Probe anwendbar ist, weshalb Voruntersuchungen ausgeführt wurden, welche diese Aufgabe wenigstens teilweise lösten.

Reagenzien

In den ersten Jahren nach Beendigung des letzten Krieges war die Prüfung der Reagenzien und teils auch ihre Reinigung oder Selbstherstellung besonders wichtig. Z. B. wurde in angeblich chemisch reiner Salzsäure viel Eisen gefunden, in Natriumsulfid sehr viel Kieselsäure; Ammoniak und die ausschließlich erhältliche technische Salpetersäure enthielten starke Verunreinigungen.

Gutachten über Analysenmethoden

Verschiedene analytische Methoden waren von mir für Behörden, Industrie, Normenkommissionen und andere Laboratorien zu begutachten. Auch davon kann nur eine Auswahl angeführt werden.

¹⁾ Die Trennung des Magnesiums von den Alkalien mit Baryumhydroxyd wird auch in manchen bekannten Büchern so unrichtig beschrieben, daß Magnesium vorgetäuscht werden kann.

Ein in einem Bergbau verwendetes technisches Verfahren zur Quecksilberbestimmung erwies sich wegen einer ganzen Reihe allerschwerster Fehler als vollständig unbrauchbar.

Ein kritischer Bericht war zu erstatten über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung kleiner Nickelgehalte in Silikatgesteinen,

Ferner über Manganbestimmung in Zementen.

Auch über schnelle Magnesiumbestimmung in Dolomit.

Weiters ein vergleichender Überblick über die Methoden zur Zinkbestimmung in Zinkerzen.

Außerdem eine Kritik verschiedener Verfahren zur Bestimmung kleiner Wolframgehalte in Silikatgesteinen.

Experimentelle und kritische Mitarbeit erfolgte in den Normenausschüssen für Kohlen- und Wasseranalyse.

Mikrochemische Analyse

Auf die immer größere Rolle der Anwendung der Mikroanalyse im Falle kleiner Probemengen (besonders auch von Ausblühungen, Krusten, Flecken und kleinen Mineralteilchen) sowie bei eintretenden Schwierigkeiten im Verlauf mancher Analysen wurde teilweise schon wiederholt in früheren Abschnitten mit Beispielen hingewiesen.

Unentbehrlich ist die Mikroanalyse besonders auch bei unerwarteten Störungen von Analysen durch sehr kleine Niederschläge, Rückstände und Trübungen, die im Interesse der Genauigkeit häufig nicht vernachlässigt werden dürfen. Die Aufklärung der Zusammensetzung, Auffindung der Ursache, Auswirkung und Behebung stellen manchmal besondere schwierige Aufgaben; vor allem dann, wenn das normale mikrochemische Gerät und die Arbeitsweise bei ungewöhnlich kleinen Probemengen und einer größeren Zahl von Versuchen noch weiter verfeinert werden muß. Auch in der Makroanalyse ist zur Feststellung der Löslichkeit von Niederschlägen, Prüfung von Fällungen auf mitgerissene Bestandteile und Untersuchung von Trennungen die Mikroanalyse manchmal unentbehrlich; ebenso für manche Prüfung von Reagenzien mit sehr großen Einwaagen und mit Mikroendbestimmung.

Bei der halbmikroanalytischen Kieselsäurebestimmung erwies sich eine Abänderung der normalen Technik als vorteilhaft.

Zur Schätzung sehr kleiner Spuren ist außer der Mikrokolorimetrie manchmal auch die Mikronephelometrie gut anwendbar.

Gasanalyse

Von den vielen Untersuchungen über die bezüglichen Methoden seien angeführt:

Über die Veränderung von Gasproben bei längerem Aufbewahren unter Luftabschluß.

Die Ausschaltung der Fehler durch schädliche Kapillarräume der Apparatur ist bei Bestimmung kleiner Nebenbestandteile besonders wichtig. Ihre Nichtbeachtung führte bei vielen älteren Analysen zu schweren Fehlern, auch in den Schlußfolgerungen der geologischen Literatur.

Zur Bestimmung geringer Gehalte von Nebenbestandteilen in Erdgas wurden von mir erstmalig Absorptionsrohre mit Waschflüssigkeit konstruiert,

die durch eine Filterplatte aus Sinterglas die feinste Zerteilung der Gasblasen und dadurch eine äußerst wirksame Absorption ergeben.

Über Unterscheidung von gewöhnlichem Erdgas und solchem, das mit Öl zusammenhängt, wurden zahlreiche Untersuchungen vorgenommen.

Allgemeines

Über die Vorteile der Anwendung von Filterbrei, aber auch die Fälle notwendiger Vermeidung desselben, wurden viele Erfahrungen gesammelt. Zum Schutz gegen das Übertitrieren wurden einfachste Vorrichtungen erprobt.

Für das Sammeln von Quellgasen konnte der gebräuchliche Apparat wesentlich verbessert werden.

Die Konstanz des Titors von Permanganatmaßlösungen bei längerer Aufbewahrung wurde untersucht und die Haltbarkeit der n/100 Thiosulfatlösung. Vergleichende Titerstellungen von n/10 Säure mit Soda wurden unter Anwendung verschiedener Indikatoren ausgeführt. Wenn in seltenen Fällen bei alkalimetrischer oder azidimetrischer Titration viel stärkere Maßlösungen als normale erforderlich sind, so zeigten sich Abweichungen hinsichtlich der dazu geeigneten Indikatoren.

Andere Untersuchungen betrafen das Ausmaß der Verunreinigungen von Erzproben durch Eisen beim groben Zerkleinern im Eisen- und auch Diamantmörser. Mit neueren Zerkleinerungsmaschinen (Steinbrecher und mechanisches Feinreiben in Achat) konnte eine beträchtliche Verbesserung erreicht werden.

Das „blaue Kieselsäure-Gel“ hat sich als Trocknungsmittel in den Exsikkatoren gut bewährt.

Für manche Fälle wurde eine neue Trennung des Nickels von Ferri-eisen und Aluminium mit Dimethylglyoxim in weinsäurehaltiger, essigsaurer Lösung versucht.

Wiederholt konnte die Unvollständigkeit der Fällung kleiner Mengen von Mangan und auch Aluminium durch Ammoniumsulfid festgestellt werden.

Die Trennung des Aluminiums vom Eisen mit Thiosulfat nach Chancel wurde wiederholt mit schlechtem Ergebnis nachgeprüft. Auch die Aluminiumtrennung vom Eisen nach Stead-Carnot wurde überprüft.

Ferner wurde die von mancher Seite behauptete quantitative Auflösbarkeit des Eisenoxyds durch Salzsäure aus einem geglühten Gemisch von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd (Mitarbeit von cand. chem. Eiter) untersucht.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Calciumoxalats bei dem von verschiedenen Analytikern vorgezogenen Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser wurde gleichfalls ermittelt.

Bei der Nachprüfung einer neueren Veröffentlichung, wonach auch bei Umfällung des Calciumoxalats noch beträchtliche Mengen von Magnesium mitgerissen werden, erfolgte die direkte Bestimmung des Magnesiums in der Calciumoxydauswaage. Dabei ergab sich, daß es sich nur um Spuren Magnesium handelt, die höchstens bei allergrößter Genauigkeit zu berücksichtigen wären.

In jüngster Zeit wurde wieder berichtet über starke Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Ammonoxalatlösungen, wodurch bei

Analysen von Karbonat- und Silikatgesteinen sowie auch Wässern große Fehler entstehen würden, wenn nicht durch Komplikation der Analyse (Ermittlung der gelöst gebliebenen Menge) eine Korrektur angebracht wird. Zur Kontrolle wurden (unter Mitarbeit von K. Fabich) Schätzungen dieser Löslichkeit und auch die direkte Bestimmung derselben vorgenommen, wobei sich herausstellte, daß unter den praktischen Analysenbedingungen dieser Fehler minimal ist und auch nur bei allerhöchsten Genauigkeitsansprüchen in Betracht zu ziehen ist.

Die Kolorimetrie hat bei unseren Arbeiten für die Bestimmung kleiner Gehalte immer größere Bedeutung gewonnen, weshalb auch die ursprünglich einfache Ausführung bald durch das Kolorimeter von Weller-Hillebrand ersetzt wurde und weiter durch ein Dubosq-Kolorimeter mit veränderlicher Schichthöhe. Bei diesem zeigten sich nach eingehenden Genauigkeitsprüfungen neben den bekannten Vorteilen, außer subjektiven Differenzen, auch andere, sehr wenig bekannte Nachteile, welche auch von Hillebrand und Lundell beobachtet wurden; bei manchen Bestimmungen (besonders Mangan, aber auch Titan) wirken geringe Unterschiede in der Farbnuance (besonders bei stark verschiedenen Schichthöhen) so hinderlich, daß eine genaue Vergleichung sehr erschwert oder unmöglich wird. Da dies bei gleicher Schichthöhe nicht so stört, so wurde das neue Kolorimetrieprinzip von F. L. Hahn von mir auf Küvetten übertragen durch Konstruktion eines neuen Kolorimeters nach Art desjenigen von Weller-Hillebrand, aber dreiteilig. Später konnte ein Stufenphotometer (Pulfrich) und ein photoelektrisches Instrument (Lange) angeschafft werden. Ersteres hat sich sehr bewährt und viel zur Verfeinerung und Steigerung der Genauigkeit beigetragen, obwohl dadurch subjektive Differenzen verschiedener Analytiker nicht ganz ausgeschaltet werden. Der photoelektrische Apparat, bei dem diese Differenzen vollständig wegfallen, hat dennoch die großen Erwartungen nicht erfüllt, weil trotz Anwendung eines Stabilisators zum Schutz gegen Stromspannungsschwankungen, die Konstanz des Ausschlages bei der Einstellung nicht erreichbar war. Es verblieb stets ein ständiger „Gang“ des Ausschlages, der besonders bei Bestimmung von Spuren sehr stört, was auch von anderer Seite berichtet wurde.

Gasblasen (welche besonders bei Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen) sind wegen der dadurch bewirkten Störung kolorimetrischer Bestimmungen, die in der Literatur nicht erwähnt wird, sehr sorgfältig zu entfernen.

Ein in allerjüngster Zeit von mir gefundenes, neues allgemeines Prinzip zur Untersuchung fester Verbindungen und ihrer Gemische zwecks Beantwortung wichtiger Fragen, die bisher offen bleiben mußten, befindet sich im Stadium der ersten erprobenden Vorversuche.

Wilhelm Ostwald hatte sich seinerzeit zu der Behauptung verstiegen, daß in der analytischen Chemie schon alle Probleme gelöst seien ¹⁾; hauptsächlich deshalb, weil er glaubte, daß man durch die Ionentheorie aus dem bekannten Verhalten der einzelnen Bestandteile schon rein logisch additiv ohne weitere Empirie auf das Verhalten ihrer verschiedenen Kombinationen schließen könne. Diese prinzipielle Verkennung des Wesens der chemischen

¹⁾ Obwohl damals z. B. noch gar keine praktisch brauchbare Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen bekannt war, und auch heute noch keine Methode zur direkten Sauerstoffbestimmung in anorganischen Substanzen vorhanden ist!

Erscheinungen hat sich als gründlich falsch und irreführend erwiesen, sogar schon lange vor Ostwald. Es könnte da auf eine ungeheure Zahl von Tatsachen hingewiesen werden und eine ganze Reihe gewichtiger älterer und neuester warnender Literaturstellen angeführt werden (z. B. R. Fresenius, de Koninck-Meineke, Kolthoff usw.). Davon möge nur ein Satz aus dem neuen Werk von Willard und Furman (Grundlagen der quantitativen Analyse, 301) zitiert sein: „... sollte stets bedacht werden, daß das Einzelverhalten von Ionen bzw. Substanzen gegen ein bestimmtes Reagens keine Gewähr dafür bietet, daß sich diese Substanzen in einer gemeinsamen Lösung analog verhalten.“ Dadurch ist jeder rein deduktiven Ableitung ohne empirische Überprüfung der Boden entzogen. Ostwald und seine Anhänger haben eben die eigentlichen und eigenartigen Schwierigkeiten des Faches, über das sie urteilten, gar nicht erkannt, nämlich das Irrationale und Unlogische der chemischen Tatsachen; ein hochinteressantes Thema, das eine Behandlung im Zusammenhang mit allgemeinsten Problemen erfordern würde.

Es ist aus dem Vorstehenden wohl reichlich ersichtlich, welche Unmenge offener Fragen und ungelöster Probleme hier noch zu bearbeiten ist. Die immer wichtigere Aufsuchung von Spuren, die seltenen und neu entdeckten Elemente und Verbindungen (auch komplexe), die neuen Reagenzien und Materialien sowie neue apparative Methoden erfordern überdies weitere Forschungsarbeit, an der es in der angewandten Analyse schon im früheren Rahmen viel zu sehr fehlte, was ja auch von führender amerikanischer Literatur wiederholt hervorgehoben wurde. Praktische Erprobung vieler Verfahren, Prüfung ihrer Genauigkeit, Aufsuchung und Beseitigung von Mängeln und versteckten Methodenfehlern, nähere Untersuchung der Leistungsfähigkeit vieler qualitativer Trennungen, Nachweis und Unterscheidung mancher Oxyde und Hydroxyde sowie normaler und basischer Verbindungen, Prüfung der Mengenverhältnisse für welche sich jede quantitative Trennung am besten eignet, Feststellungen über wichtige einfachste Fragen, über welche in der Literatur nichts zu finden ist, Klärung umstrittener Punkte usw., z. B. Aufsuchung spezifischer Reaktionen für manche Bestandteile, Einfluß von „Fremdsalzen“ und Nebenbestandteilen bei qualitativen Prüfungen und Trennungen sowie quantitativen Bestimmungen und Trennungen, stellen noch eine unübersehbare Zahl von Aufgaben. Man braucht nur an die phantastische Zahl möglicher Kombinationen zu denken, die sich ergibt, wenn auch nur die wichtigsten Elemente, Bestandteile und Verbindungen zu zwei, drei usw. kombiniert werden und dabei auch noch die ausschlaggebenden Mengenverhältnisse eines jeden (als Hauptbestandteil, in mäßiger Menge, als Nebenbestandteil oder Spur) in Betracht gezogen werden. Hätte Ostwald recht gehabt, so wären schon längst sämtliche Zeitschriften für analytische Chemie überflüssig und unmöglich!

Verzeichnis der veröffentlichten Arbeiten von Oskar Hackl

Abkürzungen:

Jahrb. = Jahrbuch d. Geol. Reichs- (Staats-, Bundes-) Anstalt, Wien. Verh. = Verhandlungen d. Geol. Reichs- (Staats-, Bundes-) Anstalt, Wien. Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung (Cöthen). Z. analyt. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.

1. Chemischer Beitrag zur Frage der Bildung natürlicher Schwefelwässer und Sauerlinge. Verh. 1911, S. 330.
2. Das Verhalten von Schwefel zu Wasser. Verh. 1912, S. 300.

3. Über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie. Jahrb. 1912, S. 613.
4. Eine neue Methode zur Trennung des Eisens vom Mangan. Jahrb. 1913, S. 151.
5. Der Pyroxen-Syenit südöstlich von Iglau. Verh. 1913, S. 434.
6. Bedeutung und Ziele der Mikrochemie. Verh. 1914, S. 79.
7. Spezieller chemischer Teil des „Österreichischen Bäderbuches“ (Diem, K.), Berlin-Wien, 1914 (1910—1914).
8. Chemische Untersuchung westmährischer Graphitgesteine. Verh. 1915, S. 105.
9. (mit C. F. Eichleiter) Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt, ausgeführt in den Jahren 1910—1912. Jahrb. 1915, S. 337.
10. Analysenberechnung und chemische Beurteilung von Mineralwässern. Verh. 1915, S. 123.
11. (mit C. F. Eichleiter) Chemische Untersuchung der Schwefelquelle in Luhatschowitz. Jahrb. 1916, S. 73.
12. (mit C. F. Eichleiter) Chemische Analyse der Heiligenstädter Mineralquelle. Jahrb. 1916, S. 139.
13. Berichtigung. Verh. 1917, S. 177.
14. Zur Erinnerung an Conrad v. John. Verh. 1918, S. 179.
15. Mikrochemische Unterscheidung von Sericit und Talk. Verh. 1918, S. 241.
16. Nachweis des Graphits und Unterscheidung desselben von ähnlichen Mineralen. Verh. 1918, S. 261.
17. (mit C. F. Eichleiter) Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der Geologischen Staatsanstalt, ausgeführt in den Jahren 1913—1918. Jahrb. 1919, S. 1.
18. Grundzüge eines Verfahrens zur direkten Bestimmung des Eisenoxydgehaltes säureunlöslicher Silikate. Verh. 1919, S. 51.
19. Direkte Bestimmung des gebundenen Eisenoxyds in säureunlöslichen Silikaten. Chem. Ztg. 1919, Nr. 2/3.
20. Die Verwendung von „Filterbrei“ in der analytischen Praxis. Chem. Ztg. 1919, Nr. 17/18.
21. Eine praktische Vorrichtung zum Sammeln von Quellgasen. Chem. Ztg. 1919, Nr. 85.
22. Kunstgriffe zum Schutz gegen das Übertitrieren. Z. analyt. Ch. 1919, 58. Bd., S. 194.
23. Chemische Analyse der Schwefelquelle in Meidling-Wien. Verh. 1919, S. 198.
24. Nachweis und Bestimmung von ganz geringen Chrom-Spuren in Silicat- und Carbonatgesteinen und Erzen. Chem. Ztg. 1920, Nr. 9.
25. Angeblicher Fuchsit aus dem Radgraben bei Gräund in Kärnten; Chromgehalte von Gesteinen derselben Lokalität. Verh. 1920, S. 112.
26. Ein neues Nickel-Arsen-Mineral. Verh. 1921, S. 107.
27. Bestimmung äußerst geringer Arsen-Spuren in Silicatgesteinen. Chem. Ztg. 1921, Nr. 145.
28. Nachweis und Bestimmung geringer Mengen von Nickel und Kobalt in Silicatgesteinen. Chem. Ztg. 1922, Nr. 51.
29. Bildung von Ferrosilicium in Carbidwerken. Chem. Ztg. 1922, S. 740.
30. Mineralspuren auf Gesteinen von Starzing. Verh. 1922, Nr. 8/9.
31. Über die Konstanz des Permanganat-Titers und verschiedene Titerstellungs-Methoden. Chem. Ztg. 1922, S. 1065.
32. Zum Nachweis von Steinkohlenteer-Pech im Natur-Asphalt. Chem. Ztg. 1922, S. 1156.
33. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion auf Thiosulfat durch Ausäuern. Chem. Ztg. 1923, S. 174.
34. Die Silbernitrat-Reaktion auf Thiosulfat und ihre Empfindlichkeit. Chem. Ztg. 1923, S. 210.
35. Colorimetrische Bestimmung von Spuren Thiosulfat, auch neben Sulfit. Chem. Ztg. 1923, S. 266.
36. Die Empfindlichkeit der Reaktion auf Sulfit mittelst Silbernitrat. Chem. Ztg. 1923, S. 466.
37. Über das Neutralisieren bei der Fällung des Zinksulfids aus schwach schwefelsaurer Lösung. Chem. Ztg. 1924, S. 326.

38. Zur Arsen-Bestimmung. Chem. Ztg. 1924, S. 346.
39. Die sichere und genaue Feststellung des Endpunktes bei der Mangan-Titration. Chem. Ztg. 1925, S. 257.
40. Die direkte Bestimmung des dreiwertigen Eisens in säureunlöslichen Silicaten. Über die Genauigkeit der Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeits-Stufen des Eisens bei Aufschließung mittels Flußsäure-Schwefelsäure. Z. analyt. Ch. 1925, 66. Bd., S. 401.
41. Beiträge zur Grundlegung einer genauen Bestimmung des Eisenoxyduls in unlöslichen Silicaten. Z. analyt. Ch. 1925, 67. Bd., S. 197.
42. Probenahme und Analyse von Erdgas. Allgem. österr. Chemiker- u. Techniker-Zeitung 1926, S. 163. Gekürzt auch in: Internationale Zeitschr. f. Bohrtechnik, Erdölbergbau und Geologie, Sonder-Nummer v. 25. Mai 1926 (zum spanischen Geologen-Kongreß), S. 15.
43. Die Verunreinigung von Proben durch Zerkleinern im Eisenmörser. Chem. Ztg. 1927, S. 442 und 610.
44. Über die Veränderung von Gas-Proben während der Aufbewahrung und Abhilfe dagegen. Chem. Ztg. 1927, S. 993.
45. Der Stickstoff-Gehalt von Erdgasen. Allgem. österr. Chemiker- u. Techniker-Zeitung v. 1. Mai 1928.
46. Mikrochemischer Nachweis des Silbers als Sulfat. Mikrochemie 1928, S. 106.
47. Chemische Unterscheidung von Erdöl-Gasen und anderen Erdgasen. Tägliche Berichte über die Petroleum-Industrie, XXII., Nr. 266 v. 10. Nov. 1928, S. 1.
48. Eine genaue und rasche Methode zur Bestimmung des Gesamt-Schwefels in Kohle. Chem. Ztg. 1928, S. 933.
49. Chemische Unterscheidung von Erdölgasen und anderen Erdgasen. Petroleum 1929, S. 153.
50. Eine genaue und rasche Methode zur Bestimmung des Gesamt-Schwefels in Kohle. Chem. Ztg., Sonderteil „Die chemische Praxis“, 1929, S. 366.
51. Chemische Analysen einer Marienbader Gesteins-Serie. Vestnik, Prag, 1929. (Vestnik statniho geologickeho ustav Csl. Rep. V. 276).
52. Friedrichs-Quelle in Schönau im Gebirge. Bote aus der Buckligen Welt (Kirchschlag) v. 1. Dezember 1929.
53. Chemische Analyse des Mineralwassers aus Bohrung 10 bei Sisak (Jugoslawien). Internationale Zeitschr. f. Bohrtechnik, Erdölbergbau und Geologie, 1. Juli 1930.
54. Bemerkenswerte Erfindung eines österreichischen Gelehrten. Chemische Methode zur Unterscheidung der Erdöl-Gase von gewöhnlichem Erdgas bei Bohrungen auf Erdöl. Wiener Bank- u. Börsen-Zeitung v. 9. Februar 1931 (Interview).
55. (mit L. Waldmann) Studien im Raume des Kartenblattes Drosendorf II. Der Gabbro von Nonndorf und Kurlupp. Verh. 1931, S. 160.
56. Die Beurteilung von Erdöl-Bohrungen durch chemische Gas-Untersuchungen. Allgem. Österr. Chemiker- u. Techniker-Zeitung 1934, Nr. 4.
57. Die Fluor-Bestimmung in Silikatgesteinen, anwendbar auch auf Wasser usw. Z. analyt. Ch. 1934, 97. Bd., S. 254.
58. Zur Sulfat-Bestimmung in Wässern und Mineralwässern. Z. analyt. Ch. 1934, 98. Bd., S. 1.
59. Fortschritte in der Unterscheidung von Erdölgas und gewöhnlichem Erdgas auf chemischem Wege zwecks Beurteilung von Ölbohrungen. Petroleum vom 1. September 1934.
60. Chemische Analyse der Friedrichs-Quelle in Schönau im Gebirge (N. Ö.). Verh. 1934, S. 100.
61. (mit L. Waldmann) Ganggesteine der Kalireihe aus dem niederösterreichischen Waldviertel. Jahrb., 85. Bd. (1935), S. 274.
62. Das Mangan-Problem in der Silikatgesteins-Analyse und seine Lösung. Jahrb. 1936, 86. Bd., S. 65. (Kritischer Teil.)
63. Die Lösung des Mangan-Problems in der Silikatgesteins-Analyse. Z. analyt. Ch. 1936, 105. Bd., S. 81. (Arbeits-Vorschrift.)

64. Die Lösung des Mangan-Problems in der Silikatgesteins-Analyse. Z. analyt. Ch. 1936, 105. Bd., S. 182. (Experimentelle Begründung.)
65. Berichtigung. Z. analyt. Ch., 105. Bd., S. 320.
66. Waschrohr für Gas-Analysen. Z. analyt. Ch. 1936, 104. Bd., S. 369.
67. Chemische Analyse und Beurteilung von Mineralwässern. Internationale Mineralquellen-Zeitung 1935 (Nr. 6—12) u. 1936 (Nr. 1—3). Erschien auch als Sonderdruck, herausgegeben vom Österreichischen Heilbäder- und Kurortverband, Wien.
68. Probenahme von Erdgas zur geochemischen Untersuchung auf Zusammenhang mit Erdöl. Petroleum XXXII., 1936, Nr. 18.
69. Analyse und Beurteilung der Mineralwässer. Mitteilungen d. Geolog. Gesellschaft (Wien), 1935, Bd. XXVIII. (Kurzer Auszug.)
70. Die Explosionsgefahr der Überchlorsäure. Z. analyt. Ch. 1936, 107. Bd., S. 385.
71. Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd. Mikrochemie 1936, XXI. Bd., S. 224.
72. Das Verhalten von Chrom zu o-Oxychinolin. Z. analyt. Ch. 1937, 109. Bd., S. 91.
73. Beiträge zur Mangan-Bestimmung in Silicatgesteinen. Z. analyt. Ch. 1937, 110. Bd., S. 401.
74. Über die Bestimmung sehr kleiner Nickelgehalte. Verh. 1937, S. 154.
75. Untersuchung des Bimssteins von Köfels auf Nickel. Zur Nickel-Bestimmung in Silicatgesteinen. Verh. 1937, Nr. 12, 269.
76. Beiträge zur Mangan-Bestimmung in Silicatgesteinen. IV. Ergänzungen, enthaltend eine neue Methode der Mangan-Oxydation. Z. analyt. Ch. 1938, 112. Bd., S. 174.
77. Untersuchungen über verschiedene Methoden zur Fluor-Bestimmung in Silicatgesteinen. Z. analyt. Ch. 1939, 116. Bd., S. 92.
78. Verbesserung der Lithium-Bestimmung in Mineralwässern und ein neuer Weg zur Lithium-Bestimmung in Silicatgesteinen. Z. analyt. Ch. 1939, 118. Bd., S. 1.
79. Eine empfindliche und charakteristische Reaktion des Urans, die sich zu einer neuen Bestimmung von Uran-Spuren eignet. Z. analyt. Ch. 1940, 119. Bd., S. 321.
80. Untersuchungen über Methoden der Silikat-Analyse. Glastechnische Berichte 1941, 19. Bd., S. 345.
81. Höhere Manganoxyde in der Silicatgesteins-Analyse. Z. analyt. Ch. 1943, 125. Bd., S. 81.
82. Zur Frage einer Analysen-Norm von Mineralwässern. Zeitschr. f. physikal. Therapie, Bäder- u. Klimaheilkunde 1948.
83. Direkte Bestimmung des Aluminiums in Silikaten. Glastechnische Berichte, 18. Bd., S. 322, 1940 (Referat).
84. (mit L. Waldmann) Neue Analysen von kristallinen Gesteinen des Südrandes der böhmischen Masse. Mitteilungen d. Reichsstelle f. Bodenforschung, Zweigstelle Wien, Bd. I, S. 237, 1940.
85. Die Empfindlichkeit der Zirkon-Fällung mit Phosphat und mit Phenylarsinsäure. Z. analyt. Ch., 122. Bd., S. 1, 1941.
86. Äußerung zu den Normativ-Bestimmungen für Mineralwässer. Zeitschr. f. Lebensmittel-Untersuchung u. -Forschung, 1948.