

DK 543.062 : 541.115 : 549.742.121 : 549.742.112
 DEC A 5261 - A 5259 d, s

Die thermometrische Schnellanalyse von Magnesit und Dolomit

Von I. Sajó und B. Sipos, Budapest

Eisenforschungsinstitut

(Das Prinzip der thermometrischen Methode mit direkter Prozentanzeige und ihre Anwendung zur Analyse von Erzen, Gesteinen, Silikaten; Vorbereitung der Magnesit- und Dolomitproben zur thermometrischen Analyse; thermometrische Schnellbestimmung des MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO- und Al₂O₃-Gehaltes der Magnesit- und Dolomitproben.)

(Principle of the thermometric method with direct recording device of percentage and its application for the analysis of ores, rocks, and silicates; preparation of magnesite and dolomite samples for the thermometric analysis; thermometric rapid analysis of MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO and Al₂O₃ content of magnesite and dolomite samples.)

(Principe de la méthode thermométrique avec indication directe du pourcentage et son application à l'analyse des minerais, roches et silicates; préparation des échantillons de magnésite et de dolomie pour l'analyse thermométrique; détermination rapide par la méthode thermométrique des teneurs en MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO et Al₂O₃ dans les échantillons de magnésite et de dolomie.)

In den vergangenen Jahren haben wir die Methoden zur thermometrischen Schnellanalyse von säurelöslichen Silikaten (Zement, Hochofenschlacke usw.) ausgearbeitet. Die entwickelte Methode hat eine komplette Analyse der obenerwähnten Substanztypen in 30 bis 40 Minuten ermöglicht und zwar so, daß es möglich war, die Konzentrationen der einzelnen Komponenten am Anzeigeelement unmittelbar in Prozent abzulesen (1), (2), (3), (4).

Im Laufe der Weiterentwicklung unserer Methode sind wir zur Analyse von solchen Silikaten, Erzen und Gesteinen übergegangen, die in Säure nicht oder nur teilweise löslich sind, sodaß man die Substanz zur kompletten Analyse zuerst aufschließen muß. Im Rahmen dieser Forschungen wurde auch die thermometrische Schnellanalyse von Magnesit und Dolomit entwickelt, die wir im folgenden darlegen.

Prinzip der thermometrischen Analyse

Die thermometrische Analyse beruht auf der Beobachtung, daß eine jede chemische Umwandlung von einer mehr oder weniger bedeutenden Reaktionswärme begleitet wird, deren Größe der Menge der im Laufe der Reaktion gebildeten Reaktionsprodukte proportional ist. Wenn man also zu irgendeiner Probelösung ein Reagens im Überschuß zugibt, welches mit der zu bestimmenden Komponente unter Entwicklung einer bedeutenden Reaktionswärme selektiv reagiert, so kann man beweisen, daß die Temperaturänderung der Probelösung — bei Einhaltung bestimmter Bedingungen — der Konzentration der zu bestimmenden Komponente proportional sein wird. Durch geeignete Ausbildung der Analysenapparatur und zweckmäßig gewählte Arbeitsweise läßt es sich erreichen, daß die Konzentration der gesuchten Komponente aus einem einzigen Meßwert — der Temperaturänderung der Probelösung bestimmt werden kann. Es ist sogar möglich, auf Grund der Temperaturänderung die Konzentration der gesuchten Komponente am Anzeigeelement unmittelbar in Prozent abzulesen.

Prinzip der thermometrischen Analyse von Magnesit und Dolomit

Der erste Schritt ist die Auflösung der Magnesit- und Dolomitprobe mittels der von uns schon früher entwickelten Schnellmethode (5), (6). Bei dieser Methode wird die Einwaage der Probe einige Minuten lang in Salzsäure gelöst und von dem ungelösten Rückstand durch Filtrieren befreit. Das Filterpapier wird ohne Veraschung in einer Silberschale mit Kalilauge geschmolzen, wobei die Papiersubstanz in Gasform entweicht und der auf dem Filterpapier verbliebene unlösliche Rückstand aufgeschlossen wird. Die Schmelze wird in Säure gelöst und mit dem vorigen Filtrat vereinigt. Aus der so erhaltenen Stammlösung werden die verschiedenen Komponenten auf folgende Weise bestimmt:

Eisenbestimmung: In dem aus der Stammlösung entnommenen Lösungsanteil werden die Eisen-III-Ionen mit einer Natriumpolysulfidlösung reduziert und der Überschuß an Polysulfid wird mit Quecksilber-II-Chlorid gebunden. Dann gibt man Ammonium-Peroxy-Disulfat als Reagens zu der Probelösung und oxidiert die Eisen-II-Ionen wiederum zu Eisen-III-Ionen, wobei man die Temperaturänderung der Probelösung mißt, die dem Eisengehalt der Probe proportional ist.

Kieselsäurebestimmung: Die Bestimmung der Kieselsäure beruht auf der Beobachtung, daß die Silikationen mit der Flußsäure unter Entwicklung einer bedeutenden Reaktionswärme einen Komplex bilden. Bei der Bestimmung der Kieselsäure muß man deshalb so verfahren, daß man Flußsäure als Reagens zur Probelösung gibt und die durch die Flußsäure hervorbrachte Temperaturänderung der Probelösung mißt.

Eisen und Kieselsäure können auch in demselben Lösungsanteil bestimmt werden, wenn man in der Probelösung zuerst den Eisengehalt durch die oben beschriebene Weise bestimmt und nach dem Beenden der Reaktion zu derselben Probelösung Flußsäure als Reagens der Kieselsäurebestimmung zugibt.

Mno-Bestimmung: Der aus der Stammlösung zur Bestimmung von MnO entnommene Lösungsanteil wird mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und in der so vorbereiteten Probelösung bestimmt man das Mangan so, daß man die Mangan-II-Ionen mit Kaliumpergament zu Mangan-IV-Ionen oxidiert und die dabei auftretende Temperaturänderung der Probelösung mißt.

CaO-Bestimmung: Zur Bestimmung von Kalzium gibt man zum Lösungsanteil, den man aus der Stammlösung entnimmt, Ammonsalze in relativ hoher Konzentration hinzu, um bei der Neutralisation die Abscheidung der Kalzium- und Magnesium-Ionen zu verhindern. Danach neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak und macht sie mit einigen ml Ammoniaküberschuß schwach alkalisch. Zu der so vorbereiteten Probelösung gibt man Kaliumoxalat als Reagens, welches die Kalziumionen unter Entwicklung einer bedeutenden Fällungswärme aus der Lösung abscheidet. Im Laufe dieser Reaktion mißt man die Temperaturänderung der Lösung, die dem Kalziumoxidgehalt der Probe proportional ist.

Die Geschwindigkeit der Bildung und Abscheidung des Kalziumoxalats hängt von dem Kalziumoxidgehalt der Probe ab. Je höher der Kalziumoxidgehalt der Probe ist, desto höher ist die Konzentration der Kalziumionen in der Probelösung und desto größer ist die Abscheidungsgeschwindigkeit des Kalziumoxalat-Niederschlages. Wenn z. B. die Probe 10 % Kalziumoxid enthält, so ist die Reaktion in etwa 1 Minute zu Ende, wenn jedoch die Probe nur 0,5 % Kalziumoxid enthält, so kann die Reaktion auch 8 bis 10 Minuten in Anspruch nehmen. Bei den thermometrischen Bestimmungen ist es wünschenswert, die Reaktionen möglichst schnell ablaufen zu lassen, weil es für längere Reaktionsdauern schwierig wird, die Probelösung so von ihrer Umgebung zu isolieren, daß kein Wärmeaustausch auftritt.

Die Magnesitproben enthalten im allgemeinen einige Zehntel bis einige Hundertstel Prozent Kalziumoxid. Deshalb muß man bei der Analyse der Magnesitproben der Probelösung im voraus soviel Kalziumchloridlösung zusetzen, als ob die Probe 10 % Kalziumoxid enthielte. Dadurch wird die Abscheidung des Niederschlages beschleunigt. Aus dem Resultat, daß man am Anzeiginstrument abliest, muß man dann jedesmal 10 % abziehen, um den Kalziumoxidgehalt der Probe zu erhalten. Bei Dolomit und bei solchen Magnesiten, die mehr als 10 % CaO enthalten, ist es unnötig, der Probelösung noch besonders eine Kalziumchloridlösung zuzusetzen.

Bestimmung von Magnesiumoxid: Die Magnesiumionen können in einer schwach alkalischen Lösung mit einer Lösung von Diammoniumhydrogenphosphat abgeschieden werden, wobei eine bedeutende Reaktionswärme entwickelt wird. Diese Reaktion ist also zur thermometrischen Bestimmung von Magnesium geeignet.

Das Manganoxid, Kalziumoxid und Magnesiumoxid können in derselben Probelösung nacheinander ohne jegliche Trennung bestimmt werden, indem man

zuerst die Mangan-II-Ionen mit Kaliumpermanganat zur Reaktion bringt, sodann nach Beendigung dieser Reaktion die Kalziumionen mit Oxalat abscheidet und schließlich zur Probelösung Diammoniumhydrogenphosphat-Lösung hinzugibt, um mit diesem Reagens die Magnesiumionen abzuscheiden.

Bestimmung von Al_2O_3 : Aus dem zur Bestimmung von Al_2O_3 Lösungsanteil wird zuerst der R_2O_3 -Niederschlag abgetrennt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird auf einem Membranfilter abfiltriert, in Salzsäure wieder aufgelöst und mit Flußsäure versetzt, welche mit dem Silikat und mit den Aluminiumionen Fluorokomplexe bildet. Dann scheidet man die Kieselsäure mit Kaliumionen in Form eines Kaliumsilikofluorid-Niederschlages ab. Nach der Abtrennung der Kieselsäure gibt man Natriumchlorid als Reagens zur Probelösung. Dieses bewirkt das Abscheiden des bei der Flußsäurezugabe entstandenen Aluminiumfluorokomplexes aus der Lösung in Form eines Kryolithniederschlages. Diese Reaktion wird von einer bedeutenden Reaktionswärme begleitet, die dem Aluminiumgehalt der Probelösung proportional ist. Auf Grund dieser Reaktion läßt sich deshalb der Al_2O_3 -Gehalt der Probe bestimmen.

Zur Aluminiumbestimmung ist es nicht nötig, von einem besonderen Lösungsanteil auszugehen. Mangan-, Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumoxid können aus ein und demselben Lösungsanteil bestimmt werden. Man verfährt folgendermaßen: Nach dem Abscheiden des R_2O_3 -Niederschlages filtriert man den Niederschlag ab und benützt diesen zur Bestimmung von Aluminium. Die anderen drei Komponenten werden aus dem Filtrat bestimmt. Wenn es nicht nötig ist, den Aluminiumoxidgehalt zu bestimmen, bevor man das Manganoxid, Kalziumoxid und Magnesiumoxid bestimmt, so muß man den abgeschiedenen R_2O_3 -Niederschlag nicht aus der Lösung entfernen.

Durch geeignete Ausbildung der Analysenapparatur, durch ihre Programmierung und Eichung mit Standardproben ergibt sich die Möglichkeit, alle Komponenten am Anzeiginstrument unmittelbar mit Ablesung des Prozentgehaltes zu bestimmen.

Praktischer Teil

Die Theorie der thermometrischen Methode mit unmittelbarer Prozentanzeige und die praktische Durchführung der von uns angewandten Methode sind in den vergangenen Jahren ausführlich beschrieben worden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden wir diese Fragen hier nur in solcher Kürze beschreiben, als zur praktischen Anwendung der Methode unumgänglich nötig ist.

Die skizzenmäßige Anordnung des zu den Bestimmungen benützten Apparates ist in Abb. 1 dargestellt (Wir haben bei unseren Messungen den durch die Firma Magyar Optikai Művek erzeugten Apparat Direktthermom benützt).

Der Apparat besteht aus der Meßzelle (Abb. 1, 1.), dem Becher, welcher die Probelösung aufnimmt 2.,

den Pipetten zur Dosierung der Reagentien 3., den Magnetrührer 4., dem elektrischen Heizkörper 5., dem Thermistor 6., der Wheatstonebrücke 7. und dem Anzeiginstrument 8.

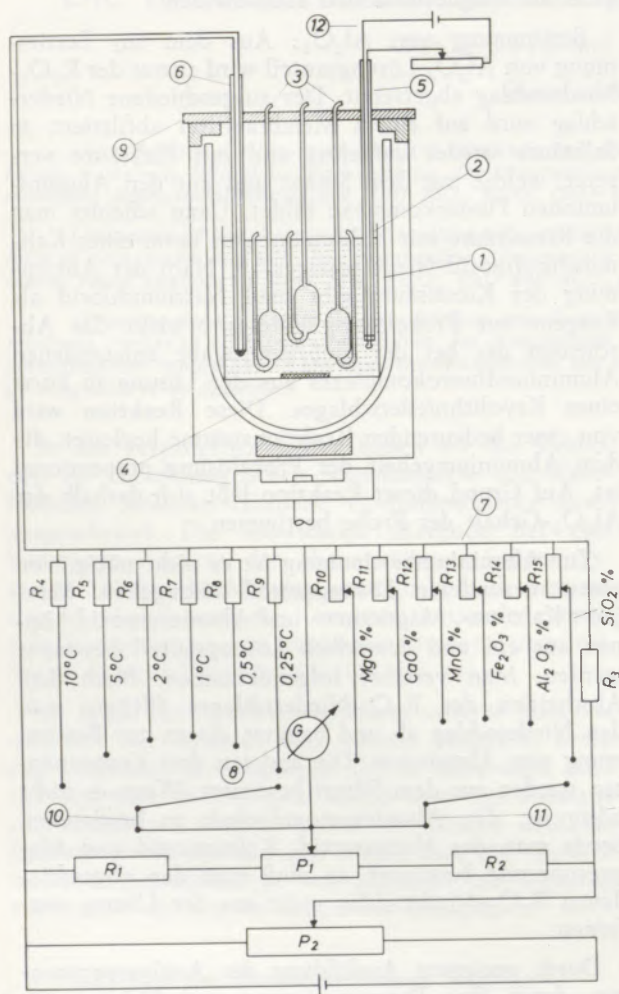


Abb. 1

Skizze der Versuchseinrichtung

1. Meßzelle, 2. Kunststoffbecher, 3. Tauchpipette, 4. Magnetisches Rührwerk, 5. Wärmeträger, 6. Thermistor, 7. Wheatstone-Brücke, 8. Anzeiginstrument, 9. Kunststoffdeckel, 10. Meßbereich-Umschalter, 11. Schalter für prozentuelle Auswertung, 12. Vorschaltwiderstand

Die Meßzelle ist entweder ein Dewar-Gefäß, oder ein doppelwandiges Gefäß, daß mit Leitungswasser temperiert wird.

Die Probelösung ist in einem Kunststoffbecher untergebracht, da die Bestimmungen fallweise in einer flußsäurehaltigen Lösung ausgeführt werden. Aus demselben Grund sind die in die Probelösung tauchenden Pipetten, Heizkörper, Weicheisen-Rührkörper und Thermistoren mit einem, der Flußsäure gegenüber widerstandsfähigen Kunststoff-Polyakrylat-Überzug versehen.

Die Reagentien werden aus Tauchpipetten zugegeben. Die Tauchpipetten ermöglichen das Eintauchen

der Reagenslösungen in die Probelösung, ohne daß die beiden Lösungen vor dem Zusammengießen miteinander vermischt werden. Auf diese Weise werden die zwischen den beiden Lösungen bestehenden Temperaturunterschiede binnen einigen Minuten ausgeglichen. Die Probelösung dient im wesentlichen als Thermostat für die Reagenslösungen. Nach dem Temperaturengleich innerhalb des Systems werden die Reagenslösungen mit Hilfe eines Ventilators in die Probelösung hineingedrückt.

Der in die Probelösung eintauchende Heizkörper kompensiert den Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die Zimmertemperatur aufweisende Probelösung kühlt nämlich infolge der Verdampfung ein wenig ab. Die Abkühlung der Lösung kann an dem in die Wheatstonebrücke eingebauten Galvanometer verfolgt werden. Der in die Lösung eingetauchte Heizkörper, dessen Leistung mittels eines zwischengeschalteten, geeigneten Potentiometers empfindlich reguliert werden kann. (Abb. 1, 12), erlaubt eine Kompensierung der Abkühlung der Probelösung mittels der durch den Heizkörper gelieferten Wärmemenge und zwar derart, daß sich die Temperatur der Probelösung binnen 30 Sekunden nicht ändert. Man kann das am Galvanometer kontrollieren, denn in diesem Falle bleibt der Galvanometerzeiger unbeweglich stehen. Wenn man diesen Zustand erreicht hat, so kann man mit der Messung anfangen, da ein Zeitraum von 30 Sekunden meist zur Ausführung einer Bestimmung genügt.

Die Temperaturänderung der Probelösung wird mit einem Thermistor gemessen, welcher in den einem Zweig der Wheatstonebrücke eingeschaltet ist. Die Wheatstonebrücke ist derart ausgebildet, daß man den Meßbereich durch einfache Umschaltung in mehrere Temperaturintervalle trennen kann. Bei der empfindlichsten Stufe entspricht ein Galvanometerausschlag von 1000 Skalenteilen einer Temperaturänderung von 0,25 °C und bei der am wenigsten empfindlichen Stufe einer solchen von 10 °C (Abb. 1, 10.). Die in die Wheatstonebrücke eingebauten Potentiometer (Abb. 1, 11.) ermöglichen eine laufende Veränderung der Galvanometer-Empfindlichkeit. Mit Hilfe dieser Potentiometer kann man den Galvanometerausschlag dem Prozentgehalt der zu bestimmenden Komponente proportional einstellen. In den Direktthermom-Apparat sind 24 Shunt-Potentiometer eingebaut und so kann man den Apparat zur Direktanzeige in Prozent von 24 verschiedenen Komponenten programmieren.

Die thermometrische Analyse besteht aus folgenden Abschnitten

Die Probelösung wird der Analysenvorschrift gemäß vorbereitet und die Temperatur dieser entsprechend vorbereiteten und auf das vorgeschriebene Volumen ergänzten Probelösung wird der Temperatur der Meßzelle angeglichen.

Die Probelösung wird in einen Kunststoffbecher eingefüllt und mitsamt dem Kunststoffbecher in die Meßzelle eingesetzt.

Die Tauchpipetten werden mit den vorgeschriebenen Reagentien gefüllt, indem man sie in die Reagenslösung eintaucht. Danach wird der Reagensüberschuß von der Außenseite der Pipetten abgespült und die Pipetten werden in der entsprechenden Aufnahmeöffnung des Analysenapparates befestigt.

Die mit dem Reagens gefüllten Pipetten, der Kalorifer und der Thermistor, sowie die Weicheisen-Rührkörper werden in die Probelösung eingetaucht.

Der Rührer wird eingeschaltet und dann wird — in Abhängigkeit von dem Volumen der Tauchpipetten — eine Wartepause von 2 bis 4 Minuten eingeschaltet, bis die Temperaturunterschiede innerhalb des Systems ausgeglichen sind.

Jetzt wird der Shunt eingeschaltet, welcher die direkte Ablesung des Prozentgehaltes der gesuchten Komponente ermöglicht.

Die Wheatstonebrücke wird soweit kompensiert, daß der Galvanometerzeiger in die Nullstellung kommt.

Das Reagens wird in die Probelösung eingeführt und am Anzeigeelement wird der Prozentgehalt der zu bestimmenden Komponente abgelesen.

Wenn man in derselben Probelösung nacheinander mehrere Komponenten bestimmen will, so wird einfach, nachdem nach der Zugabe des ersten Reagens der Galvanometerzeiger stehenblieb und der Prozentgehalt der gesuchten Komponente abgelesen wurde, der folgende Shunt eingeschaltet, der für die Direktanzeige des Prozentgehaltes der folgenden gesuchten Komponente geeicht ist.

Danach wird die Wheatstonebrücke wieder kompensiert, damit der Galvanometerzeiger wieder in die Nullstellung kommt, das nächste Reagens wird in die Probelösung eingeführt, der Prozentgehalt der nächsten Komponente wird abgelesen usw.

Programmierung des Apparates: Die Programmierung des Apparates wird mit Hilfe von Standardproben bekannter Zusammensetzung ausgeführt. Die Standardprobe wird der Analysenvorschrift gemäß in Lösung gebracht und der allgemeinen Arbeitsvorschrift gemäß analysiert, jedoch mit dem Unterschied, daß man hier die Konzentration der gesuchten Komponente noch nicht unmittelbar in Prozent ablesen kann, weil der Widerstandswert der Shunt-Potentiometer noch nicht für die Ablesung in Prozent geeicht wurde. Bei der Programmierung verfährt man so, daß man denjenigen Shunt-Potentiometer einschaltet, den man zur unmittelbaren Auswertung des Prozentgehaltes der gesuchten Komponente eichen will. Dann kompensiert man die Wheatstonebrücke soweit, daß der Galvanometerzeiger die Nullstellung einnimmt. Jetzt wird das Reagens in die Probelösung eingeführt und sobald nach der Zugabe des Reagens der Galvanometerzeiger irgendwo stehenbleibt, wird der Widerstandswert des Shunt-Potentiometers solange verändert, bis der an der Galvanometerskala abgelesene Wert dem im Analysenattest angegebenen Prozentgehalt der gesuchten Komponente entspricht. Wenn z. B. der MgO-Gehalt der Magnesit-Standard-Probe 43,9 % beträgt, so ändert man den

Widerstandswert des Shunt-Potentiometers solange, bis nach der Zugabe des Reagens der Galvanometerzeiger bei dem Skalenteil 439 stehenbleibt.

Wenn der Widerstandswert des Shunt-Potentiometers mit einer Standardprobe von bekannter Zusammensetzung schon einmal eingestellt ist, so kann man bei den folgenden Analysen den MgO-Gehalt der Proben mit unbekannter Zusammensetzung schon unmittelbar in Prozent ablesen. Bei der Eichung der zur Auswertung der anderen Komponenten einzustellenden Shunt-Potentiometer verfährt man ebenso.

Praktische Ausführungsart der Bestimmung

Vorbereitung der Stammlösung

Man wiegt 10 g der feingepulverten Magnesit- oder Dolomitprobe in ein hochwandiges 600 ml-Becherglas ein, suspendiert die Probe in 50 ml dest. Wasser, gibt 50 ml Salzsäure (sp. G. 1,19) hinzu, bedeckt das Becherglas mit einem Uhrglas und löst unter Erwärmen. Nach 6 bis 8 Minuten langem Erwärmen wird durch ein Filterpapier von mittlerer Dichte in einen 500 ml-Meßkolben abfiltriert. Das Filterpapier mitsamt dem auf dem Papier zurückgebliebenen säureunlöslichen Anteil wird ein paarmal mit wenig dest. Wasser gewaschen und das feuchte Filterpapier wird in eine 45 mm tiefe Silberschale mit 90 mm Durchmesser gelegt. Man gibt 30 g Kalilauge hinzu und schließt über einem Bunsenbrenner auf. Bei dem Aufschluß wird das Papier in Form von Kohlendioxid und Wasserdampf entfernt. Wenn das starke Schäumen in der Silberschale aufgehört hat, wird die Schmelze intensiver erhitzt, bis ihre Oberfläche sich völlig beruhigt hat. Dann wird die Silberschale abgekühlt, die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, und die Silberschale wird mit einer im Verhältnis von 1 : 20 verdünnten Salzsäure durchgespült. Die bei der Auslaugung erhaltene Lösung wird mit 70 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert und nach dem Abkühlen in dem 500 ml-Meßkolben mit dem Filtrat vereinigt und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die so erhaltene Stammlösung wird zur Bestimmung der verschiedenen Komponenten benützt.

Reagentien zur Bestimmung von Eisen und Kieselsäure

Natriumpolysulfidlösung. Darstellung: Man sättigt eine 30 %ige Natriumsulfidlösung unter intensivem Umrühren mit dem Magnetrührer mit Schwefelpulver. Nach 15 bis 20 Minuten langem Umrühren entfernt man den Überschuß des Schwefelpulvers durch Filtrieren über ein Faltenfilter und benützt die so erhaltene Lösung zu den Analysen.

Quecksilber-II-Chloridlösung, gesättigt

Ammonium-Peroxidisulfatlösung ohne Verdünnungswärme. Darstellung: Die Einwaage von 220 g kristallisiertem Ammonium-Peroxidisulfat wird in dest. Wasser gelöst und nach beendeter Auflösung wird das Volumen der Lösung mit dest. Wasser auf

1000 ml ergänzt. Die Kontrolle des Reagens wird weiter unten beschrieben.

Flußsäure ohne Verdünnungswärme. Man löst 380 g Karbamid in 1000 ml 40 %iger Flußsäure (Kontrolle des Reagens siehe weiter unten).

Bei den thermometrischen Analysen mit direkter Prozentanzeige ist es wesentlich, daß die Bestimmungen nicht durch etwaige, aus den verschiedenen Nebenreaktionen stammenden Wärmeeffekte gestört werden. Solche störenden Wärmeeffekte sind z. B. auch die Verdünnungswärme und die Vermischungswärme. Deshalb müssen die zu den Bestimmungen angewandten Reagentien so hergestellt werden, daß sie bei Vermischung mit der Probelösung keine aus der Verdünnungswärme, Dissoziationswärme oder Vermischungswärme abzuleitenden Wärmeeffekte hervorrufen. Wenn aber solche dennoch auftreten, so sollen sie einander derart kompensieren, daß ihre Resultierende gleich Null wird. Wenn man die Analysen mit den in unserem Laboratorium angewandten Reagentien ausführt, so ergeben sich bei der Vermischung der Reagentien in den oben angegebenen Konzentrationen keine Vermischungswärmen. Es kann jedoch vorkommen, daß in anderen Laboratorien die Ausgangskonzentration der im Handel befindlichen Reagentien (Salzsäure, Flußsäure) eine andere ist. Deshalb muß man mit einem Blindversuch kontrollieren, ob die Reagentien in der von uns angegebenen Zusammensetzung bei der Vermischung mit der Probelösung eine Vermischungswärme hervorrufen oder nicht. Wenn der erstere Fall eintritt, so muß man die Reagenskonzentration korrigieren.

Kontrolle der Ammonium-Peroxidisulfatlösung: Eine Einwaage von 30 g Kaliumhydroxyd wird in dest. Wasser gelöst und nach der Auflösung wird 120 ml konz. Salzsäure zugegeben. Die Probe wird nämlich mit dieser Laugenmenge aufgeschlossen und mit dieser Säuremenge angesäuert. Dann wird das Volumen der Lösung mit dest. Wasser auf 500 ml ergänzt. Aus der so bereiteten Blindprobenlösung entnimmt man 200 ml. Die Temperatur dieser Lösung wird auf die Temperatur der Meßzelle eingestellt, die Lösung wird in einen Kunststoffbecher gegossen und mit einigen Tropfen Natriumpolysulfidlösung und 10 ml Quecksilberchloridlösung versetzt. Man stellt die Lösung in die Meßzelle und füllt eine 5 ml-Tauchpipette mit der Ammonium-Peroxidisulfatlösung. Dann taucht man die Tauchpipette, den Thermistor, den Rührer und den Kalorifer in die Probelösung und nach dem Ausgleich der Temperaturunterschiede führt man die Ammonium-Peroxidisulfatlösung in die Probelösung ein. Dabei beobachtet man am Galvanometer, ob sich bei der Vermischung die Probelösung erwärmt oder abkühlt. Wenn sich die Probelösung erwärmt, so erhöht man die Konzentration der angewandten Ammonium-Peroxidisulfatlösung, indem man noch ein paar Gramm festes Ammoniumperoxidisulfat darin auflöst. Wenn sich die Probelösung abkühlt, so verdünnt man sie mit einigen ml Wasser, bis schließlich bei wiederholter Kontrolle die Verdünnungswärme praktisch verschwindet.

Kontrolle der Flußsäure ohne Verdünnungswärme

Aus der Lösung des Blindversuches, die nach dem vorigen Punkt dargestellt wurde, entnimmt man 200 ml und gibt einige Tropfen Natriumpolysulfidlösung und 10 ml Quecksilber-II-Chloridlösung dazu. Man stellt die Temperatur der Lösung auf die Temperatur der Meßzelle ein, füllt die Probelösung in einen Kunststoffbecher und stellt diesen in die Meßzelle. Man füllt eine 5 ml-Tauchpipette mit der Ammoniumperoxidisulfatlösung und eine aus Platin hergestellte 5 ml-Tauchpipette mit Flußsäure ohne Verdünnungswärme. Die Tauchpipetten und der Thermistor werden in die Probelösung getaucht und nach dem Ausgleich der Temperaturunterschiede wird zuerst die Ammoniumperoxidisulfatlösung, und danach die Flußsäure ohne Verdünnungswärme in die Probelösung eingeführt. Dabei beobachtet man am Galvanometer, ob sich auf Zugabe der Flußsäure die Temperatur der Probelösung verändert hat. Wenn sich die Probelösung erwärmt hat, so löst man noch einiger Gramm Karbamid in der Flußsäure, wenn sie sich jedoch abgekühlt hat, so gibt man noch einige ml Flußsäure hinzu, bis schließlich bei Wiederholung der obigen Kontrolle die Verdünnungswärme praktisch verschwindet.

Von der Flußsäure ohne Verdünnungswärme ist es angebracht auf einmal eine größere Portion herzustellen, denn auf diese Weise kann man mehrere Hundert oder mehrere Tausend Bestimmungen ausführen, ohne daß es nötig wäre, die Reagenskonzentration erneut einzustellen.

Nach der Kontrolle und dem Einstellen der Reagentien wird die Bestimmung des Eisen- und Kieselsäuregehaltes folgendermaßen ausgeführt:

Bestimmung des Eisengehaltes: Man entnimmt 200 ml Lösung aus der Stammlösung und stellt die Temperatur des entnommenen Lösungsanteiles auf die Temperatur der Meßzelle ein. Dann reduziert man die in der Lösung befindlichen Eisen-III-Ionen mit einigen Tropfen Natriumpolysulfidlösung unter intensivem Umrühren. Da in den Magnesit- und Dolomitproben das Eisen meist in der zweiwertigen Form enthalten ist, genügt es, zur Reduktion nur einige Tropfen Polysulfid zu benutzen. Von der Beendigung der Reduktion überzeugt man sich durch eine Tüpfelprobe auf einem mit Kaliumrhodanid getränkten Filterpapier. Nach beendeter Reduktion gibt man 10 ml Quecksilber-II-Chloridlösung zur Probelösung und füllt sodann eine 5 ml-Tauchpipette mit verdünnungswärmefreier Ammoniumperoxidisulfatlösung und eine 5 ml-Tauchpipette aus Platin mit verdünnungswärmefreier Flußsäure. Man taucht die Reagentien, den Thermistor, den elektrischen Heizkörper und den Magnetprüher in die Probelösung und beobachtet, ob nach Verlauf von 3 Minuten zwischen der Probelösung und der Umgebung ein Wärmeaustausch auftritt oder nicht. Falls der Galvanometerzeiger nicht ausschlägt, so kann man mit der Messung beginnen. Wenn sich die Probelösung abkühlt, so schaltet man den Heizkörper ein und regelt dessen Leistung solcherart, daß der Galvanometerzeiger ungefähr 30 Sekunden lang unbeweglich bleibt.

Jetzt schaltet man den Shunt ein, der zur unmittelbaren prozentuellen Auswertung des Eisengehaltes geeicht wurde und kompensiert die Wheatstonebrücke soweit, daß der Galvanometerzeiger in die Nullstellung kommt. Man drückt die Ammoniumperoxidsulfatlösung in die Probelösung hinein und nach Beendigung der Reaktion liest man am Anzeiginstrument den Eisengehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab. Den Widerstandswert des zur Auswertung des Eisengehaltes geeichten Shuntes kann man nach Belieben so einstellen, daß sich der Eisengehalt am Galvanometer in FeO- oder Fe₂O₃-% ablesen läßt.

Bestimmung des Kieselsäuregehaltes: Nach der Bestimmung des Eisengehaltes schaltet man den Shunt ein, der zur Auswertung des Kieselsäuregehaltes geeicht wurde und drückt aus der Platin-Tauchpipette die Flußsäure ohne Verdünnungswärme in die Probelösung. Wenn der Galvanometerzeiger stehenbleibt, liest man den Kieselsäuregehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab.

Reagentien zur Bestimmung von Manganoxid, Kalziumoxid und Magnesiumoxid

Ammoniumchlorid.

Ammoniak, sp. G. 0,91.

Salpetersäure 1 : 1.

Kalziumchloridlösung mit 10 mg/ml CaO-Gehalt.

Kaliumpermanganatlösung. Darstellung: Zu 1000 ml einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung gibt man 1000 ml dest. Wasser.

Darstellung der Kaliumoxalatlösung ohne Verdünnungswärme: Zu je 1000 ml einer gesättigten Kaliumoxalatlösung gibt man 100 ml dest. Wasser.

Darstellung einer Diammoniumhydrophosphatlösung ohne Verdünnungswärme: Zu je 1000 ml einer kalt gesättigten Diammoniumhydrophosphatlösung gibt man 100 ml dest. Wasser.

Kontrolle der Reagentien. Die Reagentien ohne Verdünnungswärme werden mittels eines Blindversuches daraufhin geprüft, ob sie eine Verdünnungswärme aufweisen oder nicht. Wenn das erstere der Fall ist, so werden sie korrigiert.

Kontrolle der Kaliumpermanganatlösung. Man löst 30 g Kaliumhydroxid in dest. Wasser, gibt nach beendeter Auflösung 120 ml Salzsäure (sp. G. 1,19) hinzu und ergänzt das Volumen der Lösung in einem Meßkolben mit dest. Wasser auf 500 ml. Zu 100 ml der so dargestellten Blindprobe gibt man 5 ml Salpetersäure und 10 g Ammoniumchlorid und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak. Zur genau neutralen Lösung gibt man noch weitere 5 ml Ammoniak im Überschuß hinzu und ergänzt das Volumen der Lösung mit dest. Wasser auf 200 ml. Die Temperatur der Lösung wird auf die Temperatur der Meßzelle eingestellt und dann wird aus einer Tauchpipette 1 ml Kaliumpermanganatlösung zugegeben, wobei man die Temperaturänderung der Probelösung mißt.

Wenn die Lösung erwärmt wird, so erhöht man die Konzentration der als Reagens angewandten Permanganatlösung. Wenn sich die Lösung abkühlt, so verdünnt man die Permanganatlösung solange, bis bei Wiederholung des Blindversuches die Verdünnungswärme praktisch verschwindet.

Kontrolle der Verdünnungswärme von Kaliumoxalat. Die Blindprobe wird ebenso vorbereitet, wie bei der Kontrolle der Kaliumpermanganatlösung beschrieben wurde. Zu der vorbereiteten Probelösung gibt man zuerst aus einer 1 ml-Tauchpipette Kaliumpermanganatlösung und dann aus einer 8 ml-Tauchpipette Kaliumoxalatlösung hinzu. Wenn sich die Blindprobe erwärmt, so versetzt man das Kaliumoxalatreagens mit einigen ml Ammoniak. Wenn sich die Blindprobe abkühlt, so gibt man einige ml 1 : 1 Salzsäure zur Kaliumoxalatlösung, bis die Verdünnungswärme bei Wiederholung der Blindprobe praktisch verschwindet. Wenn im Betrieb der Manganoxidgehalt der Magnesit- und Dolomitproben nicht bestimmt wird, so kann man bei der Kontrolle des Kaliumoxalats die Zugabe von Kaliumpermanganat weglassen.

Kontrolle der Verdünnungswärme der Diammoniumhydrogenphosphatlösung: Die zum Blindversuch nötige Probenlösung wird ebenso vorbereitet, wie bei der Kontrolle der Kaliumpermanganatlösung beschrieben wurde. Bei der Kontrolle füllt man 3 Tauchpipetten mit den Reagentien, und zwar eine 1 ml-Tauchpipette mit der Kaliumpermanganatlösung, eine 8 ml-Tauchpipette mit der Kaliumoxalatlösung und eine 12 ml-Tauchpipette mit der Diammoniumhydrogenphosphatlösung. Man taucht die Tauchpipetten in die Probelösung und nach dem Eintreten des Temperatenausgleiches innerhalb des Systems führt man zuerst die Kaliumpermanganatlösung, sodann die Kaliumoxalatlösung und schließlich die Diammoniumhydrogenphosphatlösung in die Probelösung ein, wobei man am Galvanometer die Temperaturänderung der Probelösung verfolgt. Wenn sich die Probelösung bei Zugabe der Diammoniumhydrogenphosphatlösung erwärmt, dann gibt man unter intensivem Verrühren einige ml Ammoniak (sp. G. 0,91) zur Reagenslösung. Wenn sich die Probelösung abkühlt, so gibt man einige ml 1 : 1 Salzsäure zur Reagenslösung, bis schließlich bei Wiederholung des Blindversuches die Verdünnungswärme des Reagens praktisch verschwindet. Das eingestellte Reagens muß in einer gut schließenden Flasche aufbewahrt werden. Andernfalls kann sich nämlich infolge der Verdampfung von Ammoniak der pH-Wert und die Verdünnungswärme der Lösung ändern.

Bestimmung von MnO, CaO und MgO aus ein und demselben Lösungsanteil.

Bestimmung des MnO-Gehaltes. Man entnimmt aus der Stammlösung einen Lösungsanteil von 100 ml, gibt 5 ml Salpetersäure hinzu und kocht intensiv eine Minute lang. Dann gibt man 10 g festes Ammoniumchlorid und 30 ml dest. Wasser hinzu. Wenn der zu erwartende Kalziumoxidgehalt der Probe unter 10 % liegt, so gibt man mit einer Pipette 20 ml der Kalziumchlorid-Stammlösung zu der Pro-

belösung, was einer Kalziummenge von 200 mg entspricht. Bei Substanzen mit Kalziumoxidgehalten über 10 % kann dieser Schritt entfallen. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, bis sich der R_2O_3 -Niederschlag abzuscheiden beginnt und dann wird noch 5 ml Ammoniak im Überschuß zu der Probelösung gegeben. Dann kühlt man die Lösung ab und füllt sie in einem 200 ml-Meßkolben mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Man gießt die so vorbereitete Probelösung mitsamt dem Niederschlag in einen trockenen Kunststoffbecher und stellt diesen in die Meßzelle des Analyseapparates. Man füllt drei Tauchpipetten mit den Reagentien, und zwar eine 1 ml-Pipette mit Kaliumpermanganatlösung ohne Verdünnungswärme, eine 8 ml-Pipette mit Kaliumoxalatlösung ohne Verdünnungswärme und eine 12 ml-Pipette mit Diammoniumhydrogenphosphatlösung ohne Verdünnungswärme. Die Tauchpipetten werden in die Probelösung eingetaucht und nach dem Ausgleich der Temperaturunterschiede schaltet man den Shunt ein, der zur unmittelbaren Auswertung des Prozentgehaltes an Manganoxid geeicht wurde. Man kompensiert die Wheatstonebrücke soweit, daß der Galvanometerzeiger in die Nullstellung kommt und führt das Kaliumpermanganatreagens in die Probelösung ein. Nach dem Ablauf der Reaktion, die ungefähr 30 Sekunden in Anspruch nimmt, liest man am Galvanometer den MnO -Gehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab.

Bestimmung von Kalziumoxid: Nach der Bestimmung des Manganoxidgehaltes schaltet man den Shunt ein, der für die prozentuelle Auswertung des Kalziumoxidgehaltes geeicht wurde und kompensiert die Wheatstonebrücke soweit, daß der Galvanometerzeiger wiederum in Nullstellung kommt. Dann führt man die Kaliumoxalat-Reagenslösung in die Probelösung ein. Nach dem Ablauf der Reaktion, den das Stehenbleiben des Galvanometers anzeigt, liest man am Galvanometer den CaO -Gehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab. Falls man vor der Bestimmung 200 mg CaO zur Probelösung gegeben hat — was bei einer Einwaage von 2 g einem CaO -Gehalt von 10 % entspricht — so muß man von dem abgelesenen Wert 10 % abziehen. Wenn der Betrieb die Bestimmung von MnO nicht erfordert, so kann man die Bestimmung von MnO weglassen und die Analyse unmittelbar mit der Kalziumbestimmung, also mit der Zugabe von Kaliumoxalat beginnen.

Bestimmung von Magnesiumoxid: Nach der Bestimmung des Kalziumgehaltes schaltet man den Shunt ein, der zur unmittelbaren prozentuellen Auswertung des Magnesiumoxidgehaltes geeicht wurde und kompensiert die Wheatstonebrücke wiederum soweit, bis der Galvanometerzeiger in die Nullstellung gerät. Dann führt man die Diammoniumhydrogenphosphatlösung in die Probelösung ein und nach dem Stehenbleiben des Galvanometerzeigers liest man den MgO -Gehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab.

Reagentien zur Bestimmung von Aluminium

Ammoniumchlorid, fest.

Flußsäure, 40 %ig.

Salzsäure, 1 : 1.

Salpetersäure 1 : 1.

Kaliumchloridlösung, 25 %ig.

Natriumchloridlösung ohne Verdünnungswärme. Darstellung: Man löst 300 g Natriumchlorid in 1000 ml Wasser und gibt nach beendeter Auflösung 20 ml Triethanolamin hinzu.

Kontrolle des Reagens. Man vermischt 10 ml Salzsäure mit 2 ml Flußsäure und ergänzt das Volumen dieser Lösung mit dest. Wasser auf 30 ml. Man gießt die so vorbereitete Lösung in die Halbmikro-Temperierzelle des Analyseapparates (Abb. 2, 1.),

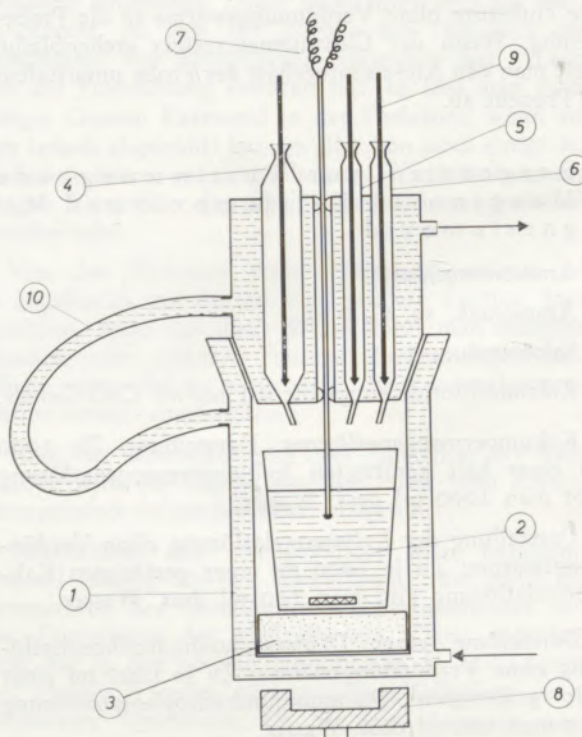


Abb. 2

Skizze der Halbmikro-Versuchseinrichtung

1. Meßzelle, 2. Kunststoffbecher, 3. Poliurethan-Schaum, 4., 5., 6. wassergekühlte Temperierkammern, 7. Thermistor, 8. Magnetisches Rührwerk, 9. Verschlussventil, 10. Gummischlauch

in eine der beiden restlichen Temperierzellen gießt man 2 ml Kaliumchloridlösung, in die andere 2 ml Natriumchloridlösung. Nach einer Wartedauer von 3 Minuten läßt man die Probelösung und die Kaliumchloridlösung in den in der Meßzelle befindlichen kleinen Kunststoffbecher einfließen, wobei man die Lösung vorsichtig mit dem Magnetrührer umrührt. Dann kompensiert man die Wheatstonebrücke und gießt das Natriumchloridreagens zur Lösung, wobei man am Galvanometer beobachtet, ob sich die Temperatur der Probelösung ändert. Wenn die Temperatur der Lösung unverändert bleibt, dann kann man das Reagens ohne Veränderung zu den Bestimmungen benutzen. Wenn sich die Lösung erwärmt, so

Tabelle 1

Bei der Analyse von Magnesit und Dolomit Standard-Proben mit verschiedenem SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO und MgO Gehalt erhaltene Resultate

Probezeichen	Gehalt	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
Magnesit O II 6-02-001	Angegebener Gehalt	1,64	4,22	0,21	3,56	41,33
	Thermometrisch gef.	1,68	4,13	0,16	3,5	41,4
Magnesit K. II 6-02-002	Angegebener Gehalt	1,42	3,72	0,48	0,85	43,94
	Thermometrisch gef.	1,50	3,61	0,40	0,60	43,7
Magnesit VKI 213	Angegebener Gehalt	0,82	3,70	0,37	1,64	41,7
	Thermometrisch gef.	0,88	3,80	0,50	1,40	41,3
Gebranntes Dolomit D. 2.	Angegebener Gehalt	0,95	2,10	0,27	52,4	43,1
	Thermometrisch gef.	1,0	2,18	0,19	52,8	43,5
Dolomit D. 7.	Angegebener Gehalt	3,90	1,62	0,41	26,9	19,7
	Thermometrisch gef.	3,78	1,80	0,50	27,1	19,9

muß man einige ml 2 n Salzsäure zu dem Reagens zugeben. Wenn sie sich abkühlt, so gibt man einige ml Triethanolamin hinzu, bis die Verdünnungswärme bei wiederholter Kontrolle praktisch verschwindet.

Praktische Ausführungsart der Aluminiumbestimmung: Man kann den Aluminiumoxidgehalt in einem besonders zu diesem Zweck aus der Stammlösung entnommenen Lösungsanteil bestimmen, doch kann die Bestimmung auch in dem zur Bestimmung von Manganoxid, Kalziumoxid und Magnesiumoxid entnommenen Lösungsanteil geschehen. Aus der Stammlösung entnimmt man einen Lösungsanteil von 100 ml, gibt 5 ml Salpetersäure und 10 g festes Ammonchlorid hinzu, erhitzt die Lösung zum Kochen und neutralisiert sie bis zur Abscheidung des R_2O_3 -Niederschlag. Man filtriert die heiße Lösung über ein Membranfilter mit mittlerer Porosität und 40 mm Durchmesser. Der Niederschlag wird einigemal mit 10 ml ammoniumchloridhaltigem Wasser gewaschen und dann mit 10 ml heißer Salzsäure von dem Filter abgelöst. Die salzsaure Lösung wird in einem besonderen Becherglas aufgefangen. Man gibt 2 ml Flußsäure zur salzsauren Lösung und ergänzt das Volumen der Lösung mit dest. Wasser auf 30 ml. Die Aluminiumbestimmung muß deshalb in einem so kleinen Lösungsvolumen ausgeführt werden, weil die von uns untersuchten Magnesite und Dolomite nur geringe Prozentanteile an Aluminiumoxid enthielten. Wenn man die Lösung nur auf ein Volumen von 30 ml anstatt der gebräuchlichen 200 ml auffüllt, so wird in der Probelösung die Konzentration der Aluminiumionen und so auch der bei der Reaktion auftretende Wärmeeffekt größer sein. Da das Volumen der Probelösung solcherart vermindert ist, wird zu den Analysen eine Halbmikro-Meßzelle benützt,

die an das zur Verfügung stehende Grundgerät einfach angeschlossen werden kann. Praktisch verfährt man bei der Analyse so, daß man die in einem Kunststoff-Meßzylinder auf 30 ml ergänzte Probelösung in die eine wassergekühlte Temperierkammer der Mikrozelle einfüllt, die ebenfalls mit einem, der Fluorsäure gegenüber widerstandsfähigen Überzug (Polyakrylat) versehen ist. In die andere Temperierkammer der Mikrozelle füllt man 2 ml Natrium-

Tabelle 2

Reproduzierbarkeitsuntersuchungen mit zwölf parallel Bestimmungen einer Magnesit Standard-Probe

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
im Attest angegebener Gehalt %	1,64	4,22	0,21	3,56	41,33
thermometrisch gef. Gehalt %	1,68	4,13	0,15	3,4	41,5
	1,62	4,28	0,19	3,4	41,3
	1,63	4,30	0,27	3,6	41,2
	1,70	4,32	0,18	3,7	41,2
	1,59	4,17	0,29	3,3	41,2
	1,62	4,26	0,24	3,3	41,5
	1,66	4,15	0,16	3,5	41,6
	1,66	4,31	0,21	3,6	41,6
	1,60	4,34	0,22	3,7	41,7
	1,58	4,34	0,28	3,4	41,5
	1,53	4,28	0,30	3,4	41,6
	1,65	4,16	0,18	3,4	41,3

chloridlösung ohne Verdünnungswärme, und in die dritte Temperierkammer 2 ml Kaliumchloridlösung. Nach dem Verlauf einer Wartezeit von 5 Minuten, währenddessen die Temperaturunterschiede zwischen der Probelösung und den Reagenslösungen sich ausgleichen konnten, läßt man die Probelösung durch Aufheben des Verschlußventils in den in der Meßzelle befindlichen Kunststoffbecher einfließen und schaltet den Magnetrührer ein. Dann vermischt man die Probelösung noch mit der Kaliumchloridlösung, schaltet den Shunt ein, der zur unmittelbaren Auswertung des Prozentgehaltes von Al_2O_3 geeicht wurde und kompensiert die Wheatstonebrücke derart, daß der Galvanometerzeiger in der Nullstellung ist. Dann gibt man die Natriumchloridlösung zur

Probelösung und nach dem Stehenbleiben des Galvanometerzeigers liest man den Al_2O_3 -Gehalt der Probe unmittelbar in Prozent ab.

Mit der beschriebenen Methode haben wir mehrere Magnesit- und Dolomitstandardproben analysiert. Das Analysenresultat ist in Tabelle 1 im Vergleich zu den im Analysenattest angegebenen Werten angeführt.

Wir haben auch die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen untersucht. Die Tabelle 2 zeigt die Werte, die wir bei zwölf parallel ausgeführten Analysen einer aus dem Erzforschungsinstitut in Prag (Tschechoslowakei) stammenden Magnesit-Standardprobe erhalten haben.

Zusammenfassung

Es wurde eine Schnellmethode zur thermometrischen Analyse von Magnesit und Dolomit beschrieben. Der Methode gemäß wird die Probe mit Auflösen in Säure und einem Schnellaufschluß mit Kalilauge in Lösung gebracht und aus der so erhaltenen Stammlösung werden die verschiedenen Komponenten folgendermaßen bestimmt.

Bestimmung des Fe_2O_3 -Gehaltes: In dem zur Bestimmung entnommenen Lösungsanteil werden die Eisen-III-Ionen mit einer Natriumpolysulfidlösung reduziert und der Überschuß der Polysulfidlösung wird mit einer Quecksilber-II-Lösung gebunden. Dann gibt man eine Ammoniumperoxidisulfatlösung als Reagens zu der Probelösung, welche die Eisen-II-Ionen wieder zu Eisen-III-Ionen oxydiert, wobei man die im Laufe dieser Reaktion auftretende Temperaturänderung der Probelösung mißt. Nach der Bestimmung des Eisengehaltes wird die Kieselsäure in demselben Lösungsanteil unter Zugabe von Flußsäure als Reagens bestimmt.

Der MnO-, CaO- und MgO-Gehalt wird ebenfalls aus ein und demselben Lösungsanteil nacheinander bestimmt, indem man den entnommenen Lösungsanteil mit Ammoniak neutralisiert, und dann Kaliumpermanganat als Reagens zugibt, welches die Mangan-II-Ionen zu Mangan-IV oxydiert, wobei man die Temperaturänderung der Probelösung mißt, die dem MnO-Gehalt der Probe proportional ist.

Nach der Manganbestimmung werden die Kalziumionen mit Kaliumoxalat abgeschieden, wobei man die Temperaturänderung der Probelösung mißt, die dem CaO-Gehalt proportional ist. Nach dem Abscheiden des Kalziums werden die Magnesiumionen mit Diammoniumhydrophosphat abgeschieden, wobei man den Magnesiumgehalt aus der im Laufe dieser Reaktion auftretenden Temperaturänderung der Probelösung bestimmt.

Bei der Bestimmung der obigen Komponenten muß man keine Trennungen und Filtrierungen anwenden, deshalb erfordern auch die Bestimmungen sehr wenig Handarbeit und können sehr rasch ausgeführt werden. Eine Trennung ist nur bei der Bestimmung von Al_2O_3 nötig; in diesem Fall verfährt man so, daß man den ausgeschiedenen R_2O_3 -Niederschlag abfiltriert und mit Salzsäure wieder auflöst. Dann gibt man Flußsäure hinzu, welche mit den Aluminiumionen einen Fluorokomplex bildet und aus der so vorbereiteten Probelösung scheidet man die Aluminiumionen mit Natriumchlorid in Form eines Kryolitniederschlages ab, wobei man die Temperaturänderung der Probelösung mißt.

Die komplette Analyse einer Magnesit- oder Dolomitprobe kann durch eine Person — die Einwaage und das Aufschließen mit eingerechnet — binnen einer Stunde mit einer, den klassischen Naßmethoden gleichen Fehlergröße ausgeführt werden.

Summary

A rapid method for the thermometric analysis of magnesite and dolomite was described. According to this method the sample is dissolved in acid and brought into solution by a rapid opening with potash lye and from this primary solution the various components are determined the following way.

Determination of Fe_2O_3 content: The iron (III)-ions in the solution are reduced by a sodium polysulfide solution and the excess of the polysulfide solution is bound with mercury (II) solution. Then ammoniumperoxidedisulfate solution is added to the sample as

reagent which oxidizes the iron (II) ions again to iron (III)-ions, whereby the change in temperature during this reaction is measured. After determination of the iron content the silica is determined from the same solution by addition of hydrofluoric acid.

The MnO, CaO and MgO contents are also determined from the same solution in succession. The solution is neutralized by ammonia and potassium permanganate is added as reagent which oxidizes the manganese (II)-ions to manganese (IV)-ions whereby the change of temperature of the solution is measured.

After the determination of manganese the calcium ions are separated by potassium oxalate whereby the change of temperature which is in proportion to the CaO content is measured. Thereafter the magnesium ions are separated by addition of diammoniumhydrophosphate whereby the magnesia content is measured by the determination of the temperature change of the solution.

It is not necessary to filtrate or separate the components at the determination of the elements mentioned before. Therefore only little handwork has to be spent and the determinations can be made within short time. Filtration is necessary for the determination of Al_2O_3 ; in this case the procedure is to filtrate

the precipitated R_2O_3 and to dissolve the precipitate by hydrochloric acid.

After that, hydrofluoric acid is added which is forming together with the alumina ions a fluoric complex. From the solution prepared in such a way the aluminium ions are precipitated by addition of sodium chloride as cryolite, whereby the change of temperature of the solution is measured.

The complete analysis of a magnesite or dolomite sample can be carried out by one person, including weighing the sample and opening up, within one hour. The limits of errors are in the same range as of classical wet analysis methods.

Résumé

On a décrit une méthode rapide d'analyse thermométrique de magnésie et de dolomie. Selon cette méthode, l'échantillon est mis en solution par dissolution dans un acide et traitement rapide par la potasse caustique et les différents constituants sont ensuite déterminés dans cette solution initiale de la manière suivante.

Détermination de la teneur en Fe_2O_3 : dans les portions prélevées pour l'analyse, on réduit les ions de fer (III) avec une solution de polysulfure de sodium et l'excès de solution de polysulfure est lié avec une solution de mercure (II). On ajoute alors à la solution échantillon un réactif de solution de sulfate de peroxyde d'ammonium qui réoxyde les ions de fer (II) en ions de fer (III), la variation de température étant mesurée au cours de cette réaction. Après détermination de la teneur en fer, on effectue le dosage de la silice dans la même portion de solution en y ajoutant de l'acide fluorhydrique comme réactif.

Les teneurs en MnO, CaO et MgO sont également déterminées successivement dans une même portion de solution, cette dernière étant neutralisée par l'ammoniac, additionné de permanganate de potasse comme réactif qui oxyde les ions de manganèse (II) en ions de manganèse (IV), la variation de température est mesurée dans la solution car elle est proportionnelle à la teneur en MnO de l'échantillon.

Après dosage du manganèse les ions calcium sont séparés à l'oxalate de calcium, la variation de température étant mesurée dans la solution, car elle est proportionnelle à la teneur en CaO. Après séparation du calcium, les ions magnésium sont séparés avec de l'hydrophosphate de diammonium, la teneur en magnésium étant déterminée au cours de cette réaction d'après la variation de température de la solution.

Au cours de la détermination de ces constituants, aucune séparation ni filtration ne sont nécessaires et ces dosages n'exigent par conséquent que peu de manipulations et peuvent être effectués très rapidement. Une séparation n'est nécessaire que pour les dosages d' Al_2O_3 ; dans ce cas, on effectue une filtration pour séparer le précipité de R_2O_3 que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite de l'acide fluorhydrique qui forme avec les ions aluminium un complexe fluoré et l'on sépare de la solution ainsi préparée les ions aluminium avec du chlorure de sodium, sous forme d'un précipité de cryolite, en mesurant la variation de température de la solution.

L'analyse complète d'un échantillon de dolomie ou de magnésie peut être réalisée par une personne en une heure, y compris la pesée et la mise en solution, avec une erreur égale à celle obtenue dans les méthodes humides classiques.

Literaturverzeichnis

1. Sajó, I., Kohászati Lapok 7, 287, 1957.
2. Sajó, I., u. J. Ujváry, Z. anal. Chem. 202, 177, 1964.
3. Sajó, I., u. Frau B. Sipos, Z. anal. Chem. 222, 23, 1966.
4. Sajó, I., u. Frau B. Sipos, Silikattechnik, im Druck.
5. Sajó, I., Acta Chim. Hung., 6, 233, 1955.
6. Sajó, I., Acta Chim. Hung., 28, 259, 1961.
7. Jordan, J., u. E. I. Billingham, Anal. Chem. 33, 120, 1961.