

sächlich um sterische Hinderung handelt, oder ob die bessere Lichtechtheit auf die Änderung in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen ist. Da in den von mir studierten Fällen letzteres wahrscheinlicher war, sehe ich an dieser Stelle davon ab, Beispiele anzuführen.

Diese 4 bzw. 5 Punkte, welche deutlich den großen Unterschied zwischen der Oxydation von Farbstoffen mittels oxydierender Agenzien im Dunkeln und der photochemischen Autoxydation erkennen lassen, machen es wahrscheinlich, daß man bei der Mehrzahl der Farbstoffe keinen Parallelismus zwischen Licht- und Dunkeloxydation finden wird. Eine Prüfungsmethode der Lichtechtheit von Färbungen oder Farblacken mittels Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat ist daher nicht angängig. Diese Tatsache war ja in der Praxis längst bekannt, um so weniger sollte daher eine schon vom theoretischen Standpunkte aus unzutreffende Methode von wissenschaftlicher Seite vorgeschlagen werden.

Über die Krystallisation reiner Aluminiumsalze aus eisenhaltigen Lösungen, sowie über die künstliche Darstellung des Halotrichits.

Von F. WIRTH.

(Eingeg. 17./12. 1912.)

Die Darstellung eisenfreien Aluminiumsulfates aus sauren Bauxitaufschläßen ist auch heute noch mit Schwierigkeiten verbunden. Durch Krystallisation der eisenhaltigen Lauge kann man niemals das Eisen gänzlich vom Aluminium trennen. Will man daher eine technisch vollkommen eisenfreie schwefelsaure Tonerde herstellen, so muß das Eisen auf chemischem Wege beseitigt werden¹⁾. Man ermittelt die vorhandene Menge Eisen, gibt die berechnete Menge Chlorkalklösung zu und fällt alles Eisen mit Ferrocyankalium. Diese Fällung erfordert ein sehr genaues Arbeiten, ist aber notwendig, da manche Industrien, wie die Papierfabrikation, die Färberei, ein absolut eisenfreies Aluminiumsulfat verlangen.

Ich versuchte es nun, um die lästige Fällung zu vermeiden, durch einen Krystallisationsprozeß eisenfreies Aluminiumsulfat darzustellen, und zwar ließ ich die schwefelsaure Tonerde aus Lösungen, die das Eisen als Oxydul-salz enthielten, krystallisieren. Um eine genaue Übersicht über den Krystallisationsgang zu bekommen, bestimmte ich zunächst die Löslichkeitsverhältnisse des Aluminiumsulfates bei steigendem Gehalt von Ferrosulfat und umgekehrt. Auch legte ich die Existenzbedingungen des dabei auftretenden Doppelsalzes $\text{FeSO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ fest.

I.

Die künstliche Darstellung des Halotrichits. Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung von Aluminiumsulfat und Ferrosulfat.

Das Ferroaluminumsulfat, $\text{FeSO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kommt in der Natur als Halotrichit oder sog. Federalau in weißen bis gelblichweißen seidenartig faserigen Krystallen vor, die an der Luft durch Oxydation dunkel bis erdig werden. Forchhamer fand ihn als vulkanische Efflorescens auf Island, Paterson²⁾ in Form weißer Krystallaggregate als Auswitterung auf Ziegeln, welche der Wirkung von schwefliger Säure ausgesetzt waren. Diese beiden Beobachtungen stimmen gut überein, da die Gasexhalationen der meisten Vulkane neben Wasserdampf und Kohlendioxyd viel schweflige Säure enthalten, die eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes verhindern. Bevor sich das Doppelsalz bildet, müssen natürlich die beiden Komponenten auftreten. In der Tat konnte z. B. O. Hauser³⁾ die Sulfate des Eisens und Aluminiums an Zersetzung- und Sublimationsprodukten der afrikanischen Virunga-Vulkane nachweisen.

Klauber⁴⁾ stellte den Halotrichit synthetisch dar. Nach seinen Versuchen scheidet er sich nur bei Gegenwart von viel freier Schwefelsäure aus den gemischten Lösungen der beiden Komponenten in langen, seideglänzenden, zu

¹⁾ Geuther in Dammers „Chemische Technologie der Neuzeit“ I, S. 477.

²⁾ Chem. N. 72, 289.

³⁾ Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Zentral-Afrika-Expedition 1907—1908. Bd. 1. Lieferung 2.

⁴⁾ L. A. 14, 261.

Büschen vereinigten Nadeln ab, wenn man die Lösung in einer unglasierten Schale längere Zeit in der Wärme stehen läßt. Die Darstellung gelingt nach diesem Autor auf keine Weise, wenn wenig oder gar keine überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist.

Das natürliche Vorkommen des Halotrichits beweist schon allein, daß die Angaben Klaubers nicht ganz richtig sein können, da in der Natur keine freie Schwefelsäure vorhanden ist. Bringt man gleiche Mengen gesättigter Ferrosulfat- und Aluminiumsulfatlösungen zusammen, so bleibt tatsächlich die Lösung ganz klar, solange man auch die Versuchsdauer ausdehnt. In 100 g einer gesättigten Lösung des Doppelsalzes sind nämlich, wie aus dem Diagramm ersichtlich, mehr Eisen und Aluminiumsulfat enthalten, als in je 50 g Flüssigkeit der gesättigten Lösung der einzelnen Komponenten enthalten sein kann. Beim Zusammengießen resultiert eine ungesättigte Lösung, so daß eine Krystallisation des Doppelsalzes unmöglich ist.

Bei Ausführung der Versuche, welche die Existenzbedingungen der drei möglichen Bodenkörper festlegen sollten, wurden folgende Beobachtungen gemacht.

1. Schüttelt man gleiche Mengen der gesättigten Sulfatlösungen mit festem Sulfat, so geht dies reichlich in Lösung. Die übersättigte Lösung bleibt je nach der Temperatur längere Zeit klar, und erst nach 2—3 Tagen ist die Ausfällung beendet. Bei Gegenwart freier Schwefelsäure ist die Krystallisationsgeschwindigkeit eine viel größere.

2. Da sich also Bildung und Abscheidung des Halotrichits nur langsam vollzieht, mußte auf Sättigung und Gleichgewicht besonders geachtet werden. Damit nicht durch Überkrustung eine Sättigung verhindert wird, wurden die sirupartigen Lösungen mit dem Bodenkörper gut durchgerührt, sobald die Doppelsalzbildung beendet erschien. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden die Gefäße zuerst bei 28—29° (also bei einer höheren als der Versuchstemperatur) längere Zeit geschüttelt, damit das Gleichgewicht von oben her erreicht wurde.

3. Eine teilweise Oxydation des Ferrosulfats wirkt natürlich störend auf das Gleichgewicht ein, da sich ja dann neue Moleküle in der Lösung bilden. Daß Ferro- und Ferrisalze chemisch miteinander unter Doppelsalzbildung reagieren, ist bekannt. Poomare⁵⁾ beschreibt ein Salz von der Zusammensetzung $\text{FeSO}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. Ferner ist von Abich⁶⁾ ein schwarzes Ferro-Ferrisulfat $3\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. In der Natur findet sich ein Doppelsalz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ als Römerit⁷⁾ in braunen Krystallen. Der Römerit wurde von R. Schatz⁸⁾ auf trocknem Wege dargestellt. Eine Darstellung des Minerals aus einer Ferro-Ferrisulfatlösung gelang bis jetzt nicht.

Um diese Fehlerquellen, welche eine teilweise Oxydation des Ferrosulfates in sich schließt, zu eliminieren, wählte ich folgende Versuchsanordnung:

Festes Aluminiumsulfat wurde mit ausgekochtem Wasser geschüttelt, und frisch mit Alkohol gefälltes Ferrosulfat in die Lösung eingetragen. Die Gefäße wurden sofort luftdicht verschlossen und in den Thermostaten gebracht. Nachstehende Tabelle bringt die erhaltenen Werte.

Lfd. Nr.	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind bei 25° gelöst				In 1000 g Flüssigkeit sind gel.	
		Al_2O_3 g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ g	Fe_2O_3 g	FeSO_4 g	Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Mol. FeSO_4
1	Aluminiumsulfat	8,303	27,82	—	—	0,8124	—
2	"	8,023	26,88	0,7897	1,502	0,785	0,0989
3	"	7,818	26,19	1,605	3,054	0,765	0,2010
4	Ferrosulfat . . .	—	—	12,01	22,84	—	1,503
5	"	1,740	5,826	10,39	19,76	0,1702	1,301
6	"	3,526	11,18	8,784	16,71	0,345	1,10
7	Aluminiumsulfat	7,420	24,86	3,010	5,727	0,726	0,377
8	und Ferroalumi-	7,348	24,62	3,074	5,849	0,719	0,385
9	niumsulfat	7,389	24,75	3,026	5,758	0,723	0,379
10	Ferrosulfat und	7,185	24,07	5,362	10,21	0,703	0,6715
11	Ferroaluminium- sulfat	7,215	24,17	5,541	10,542	0,706	0,6939

⁵⁾ Compt. rend. 18, 854 u. 892.

⁶⁾ Bihang Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1842, 5.

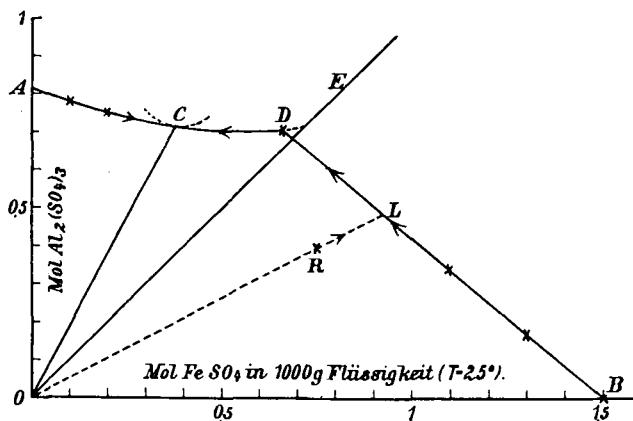
⁷⁾ Tschermak, A. W. 28, 272.

⁸⁾ Z. f. Kryst. u. Mineral. 37, 529 (1903).

Als Mittelwert für Punkt C, der die Löslichkeit des Doppelsalzes bei Gegenwart von festem Aluminiumsulfat darstellt, ergibt sich, 0,723 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und 0,38 Mol. FeSO_4 . Als Mittelwert für Punkt D, der die Löslichkeit des Doppelsalzes bei Gegenwart der anderen Komponente FeSO_4 repräsentiert, ergibt sich 0,7045 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und 0,6827 Mol. FeSO_4 . Diese beiden Werte wurden auch für das Diagramm benutzt. In demselben bedeutet die Kurve AC die Löslichkeit von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in Wasser bei steigendem Gehalt von FeSO_4 , die Kurve BD die Löslichkeit von Ferrosulfat in Wasser bei Gegenwart von Aluminiumsulfat in der Lösung, die Kurve CD die Löslichkeit des Doppelsalzes.

Aus dem Diagramm ist ohne weiteres ersichtlich, warum aus der Mischung der beiden gesättigten Lösungen der einzelnen Komponenten kein Doppelsalz ausfallen kann. In 1000 g Flüssigkeit einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung sind rund 0,8 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, und in 1000 g gesättigter Eisen-sulfatlösung sind 1,5 Mol. FeSO_4 gelöst. Bringen wir je 500 g zusammen, so sind in 1000 g der Mischung 0,4 Mol. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und 0,75 Mol. FeSO_4 enthalten. Die Zusammensetzung der Lösung wird durch Punkt R repräsentiert, die Lösung ist ungesättigt.

Dampft man die so erhaltene Lösung bei 25° ein, so ändert sich das Mengenverhältnis der Sulfate nicht, allein die Entfernung des Lösungsmittels bewirkt eine Anreicherung der Sulfate: die Zusammensetzung ändert sich längs der Richtung OL. Ist Punkt L erreicht, dann scheidet sich Ferrosulfat aus, dadurch verarmt die Lösung an diesem Salz, und der Krystallisationsvorgang erfährt eine Richtungsänderung von L nach D. Im Punkt D erscheint dann Doppelsalz neben Ferrosulfat. Ganz allgemein kann der Krystallisationsgang nach folgender Regel von van't Hoff⁹⁾ bestimmt werden: Die Lösung entfernt sich beim Auskristallisieren in ihrer Zusammensetzung immer mehr von derjenigen, welche nur das Auskristallisierende enthält und daran gesättigt ist.



Aus dem Diagramm ist noch folgendes zu entnehmen: Auf der Halbierungsgeraden des Winkels AOB, der Geraden OE müssen sämtliche Punkte liegen, welche äquimolekulare Mengen Ferro- und Aluminiumsulfat ausdrücken. Das Doppelsalz $\text{FeSO}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ enthält die Komponenten in äquimolekularen Mengen, seine wässrige Lösung müßte also ebenfalls durch einen Punkt auf der Geraden OE dargestellt werden können. Die Löslichkeitskurve des Doppelsalzes CD schneidet die Gerade OE indessen nicht; ihre Verlängerung trifft OE in einem Punkte, der nach dem Diagramm an Ferrosulfat übersättigt ist; infolgedessen wird sich dieses Salz aus einer gesättigten wässrigen Lösung des Alauns abscheiden. Das Doppelsalz kann sich also nicht unzersetzt in Wasser lösen, vorausgesetzt, daß keine Übersättigung stattfindet.

Dampft man äquimolekulare Mengen der beiden Salze bei 25° ein, so wird immer zuerst Ferrosulfat auskristallisieren, bei weiterem isothermen Eindampfen erscheint dann erst das Doppelsalz bei Punkt D. Daß der Halotrichit bei 25° mit mehreren Lösungen im Gleichgewicht sein kann, erklärt sich daraus, daß er nur eine Phase bildet. Mit Lö-

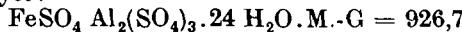
⁹⁾ Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, I, S. 12.

sung und Dampf bildet er daher nach der Phasenregel ein unvollständiges heterogenes Gleichgewicht.¹⁰⁾

Zur präparativen Darstellung des Halotrichits aus wässriger Lösung nimmt man gesättigte Lösungen der beiden Komponenten und schüttelt die Lösung mit den beiden festen Sulfaten, die in einem Seidenbeutel mittels eines Platinrautes eingebunden sind. Es bilden sich dabei stark übersättigte Lösungen, erst nach einigen Stunden scheidet sich das Doppelsalz in solchen Mengen ab, daß die Mischung nahezu erstarrt. Diese Erstarrung wird noch dadurch begünstigt, daß der Halotrichit aus ca. 47% H_2O besteht. Infolgedessen genügen auch wieder einige Kubikzentimeter Wasser, um verhältnismäßig große Mengen des Salzes zu lösen.

Das auf diesem Wege hergestellte, mit Alkohol und Äther getrocknete Präparat ist reinweiß und zeigt eine grüne Fluorescenz. Es schmilzt bei gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser und geht vor dem Gebläse in das Oxyd über.

Die Zusammensetzung des Salzes ergibt sich aus folgender Analyse:



	Wasser	FeO	Al_2O_3	SO ₃
berechnet:	46,62%	7,76%	11,03%	34,56%
gefunden:	46,42%	7,91%	11,41%	34,69%
	—	7,83%	11,28%	34,61%

Der Zusammensetzung nach wäre also das Doppelsalz als Alaun anzusprechen, allein die krystallographischen Eigenschaften sprechen nicht für einen Alaun. Unter dem Mikroskop sieht man nämlich ganz feine doppelbrechende Nadeln.

II.

Die Krystallisation des Aluminiumsulfates aus eisenhaltigen Läugen.

Aus dem Diagramm ist klar zu sehen, in welchen Fällen aus einer Aluminiumsulfatlösung, welche das Eisen in der Oxidstufe enthält, reines Aluminiumsulfat krystallisiert wird. Bei dem System Ferrosulfat-Aluminiumsulfat-Wasser sind die drei möglichen Bodenkörper wohldefiniert und besitzen einen ganz bestimmten von der Temperatur abhängigen Existenzbereich. Dampft man Ferrosulfat-Aluminiumsulfatlösungen, deren Zusammensetzung durch irgendeinen Punkt in der Ebene OAC gegeben ist, bei 25° ein, so wird man stets reines, von Eisen freies Aluminiumsulfat erhalten. Ich habe eine Reihe von Bodenkörpern auf Eisen geprüft und stets negative Resultate erhalten. Man hat bei der Krystallisation natürlich auf zwei Punkte sorgfältig zu achten. Erstens darf das Verhältnis Aluminiumoxyd: Eisenoxyd einen gewissen Wert nicht überschreiten, d. h. die Zusammensetzung der Lauge muß wirklich durch einen Punkt innerhalb der Zone OAC repräsentiert werden. Wie man aus dem Diagramm ersieht, würde aber selbst aus Läugen, die in 100 g Flüssigkeit neben 7 g Al_2O_3 ca. 2,3 g Fe_2O_3 enthalten, reines Aluminiumsulfat auskristallisieren; die Grenze ist also ziemlich weit gezogen. Durch das Auskristallisieren des Aluminiumsulfates verändert sich aber das Mengenverhältnis der beiden Sulfate: der Eisengehalt der Mutterlauge wächst. Man hat daher die Krystallisation kurz vor Erreichung des Punktes B zu unterbrechen, da in diesem Punkte das Doppelsalz auftritt.

Gelingt es demnach, eisenfreie Krystallisationen zu erzielen, wenn das Eisen als Ferrrosulfat vorliegt, so ändert sich die Sachlage ganz bedeutend, wenn sich Ferrisalz in Lösung befindet. Bei den technischen Bauxitläugen handelt es sich natürlich um Ferrisalz, da das Eisen teils im Ausgangsmaterial bereits in der dreiwertigen Stufe sich befindet und zum anderen Teil an der Luft oxydiert wird. Läßt man aus solchen Lösungen Aluminiumsulfat auskristallisieren, so erhält man stets ein eisenhaltiges Produkt, auch wenn nur wenig Ferrisalz in der Lösung vorhanden war.

¹⁰⁾ Roothoom, Z. physikal. Chem. 2, 518, vgl. a. Meyerhoffer, Ber. 30, 1809 und 37, 2605; van't Hoff, Z. physikal. Chem. 1, 170; 21, 75; 28, 494; 30, 64.

Der Grund dieser der Technik wohlbekannten Erscheinung ist wahrscheinlich folgender. Aluminiumsulfat kann nach meinen bisherigen Untersuchungen, die noch fortgesetzt werden, mit Ferrisulfat Mischkristalle bilden, die auch in der Natur beobachtet wurden. Nach Fehling finden sich in Idria isomorphe Mischungen beider Sulfate $\text{Fe}_2(\text{Al}_2)(\text{SO}_4)_3 + 15 \text{H}_2\text{O}$ in gelblichweißen, krystallinischen Massen. Auch am Graul bei Schwarzenberg kommt ein Keramohalit, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, vor mit ca. 5% Fe_2O_3 statt Al_2O_3 . Er führt den Namen Tekticit.

Bei dieser Sachlage ist es selbstverständlich ausgeschlossen, durch Krystallisation einer Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlösung ein eisenfreies Produkt zu erhalten, da immer ein Aluminiumsulfat als Bodenkörper resultieren wird, welches eine dem Eisengehalt der Lösung annähernd entsprechende Menge Ferrisulfat enthält. Ich habe die diesbezügliche Arbeit noch nicht abgeschlossen; das Folgende soll daher nur als vorläufige Mitteilung gelten.

1. Aluminium-Ferrisulfatlösungen sind je nach dem Eisengehalt gelb bis dunkelrot gefärbt. Die Löslichkeit des Aluminiumsulfates wird durch Ferrisulfat ebenfalls herabgesetzt, bei höheren Eisensulfatkonzentrationen tritt ein Doppelsalz auf. Die Bodenkörper enthielten durchweg Ferrisulfat, war der Eisengehalt stärker, so hatte der Bodenkörper eine gelblichweiße Farbe, z. B.:

In 100 g einer gelbroten Flüssigkeit waren gelöst 8,06 g Al_2O_3 und 1,925 g Fe_2O_3 . Der schwach gelb gefärbte Bodenkörper enthielt 0,6% Fe_2O_3 und 16,00% Al_2O_3 . Das Aluminiumoxyd enthielt demnach 3,62% Eisenoxyd, obwohl die überstehende Flüssigkeit durchaus nicht an Eisen gesättigt war.

Dreiwertiges Eisen steht dem Aluminium natürlich viel näher als das stärker basische Ferrooxyd, Ferrisulfat ist deshalb leichter imstande, Mischkristalle mit Aluminiumsulfat zu bilden, als das stark basische Eisenoxydul sulfat. Retgers hat bereits eine Reihe solcher Salze beschrieben, welche in Mischkristallen krystallisieren können, so z. B. KNO_3 und AgNO_3 , NH_4NO_3 und AgNO_3 ¹¹⁾, ferner KClO_3 und AgClO_3 ¹²⁾, K_2SO_4 und Na_2SO_4 ¹³⁾. Rozeboom¹⁴⁾ hat beim Eisenchlorid und Ammoniumchlorid, die neben einem Doppelsalz Mischkristalle mit einem Gehalt bis zu 7,3% FeCl_3 bilden können, die hierbei in Betracht kommenden Fälle genau beschrieben.

2. Aluminiumsulfat hat die Fähigkeit, gefälltes Ferrihydroxyd aufzunehmen. Schüttelt man eine gesättigte Aluminiumsulfatlösung, die noch festes Salz enthält, mit Ferrihydroxyd, so verschwindet es als solches, ohne dauernd in Lösung zu gehen. Ob es durch Absorption festgehalten wird, oder ob auch hier Mischkristalle auftreten, wird noch näher untersucht. Aluminiumsulfatlösungen enthalten durch Hydrolyse immer etwas freie Schwefelsäure. Diese kann auf das Hydroxyd lösend wirken, worauf das sich bildende Ferrisulfat mit dem Aluminiumsulfat reagieren kann. Bekannt ist, daß auch Ferrisulfatlösungen Eisenhydroxyd aufnehmen können. Nach R. Schatz¹⁵⁾ entsteht in diesem Falle das basische Salz $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich für die präparative Darstellung des Aluminiumsulfates aus sauren Bauxitlauge die wichtige Tatsache, daß man durch eine Krystallisation niemals das Eisen von dem Aluminium vollständig trennen kann, wenn es als Oxydsalz vorliegt. Immer wird eine bestimmte Menge Eisen beim Aluminium bleiben, so umfangreich man auch die Mutterlauge wählt. Da es sich in diesem Falle um Mischkristalle oder um Absorptionsverbindungen handelt, kann man aus den Löslichkeiten der beiden Sulfate nicht ohne weiteres den Krystallisationsgang und die Darstellung reiner Salze berechnen, wie wir es bei einer Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlösung könnten.

Es ist daher zweckmäßig, die Krystallisation des Aluminiumsulfates aus einer Lösung vorzunehmen, welche

das Eisen nur in der Ferroform enthält. Man reduziert das Eisen mit H_2 , SO_2 , H_2S usw. und nimmt die Krystallisation am besten in einer reduzierenden Atmosphäre vor¹⁶⁾. Die Verwendung eisenfreien Aluminiumsulfates macht von Jahr zu Jahr mehr Fortschritte. Als Beizmittel verdrängt es allmählich den Alaun, und als Leimmaterial ist es für die Papierfabrikation geradezu unentbehrlich. Werden doch für 100 kg Papier 4 kg Aluminiumsulfat verbraucht¹⁷⁾. Da eisenhaltiger Bauxit wesentlich billiger ist als der französische eisenfreie, wird diese Methode auch wirtschaftlich ein Fortschritt sein.

Berlin, Anorganisch-Chemisches Institut der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg. [A. 250.]

Bestimmung der Tantalsäure und Niobsäure in Tantaliten, Columbiten, Yttrotantaliten, Fergusoniten, und colorimetrische Niobbestimmung.

Von E. MEIMBERG.

(Eingeg. 7.12. 1912.)

Zur Auswertung der Tantalsäure und Niobsäure in tantal- und niobhaltigen Mineralien kann von den bis jetzt vorgeschlagenen Methoden nur die Trennung über das bei Gelegenheit von viel Flußsäure leicht lösliche Kaliumniobfluorid K_2NbF_7 und schwerlösliche Kaliumtantalfluorid K_2TaF_7 , einen Anspruch auf hinlängliche Zuverlässigkeit machen.

Bei sorgfältigem Arbeiten ist immerhin eine Genauigkeit von ca. 0,5% zu erzielen, und zwar ist die Summe der einzeln bestimmten Säuren im Gegensatz zur Bestimmung der Gesamtsäuren um diesen Betrag zu gering. Bei technischen Analysen kommt diese Differenz wohl weniger in Frage, jedoch empfiehlt es sich, speziell bei exakter Auswertung, diese Differenz durch eine gesonderte Bestimmung der ungetrennten Säuren zum Ausgleich zu bringen. Die gesondert gefundenen Mengen an Tantal- und Niobsäure sind dann im Verhältnis zum stattgefundenen Verlust zu erhöhen.

Die zu analysierende Menge des Minerals richtet man zweckmäßig nach dem vorher in der qualitativen Analyse ungefähr festgestellten Gehalt an Tantalsäure ein. Im Durchschnitt liegt die Summe beider Säuren in Tantaliten und Columbiten zwischen 75 und 80%. Mit sinkendem Tantalgehalt steigt der Niobgehalt; hierin ist bis jetzt der Hauptunterschied zwischen Tantaliten und Columbiten zu erblicken. Bei Tantaliten ist es zur Erzielung hinlänglicher Genauigkeit immerhin erforderlich, 15–25 g bei Columbiten 30–35 g zur Analyse anzuwenden.

Die Mischprobe wird in der üblichen Weise entnommen, gepulvert und durch feine Müllergaze gesiebt. Je feiner das Pulver, desto leichter der Aufschluß. Von den gebräuchlichen Aufschlußmitteln ist bei der Analyse Kaliumbisulfat vorzuziehen. Kaliumbisulfat wird im Verhältnis von 10 : 1 Mineral in einer Platinschale auf schwacher Gebläseflamme geschmolzen und vollständig entwässert. Der Zusatz des Mineralpulvers erfolgt nach und nach, die Platinschale ist zur Vermeidung von Zerstäubungen nach jeder Zugabe mit einem Metalldeckel zu überdecken und auf Rotglut zu bringen.

Der Aufschluß nimmt allmählich eine rotbraune Färbung an und muß völlig klar und durchsichtig werden, in diesem Zustande dürfen mit dem Spatel keine Mineralpartikelchen mehr wahrzunehmen sein. Schließlich wird der Aufschluß breiig und ist als beendet zu betrachten. Für diese Operation sind ca. $1\frac{1}{2}$ – $3\frac{1}{4}$ Stunden erforderlich.

Nach Abschreckung der Schale in einem Gefäß mit kaltem Wasser ist die erkaltete Schmelze leicht aus der Schale zu entfernen. Die grobzerkleinerte Schmelze wird bis zur völligen Lösung der Kalisalze wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Nach der ersten Auskochung zerdrückt man die in kleineren Klumpen zusammengebackene Säure zu feinem Pulver. Die der Platin-

¹¹⁾ Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

¹²⁾ Brønns, Angew. Chem. 14, 844 u. 868 (1901).

¹³⁾ Z. physikal. Chem. 4, 611.

¹⁴⁾ Z. physikal. Chem. 5, 446.

¹⁵⁾ Z. physikal. Chem. 6, 226.

¹⁶⁾ Z. physikal. Chem. 10, 145; vgl. a. Z. f. Krystallographie 8, 438.

¹⁷⁾ Z. f. Kryst. u. Mineralogie 32, 338 (1900).