Eine neue Analyse des Spodumens von Brasilien.

Von

Paul Jannasch in Göttingen.

Das Analysenmaterial bestand aus bohnengrossen, unvollkommen ausgebildeten Bruchstücken von hellgelbgrüner Farbe, ausgezeichnet durch ihre Frische und ihre Durchsichtigkeit: dasselbe entstammt denselben Fundstätten, welche schon früher Pisani und Dölter das Material zu ihren Analysen geliefert haben[1].

Die Aufschmelzung des Minerals zur Bestimmung der Kieselsäure u. s. f. erfolgte durch die 6fache Menge chemisch reiner Soda. Das salzsaure Filtrat von der SiO_2 wurde noch einmal zur völligen Trockne gebracht, die Thonerde einer zweimaligen Fällung mit Ammoniak unterworfen.

Zur Alkali-Bestimmung wurde das fein gepulverte Mineral unter Anwendung von Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, der Überschuss an letzterer auf dem Luftbade abgeraucht und die mit einer reichlichen Menge Salzsäure bewirkte völlig klare Lösung des Salzrückstandes oxydirt und in der Kochhitze mit einem Überschuss von reinem starken Ammoniak gefällt. Den ausgewaschenen Niederschlag löste ich noch einmal in verdünnter Salzsäure auf und wiederholte die Ammonfällung, um sicher alles Lithion in Lösung zu bekommen, da der Ammoniak-Niederschlag gewisse Mengen desselben mit niederreissen kann. Thonerde und Eisen pflege ich stets mit einem kleinen Überschuss von Ammon zu fällen, so

---

[1] Tschermak's mineralog. und petrogr. Mittheil. I. 521.

dass die kochend heisse Flüssigkeit deutlich darnach riecht, und filtrire hierauf sofort, ohne vorher diesen Ammon-Überschuss durch weiteres Erhitzen zu verjagen, durch ein sehr geräumiges Filter von weichem, gut durchlässigem Fliesspapier ab, wasche ohne jede Anwendung von Druck aus und sauge dann erst den noch vorhandenen Wasserrest ab, um besser den Niederschlag mit dem Filter nach der Bunsen'schen Methode direct veraschen zu können. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass ein genau nach der beschriebenen Art erhaltener Ammoniak-Niederschlag regelmässig rasch und glatt filtrirt und dass, wenn die nöthige Menge freier Salzsäure zugegen war, auch gar keine Thonerde gelöst bleibt. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert und bis zur Kalkfällung eingedampft; nur ausnahmsweise scheidet sich hierbei eine kleine Menge in Lösung gebliebener Thonerde aus, welche man alsdann auf einem besonderen Filter sammelt.

Nach der 2maligen Fällung des Kalkes als Calciumoxalat u. s. f. erfolgt die Entfernung der Schwefelsäure am rationellsten vermittelst der Bleiacetatmethode[1]. Dieselbe hat durch ihre schnellere Ausführbarkeit gegenüber der Bariumchloridmethode den unbestreitbaren Vortheil, dass weder das ausgeschiedene Bleisulfat[2], noch das heiss gefällte Bleisulfid irgendwelche Spuren von Alkali einschliessen und dass beide genannten Niederschläge äusserst leicht auswaschbar sind. Bei Anwendung dieses bewährten Verfahrens zur Bestimmung der Alkalien ist man nicht, wie Dölter[3] bei der Benutzung der Bariumchloridmethode gezwungen, den Spodumen nur mit Flusssäure und Salzsäure aufzuschliessen, was immerhin misslich erscheint in Anbetracht der grossen Beständigkeit der gebildeten Kieselfluoride gegen die Einwirkung der letzteren Säure. — Magnesia, desgleichen Kali, konnte nicht aufgefunden werden. Das Gemisch von Li-Na-Chlorid wurde mit Äther-Alkohol getrennt, was stets gut gelingt, wenn man dasselbe zuvor im Kölbchen bei 125° scharf austrocknet. Das erhaltene Lithium-

---

[1] Dies. Jahrb. 1884. II. 12.

[2] Das Bleisulfat muss unter Druck filtrirt werden, weil die alkoholischen Flüssigkeiten unter den gewöhnlichen Verhältnissen zu langsam durchlaufen.

[3] Tschermak's mineralog. und petrograph. Mittheil. 1878. Bd. I. 523.

sulfat war vollkommen rein und lieferte eine schön rothe Flamme, und im Natriumsulfat liess sich Lithium nur spectroscopisch, aber nicht durch Natriumphosphat nachweisen. — Vor dem Löthrohr zerfielen die untersuchten Splitter zu einem undurchsichtigen Pulver, ohne dass sich hierbei das Auftreten einer charakteristischen aschgrauen Färbung bemerklich machte; die am besten von der Hitze getroffenen Theilchen schmelzen zu klaren Kügelchen zusammen. Im Platintiegel vor der Gebläseflamme ist Spodumenpulver nicht zum Schmelzen zu bringen. Beim Pulvern zeigte der Spodumen eine grosse Härte. — Bestimmung des spec. Gew.: 2.6576 g. gröbliches Pulver verloren im Piknometer bei 20° C. = 0.8374 g. an Gewicht, woraus sich das spec. Gew. 3.174 berechnet. — Die Analyse führte zu den nachstehenden Resultaten.

1.2652 g. feines Pulver gaben = 0.8138 SiO_2; 0.3516 Al_2O_3; 0.0094 Fe_2O_3 = 0.0084 FeO; Mn-Spuren; 0.0021 CaO; keine MgO; kein Kali; 0.0152 Na_2SO_4 = 0.0066 Na_2O und 0.3228 Li_2SO_4 = 0.0880 Li_2O. — Dass die geringe Menge gefundenes Eisen in dem Spodumen als Oxydul vorhanden ist, bewies eine nach Pebal-Dölter ausgeführte Bestimmung, nach welcher 0.6726 g. Substanz zur Filtration 0.5 Cc. Kaliumpermanganat (1 Cc. = 0.005977 Fe) brauchten = 0.0038424 FeO = 0.57 %. — Der Glühverlust von 0.7232 g. Pulver betrug = 0.0009 g. = 0.12 %.

Diese Werthe führen zu der procentischen Zusammensetzung:

SiO_2	64.32 %
Al_2O_3	27.79 „
FeO	0.67 „
MnO	Spur „
CaO	0.17 „
Li_2O	7.45 „
Na_2O	0.55 „
H_2O	0.12 „
	101.07 %.

Betrachtet man die kleine Menge von aufgefundenem Kalk, sowie das vorhandene Eisen (theilweise) nach Dölter (a. a. O. 527) als von Hedenbergit herrührend, so berechnet sich hieraus:

CaO	0.17 %
FeO	0.23 „
SiO_2	0.37 „
	0.77 %[1].

Nach Abzug dieser Mengen von den erhaltenen Werthen verbleibt alsdann:

SiO_2	63.95 %
Al_2O_3	27.79 „
FeO	0.44 „
MnO	Spur „
Li_2O	7.45 „
Na_2O	0.55 „
H_2O	0.12 „
	100.30 %.

Auf 100 gebracht:

SiO_2	63.76 %
Al_2O_3	27.70 „
FeO	0.44 „
MnO	Spur „
Li_2O	7.43 „
Na_2O	0.55 „
H_2O	0.12 „
	100.00 %.

Daraus ergeben sich die folgenden Quotienten:

Si	29.75	1.062	
Al	14.66	0.543	
Li	3.47	0.496	0.514;
Na	0.41	0.018	

mithin

$$\begin{array}{rcl} Li & : & Al : Si \\ 0.52 & : & 0.54 : 1.06 \\ 52 & : & 54 : 106 \\ 26\,R_2O & : & 27\,Al_2O_3 : 106\,SiO_2 \end{array}$$

$$\overset{I}{R}_2O \,.\, \overset{III}{R}_2O_3 \,.\, 4\,SiO_2;$$

das ist

$$\begin{array}{l} Li(Na)_2O \,.\, Al_2O_3 \,.\, 4\,SiO_2 \\ = Li(Na)_2 \quad Al_2 \quad Si_4 \quad O_{12} \\ = Li(Na)_2 \quad Al_2 \quad (SiO_3)_4. \end{array}$$

---

[1] Sämmtliche den Rechnungen zu Grunde gelegte Atomgewichte sind mit Rücksicht auf die Vergleichbarkeit der Resultate mit den früheren Analysen der Rammelsberg'schen Mineralchemie entnommen.

Zusammenstellung der neuesten Analysen des Spodumen

von Norwich	und	von Brasilien.	
Dölter.	Pisani.	Dölter.	Jannasch.
SiO_2 . . . . . 63.79 %	63.80 %	63.34 %	64.32 %
Al_2O_3 . . . . . 27.03 „	27.93 „	27.66 „	27.79 „
FeO . . . . . 0.39 „	1.05 „	1.15 „	0.67 „
MnO . . . . . —	0.12 „	Spur	Spur
CaO . . . . . 0.73 „	0.46 „	0.69 „	0.17 „
MgO . . . . . 0.21 „	—	Spur	—
Li_2O . . . . . 7.04 „	6.75 „	7.09 „	7.45 „
Na_2O . . . . . 1.10 „	0.89 „	0.98 „	0.55 „
K_2O . . . . . 0.12 „	—	—	—
H_2O . . . . . —	—	—	0.12 „
100.41 %	101.00 %	100.91 %	101.07 %

Quotienten.

Li(Na) : Al : Si	—	—	—
0.5198 : 0.538 : 1.064	0.46 : 0.543 : 1.06	0.516 : 0.543 : 1.053	0.514 : 0.543 : 1.062
52 : 54 : 106	46 : 27 : 106	52 : 54 : 105	52 : 54 : 106
$26\,Li_2O\,.\,27\,Al_2O_3\,.\,106\,SiO_2$	$23\,Li_2O\,.\,27\,Al_2O_3\,.\,106\,SiO_2$	$26\,Li_2O\,.\,27\,Al_2O_3\,.\,105\,SiO_2$	$26\,Li_2O\,.\,27\,Al_2O_3\,.\,106\,SiO_2$.

Ein vergleichender Blick auf die umstehende tabellarische Übersicht lässt klar erkennen, dass sich die von mir erzielten Resultate mit der zuerst von Dölter auf der Grundlage einer genauen Analyse festgestellten Spodumenformel $Li(Na)_2 Al_2 Si_4 O_{12}$ in sehr guter Übereinstimmung befinden, einer einfachen Formel, welche Pisani seiner Zeit nur theoretisch anzunehmen berechtigt war. Meine Analyse weist einerseits den höchsten Lithiongehalt, andererseits den niedrigsten Natrongehalt auf. In Zahlen ausgedrückt, würde somit in dem brasilianischen Spodumen ein isomorphes Gemisch von c. 96.5 % Lithium-Aluminium-Silikat ($Li_2 O . Al_2 O_3 . 4 Si O_2$) mit 3.5 % des entsprechenden Natron-Silikates vorliegen. Alle früheren Spodumen-Analysen mit einem verhältnissmässig niedrigen Lithiongehalt (von 6.5 % an) bedürfen aber der Revision[1].

Göttingen, September 1887.

---

[1] cf. Rammelsberg, Mineralchemie p. 422; in den Nachträgen p. 42; Dölter a. a. O. p. 519 und Dana, System of Min. 228 u. p. 112 (Appendix III).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1888

Band/Volume: 1888

Autor(en)/Author(s): Jannasch Paul Ehrhardt

Artikel/Article: Eine neue Analyse des Spodumens von Brasilien 196-201