

Ueber Genauigkeit von Gesteinsanalysen.

Von

M. Dittrich in Heidelberg.

Besonders in früherer Zeit, aber auch jetzt noch werden sehr vielfach Praktikanten-Analysen in wissenschaftlichen Arbeiten citirt und finden bei Beurtheilung von Gesteinen, ja selbst von Mineralien Verwendung. Die Erfahrung des Laboratoriumsunterrichts hatte mir aber gezeigt, dass häufig Analysen derselben Substanz durch verschiedene Studenten ausgeführt, auch recht verschiedene Resultate ergaben.

Um dies näher zu prüfen, wählte ich in den letzten Jahren als Beispiel für quantitative Gesteinsanalysen meist solche Gesteine aus, die ich selbst vorher zwecks Verwendung bei meinen eigenen Arbeiten analysirt hatte, ohne dass dabei den Praktikanten die von mir erhaltenen Resultate bekannt waren. Meine Absicht war, dadurch zu erfahren, welche Unterschiede sich bei diesen doch meist complicirten Analysen ergeben würden, und ob dieselben einen wesentlichen Einfluss auf die Beurtheilung eines Gesteins vom petrographischen Standpunkt haben könnten. Von den betreffenden Gesteinen hatte ich einen grösseren Vorrath fein pulvern lassen; damit führte ich selbst meine Analyse aus und gab auch von demselben Pulver den Praktikanten für ihre Bestimmungen. Auf diese Weise schloss ich von vornherein jede Ungleichheit des Materials aus. Mit derartigen Analysen betraute ich nur solche Praktikanten, die mir nach ihren bisherigen Leistungen als zuverlässig erschienen, und überwachte die Ausführung, die übrigens immer nach denselben Methoden (meist Borsäureaufschluss nach P. JANNASCH) erfolgte, stets selbst.

Wie ich eigentlich nicht anders erwartet hatte, wiesen die auf diese Weise erhaltenen Analysenzahlen ganz auffallende Verschiedenheiten auf, die aus den folgenden Beispielen zu ersehen sind:

Heidelberger Granitit.				Maximale Differenzen
	I.	II.	III.	
SiO ₂	65,26 %	65,43 %	64,76 %	0,67 %
TiO ₂	0,53 „	0,24 „	(0,02) „	0,51 „
Al ₂ O ₃	16,68 „	17,47 „	20,80 „	4,12 „
Fe ₂ O ₃ ¹	3,75 „	3,89 „	3,71 „	0,18 „
CaO	2,22 „	(0,14) „	2,71 „	2,57 „
MgO	1,82 „	2,41 „	1,43 „	0,98 „
K ₂ O	4,18 „	6,05 „	(1,03) „	5,02 „
Na ₂ O	4,46 „	3,20 „	3,72 „	1,26 „
Glühverlust	1,23 „	1,40 „	2,12 „	0,89 „
	100,13 %	100,23 %	100,30 %	

Von diesen drei Analysen ist I von mir, II und III von Praktikanten ausgeführt. Alle drei Analysen überschreiten 100% um wenig, würden es aber fast genau erreichen, wenn auch FeO bestimmt und in Berechnung gebracht wäre. Vergleicht man aber die einzelnen Bestimmungen miteinander, so ergeben sich ganz erhebliche Differenzen, deren grösste Werthe in der letzten Columne aufgeführt sind.

Die Zahlen für SiO₂ weichen in I und II nur wenig von einander ab, bleiben aber in III hinter beiden nicht unerheblich zurück; I und II scheinen deshalb die richtigeren Werthe zu sein. Die TiO₂-Bestimmungen differiren zu stark, als dass man ohne weiteres Bestimmtes über ihre Genauigkeit sagen könnte; sicher ist wohl III auszuschliessen, doch bleibt dann bei I und II immer noch eine Differenz von mehr als 100%. Viel stärker als bei SiO₂ sind die Abweichungen bei Al₂O₃; hier überschreiten die grössten Differenzen sogar 4%. Die Zahlen für Fe₂O₃ weichen auffallenderweise nur wenig von einander ab, trotzdem man vielleicht auch hier grosse Unterschiede erwartet hätte, welche dadurch zu erklären gewesen wären, dass bei einer eventuell unvollständigen Trennung des Eisens von der Thonerde durch die angewandte Natronschmelze etwa noch unlöslich gebliebenen Theile der letzteren

¹ Da FeO nicht in allen Fällen bestimmt wurde, sind hier nur die Gesammtmengen Eisen als Fe₂O₃ angegeben.

sich beim Eisen wiedergefunden hätten. Denn dass vielleicht der hohe Werth der Al_2O_3 in III von ungenügendem Auswaschen des Niederschlages herrühre, kann ich bei der Sorgfalt, mit welcher der betreffende Praktikant arbeitete, nicht annehmen. Beim Kalk nähern sich die Zahlen in I und III einigermaassen; woran die grosse Differenz bei II schuld ist, lässt sich bei den doch leicht auszuführenden Kalkbestimmungen nicht recht einsehen; wäre der Kalk schon mit dem Ammoniakniederschlage ausgefallen, hätte er sich vielleicht beim Eisen bemerkbar machen müssen. Das mässige Plus der Magnesia in II giebt auch keine vollständige Aufklärung über den niedrigen Kalkwerth, denn die Summen von CaO und MgO nähern sich wohl in I und III einander, übertreffen aber II um fast 1,5%. Besonders stark sind die Unterschiede beim Kali; eine Erklärung dafür zu geben, ist schwierig, vielleicht, dass III, wie es manchmal geschieht, mit Platinchlorid gespart hat, doch hätte dann das nicht gefällte Kalium beim Natrium wieder zum Vorschein kommen müssen. Das ist aber nicht der Fall; denn der Natriumwerth von III übersteigt den von II nur um ein halbes Procent, während die Werthe für K_2O in beiden Analysen um volle fünf Procent differiren. Selbst die Glühverlustbestimmungen schwanken um fast 0,9%.

Ganz ähnliche Differenzen zeigen sich auch bei den Analysen eines Diorites aus dem Schriesheimer Thal, von denen I von mir, II von einem Praktikanten ausgeführt wurde.

Diorit von Schriesheim.

	I ¹ .	II.	Differenz
SiO ₂	40,82 %	40,26 %	— 0,56 %
TiO ₂	1,90 "	2,10 "	+ 0,20 "
Al ₂ O ₃	17,55 "	16,21 "	— 1,34 "
Fe ₂ O ₃	13,74 "	12,77 "	— 0,97 "
MnO	0,14 "	0,35 "	+ 0,21 "
CaO	10,34 "	10,11 "	— 0,23 "
MgO	6,91 "	7,14 "	+ 0,23 "
K ₂ O	2,77 "	5,41 "	+ 2,64 "
Na ₂ O	1,90 "	1,12 "	— 0,76 "
P ₂ O ₅	0,54 "	0,25 "	— 0,29 "
Glühverlust	4,25 "	4,03 "	— 0,22 "

¹ Die Analyse I wurde durch getrennten Aufschluss mit Soda bezw. Fluss- und Schwefelsäure ausgeführt.

Auch hier sind auffallenderweise die grössten Differenzen wieder bei der Al_2O_3 und beim K_2O , doch scheinen bei II Verluste stattgefunden zu haben, da die Summe nicht unerheblich, besonders nach Bestimmung von FeO , unter 100 bleibt. Die anderen Unterschiede sind, bis auf Fe_2O_3 ($-0,97\%$) und Na_2O ($-0,78\%$), nicht gerade gross und liegen innerhalb zulässiger Grenzen.

Derartige Verschiedenheiten zweier Analysen desselben Materials sind aber unverhältnissmässig gross und es dürfte für die petrographische Beurtheilung des Gesteins nicht gleichgültig sein, welche von diesen beiden Analysen dabei zu Grunde gelegt wird.

Fragt man nun: „Welche von diesen angeführten Bestimmungen sind die richtigen?“ so lässt sich nicht ohne Weiteres eine Antwort darauf geben. Wenngleich ich vielleicht nach der Übung in Gesteinsanalysen, die ich mir im Laufe der Jahre erworben hatte, meine eigenen Analysen für die relativ zuverlässigsten halten konnte, wollte ich sie doch nicht von vornherein als Maassstab für die Beurtheilung der anderen annehmen, ohne auf andere Weise, wenn auch freilich indirect, ihre Richtigkeit zu prüfen.

Eine nochmalige Wiederholung der Analysen meinerseits oder durch dieselben Praktikanten hätte wieder Abweichungen gebracht und mir noch keinen genauen Anhalt über die Grenze der Fehler gegeben.

Ich mischte deshalb, um sicher ermitteln zu können, welche Schwankungen bei derartigen complicirten Analysen, wie man die Gesteinsanalysen betrachten muss, vorkommen können, vorher genau analysirte reine Substanzen, Metalle und deren Salze, in den Mengen und in dem Verhältniss, in welchem sie gewöhnlich in 1 g Gestein, z. B. einem Diorit vorzukommen pflegen, analysirte derartige Mischungen selbst und liess solche Analysen auch durch Herren, welche bereits ihre chemischen Studien beendet hatten, in meinem Laboratorium ausführen. Um mit vollkommener Unbefangenheit an die Analysen herangehen zu können, hatte ich die zu analysirenden Substanzen von meinem Assistenten abwiegen lassen.

Bei diesen Analysen wurden nur berücksichtigt Al, Fe, Ca, Mg, K und Na; SiO_2 wurde weggelassen, da dies nicht

bequem in lösliche Form von bestimmter Zusammensetzung zu bringen ist; andere in Gesteinen sonst noch vorkommende Elemente, wie Ti, Mn, Li u. s. w. blieben vorläufig ausser Acht.

Für die Al- resp. Fe-Bestimmungen wurde reinstes Aluminium- bzw. Eisenblech (von E. MERCK in Darmstadt bezogen) verwendet. Den Analysen zufolge waren beide Metalle als chemisch rein zu bezeichnen; denn

0,1862 g Eisen = 0,2661 g Fe_2O_3 ergaben 0,2661 g Fe_2O_3 und
 0,0908 „ Aluminium = 0,1712 „ Al_2O_3 „ 0,1712 „ Al_2O_3 .

Als Calciumsalz dienten ausgesuchte, reinste Spaltstückchen wasserhellen, isländischen Doppelspathes:

0,2899 g gaben 0,1624 g CaO (berechnet 0,1624 g).

Für die Mg-Bestimmungen benutzte ich, ebenfalls von MERCK bezogenes, reinstes Magnesiumband: 0,0324 g gaben 0,1478 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ = 0,0320 g Mg.

Zu den Alkalibestimmungen diene reinstes Chlorkalium bzw. Chlornatrium. Von E. MERCK bezogene Präparate (pro analysi) wurden, um sie ganz rein zu erhalten, in Wasser gelöst, und die Lösung mit HCl-Gas gesättigt. Die abgeschiedenen Salzmassen wurden abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, getrocknet und in einer Platinschale scharf erhitzt.

0,1002 g Chlorkalium gaben 0,3266 g K_2PtCl_6 = 0,1002 g KCl,
 0,1836 „ Chlornatrium „ 0,2222 „ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ = 0,1829 „ NaCl.

Die von diesen Salzen bzw. Metallen abgewogenen Mengen wurden in Salzsäure, unter Zusatz von Salpetersäure zur Oxydation des Eisens, gelöst, und die Analyse weitergeführt, als ob man das Filtrat von der SiO_2 -Abscheidung einer Zeolithanalyse vor sich hätte. Die weitere Ausführung der Analysen geschah nach dem üblichen Gange¹; Fällung von Eisen und Thonerde durch Ammoniak, Trennung beider durch Natronschmelze, Abscheidung des Kalkes als Calciumoxalat, der Magnesia, nach Verjagen der Ammonsalze, durch gelbes Quecksilberoxyd und Überführung in Magnesiumammoniumphosphat, die Trennung der Alkalien erfolgte durch Platinchlorid.

¹ Vergl. hierzu DITTRICH, Beiträge zur Gesteinsanalyse. Mitth. d. Grossh. Bad. geol. Landesanst. 3. 3. Heft. 1894. 77—106, u. JANNASCH, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, p. 206—221.

In den folgenden Analysen sind die abgewogenen Mengen Metalle bezw. Metallsalze, auf Oxyde umgerechnet; die gefundenen Differenzen sind nicht nur in Grammen, sondern auch der leichteren Übersicht wegen in Procenten angegeben; es ist hierbei die Annahme gemacht, als ob die angewandten Oxyde aus 1 g Gestein herrührten, dann entspricht 0,1 g Oxyd = 10%, 0,01 g = 1%, 0,001 g = 0,1% und endlich 0,0001 g = 0,01%.

I.

	Gegeben	Gefunden	Differenz
Fe ₂ O ₃	0,0946 g	0,0965 g	+ 0,0019 g = + 0,19 %
Al ₂ O ₃	0,1493 "	0,1467 "	- 0,0026 " = - 0,26 "
CaO	0,0468 "	0,0452 "	- 0,0016 " = - 0,16 "
MgO	0,0407 "	0,0434 "	+ 0,0027 " = + 0,27 "
K ₂ O	0,0513 "	0,0514 "	+ 0,0001 " = + 0,01 "
Na ₂ O	0,0539 "	0,0529 "	- 0,0010 " = - 0,10 "
	0,4366 g	0,4361 g	- 0,0005 g = - 0,05 %

II.

Fe ₂ O ₃	0,0820 g	0,0843 g	+ 0,0023 g = + 0,23 %
Al ₂ O ₃	0,1584 "	0,1567 "	- 0,0017 " = - 0,17 "
CaO	0,0508 "	0,0483 "	- 0,0025 " = - 0,25 "
MgO	0,0392 "	0,0388 "	- 0,0004 " = - 0,04 "
K ₂ O	0,0516 "	0,0528 "	+ 0,0012 " = + 0,12 "
Na ₂ O	0,0506 "	0,0521 "	+ 0,0015 " = + 0,15 "
	0,4326 g	0,4333 g	- 0,0007 g = + 0,07 %

III.

Fe ₂ O ₃	0,0889 g	0,0923 g	+ 0,0034 g = + 0,34 %
Al ₂ O ₃	0,1896 "	0,1880 "	- 0,0016 " = - 0,16 "
CaO	0,0498 "	0,0503 "	+ 0,0005 " = + 0,05 "
MgO	0,0417 "	0,0407 "	- 0,0010 " = - 0,10 "
K ₂ O	0,0440 "	0,0429 "	- 0,0011 " = - 0,11 "
Na ₂ O	0,0475 "	0,0501 "	+ 0,0026 " = + 0,26 "
	0,4615 g	0,4643 g	+ 0,0028 g = + 0,28 %

IV.

Fe ₂ O ₃	0,0853 g	0,0876 g	+ 0,0023 g = + 0,23 %
Al ₂ O ₃	0,1672 "	0,1646 "	- 0,0026 " = - 0,26 "
CaO	0,0432 "	0,0432 "	+ 0 " = + 0,00 "
MgO	0,0405 "	0,0456 "	+ 0,0051 " = + 0,51 "
K ₂ O	0,0546 "	0,0584 "	+ 0,0038 " = + 0,38 "
Na ₂ O	0,0345 "	0,0503 "	+ 0,0158 " = + 1,58 "
	0,4253 g	0,4497 g	+ 0,0244 g = + 2,44 %

V.

Fe ₂ O ₃	0,0813 g	0,0916 g	+ 0,0103 g = + 1,03 ‰
Al ₂ O ₃	0,1452 „	0,1536 „	+ 0,0084 „ = + 0,84 „
Ca O	0,0411 „	0,0430 „	+ 0,0019 „ = + 0,19 „
Mg O	0,0422 „	0,0312 „	- 0,0110 „ = - 1,10 „
K ₂ O	0,0559 „	0,0497 „	- 0,0062 „ = - 0,62 „
Na ₂ O	0,0462 „	0,0405 „	- 0,0057 „ = - 0,57 „
	0,4119 g	0,4096 g	- 0,0023 g = - 0,23 ‰

VI.

Fe ₂ O ₃	0,0846 g	0,0792 g	- 0,0054 g = - 0,54 ‰
Al ₂ O ₃	0,1936 „	0,1927 „	- 0,0009 „ = - 0,09 „
Ca O	0,0384 „	0,0362 „	- 0,0022 „ = - 0,22 „
Mg O	0,0520 „	0,0446 „	- 0,0074 „ = - 0,74 „
K ₂ O	0,0554 „	0,0610 „	+ 0,0056 „ = + 0,56 „
Na ₂ O	0,0569 „	0,0473 „	- 0,0096 „ = - 0,96 „
	0,4809 g	0,4610 g	- 0,0199 g = - 1,99 ‰

Die Analysen I—III sind von mir, IV—VI von den anderen oben bezeichneten Herren ausgeführt. Auffallenderweise stehen beide Reihen in einem ziemlichen Gegensatz. Wenn es mir auch nicht gelungen ist — was ich auch keineswegs erwartet hatte —, genau den abgewogenen Mengen entsprechende Zahlenwerthe zu erhalten, so gehen die Differenzen nur in einem Falle über 3 mg hinaus, in allen anderen 17 Bestimmungen bleiben sie manchmal erheblich dahinter zurück. Betrachtet man die angewandten Mengen Oxyde, wie schon oben gesagt, als aus 1 g Gestein herrührend, so würden diese 3 mg einer Differenz von 0,3 ‰ entsprechen; das dürfte bei den immerhin nicht ganz einfachen Trennungen als eine durchaus noch zulässige Fehlergrenze anzusehen sein. Bei der zweiten Analysengruppe IV—VI dagegen überschreiten 12 von den 18 Bestimmungen diese Grenze von 3 mg in einzelnen Fällen sogar bedeutend und nur 6 bleiben darunter. Auch die Summen der Analysen I—III kommen den gegebenen Gesamtmengen fast gleich, Analyse IV und VI zeigen hingegen auch in Bezug auf das Verhältniss der Summen der gegebenen und gefundenen Werthe ganz erhebliche Abweichungen, bei IV ist es ein Plus von 2,44 ‰, bei VI ein Minus von fast 2 ‰; bei V gleichen sich die mit einer Ausnahme (CaO) ganz bedeutenden Differenzen immer wieder aus.

und es kommt schliesslich offenbar ganz zufällig die richtige Summe heraus, während die Einzelbestimmungen bis auf eine nicht zu gebrauchen sind.

Stellt man die Analysen noch in etwas anderer Weise zusammen, dass man nur die Differenzen in Procenten berücksichtigt, welche sich ergeben, wenn man die gefundenen Werthe mit den gegebenen vergleicht, so bekommt man folgendes Bild:

	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	Ca O %	Mg O %	K ₂ O %	Na ₂ O %
I	+0,19	-0,26	-0,16	(+0,27)	+0,01	(-0,10)
II	+0,23	-0,17	(-0,25)	-0,04	+0,12	+0,15
III	+0,34	-0,16	+0,05	-0,10	-0,11	+0,26
IV	+0,23	-0,26	± 0	+0,51	+0,38	+0,58
V	+1,03	+0,84	+0,19	-1,10	-0,62	-0,57
VI	-0,53	-0,09	-0,22	-0,74	+0,56	-0,96

Bei den Analysen IV—VI sind diese Differenzen in den meisten Fällen zu bedeutende, als dass sie zur Beurtheilung von Fehlergrenzen der Analysen herangezogen werden könnten; bei I—III dagegen bleiben sie bis auf wenige Ausnahmen innerhalb mässiger Grenzen. Infolgedessen möchte ich bei der weiteren Besprechung der Analysenresultate nur diese ersten drei Analysen berücksichtigen.

Die Abweichungen von den gegebenen Werthen verlaufen in diesen Analysen meist in demselben Sinne. Bei den Eisen- und Thonerdebestimmungen findet sich stets ein Plus im Eisen und ein fast entsprechend so grosses Minus in der Thonerde, so dass es bald scheinen möchte, als ob bei der Trennung beider, welche durch Schmelzen der schwach geglühten Oxyde mit reinstem Ätznatron im Silbertiegel erfolgte, ein geringer Theil der Thonerde beim Eisen geblieben sei. Doch scheint dies aber, da auch zahlreiche weitere ebenso ausgeführte Trennungen von Eisen- und Thonerde dasselbe Resultat gaben, ein constanter Fehler der Methode zu sein, der sich nicht beseitigen lassen dürfte; aber auch andere Methoden, etwa das Eintragen der concentrirten Lösung der Chloride von Eisen- und Thonerde in ganz starke heisse

Natronlauge, führen zu keinem besseren Ziel und geben, wie Versuche zeigten, oft schwankende Resultate.

Bei den Ca O-Bestimmungen möchte ich die zweite ($-0,25\%$) nicht gerade als gut ansehen; denn Calciumbestimmungen dürften bei der Schärfe der Methode, wenn reichlich oxalsaures Ammon zugesetzt wird, wenig hinter dem theoretischen Werth zurückbleiben und ihn andererseits auch wenig überschreiten, da bei zweimaliger Fällung oxalsaures Calcium kaum Glühbeständiges mitreisst.

Ebenso ist das Plus von $0,27\%$ in den Magnesiabestimmungen mit einiger Vorsicht aufzunehmen, vielleicht ist dasselbe auf Beimengung von etwas Calcium zurückzuführen. Die beiden anderen Zahlen entsprechen aber um so besser den thatsächlichen Verhältnissen. Denn die Magnesia wird nach Verjagen der Ammoniums Salze durch mehrfaches Abdampfen mit in Wasser aufgeschlämmtem gelben Quecksilberoxyd abgeschieden, der abfiltrirte und getrocknete Rückstand wird geglüht in verdünnter Salzsäure, gelöst event. filtrirt und durch Natriumphosphat und Ammoniak gefällt. Dass hierbei geringe Verluste entstehen können, ist erklärlich.

Die Bestimmung der Alkalien scheint, wie die Analysen zeigen, gewissen Schwierigkeiten unterworfen zu sein. Die Kalibestimmungen schwanken nur verhältnissmässig wenig um den wahren Werth herum; die Abscheidung des Kalis und Trennung vom Natrium erfolgt durch Platinchlorid und 80% igen Alkohol. Arbeitet man vorsichtig, so gehen weder grössere Mengen des Kaliumplatinchlorides in das Filtrat über, noch bleiben erhebliche Mengen Platinchlorid oder event. zu trocken gewordenenes Natriumplatinchlorid beim Kaliumplatinchlorid und vermehren sein Gewicht. Beim Natrium (als Sulfat bestimmt) ist eigentlich immer ein geringes Plus zu erwarten; denn eine Reinigung des Sulfates ist nicht möglich, da die minimalen Verunreinigungen durch Spuren von Calcium Magnesium und Kaliumsalzen, die vielleicht aus der Analyse oder aus den verwendeten Reagentien, mögen dieselben auch noch so rein sein, und dem destillirten Wasser stammen, nicht scharf darin nachgewiesen und bestimmt werden können.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch untersucht, mit welcher Genauigkeit man die Alkalien erhält, wenn man nach den Angaben BUNSEN's für ihre Bestimmung verfährt. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung hergestellt, welche genau abgewogene Mengen von reinem Chlorkalium und Chlornatrium und ausserdem Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium als Chloride, in den in Gesteinen vorkommenden Mengen, und etwas verdünnte Salz- und Schwefelsäure enthielt. Das Ganze bildete eine Lösung, welche man beim Fluss-Schwefelsäureaufschluss des Gesteins nach Verjagen der Fluss- und Schwefelsäure und Aufnehmen des Rückstandes mit Salzsäure erhält. Daraus wurde nach BUNSEN in der Hitze durch wenig überschüssiges Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, ohne zu filtriren auf dem Wasserbade fast zur Trockne gebracht, mit Wasser wieder aufgenommen und durch Zusatz von so viel reinem Barytwasser die Erden und alkalischen Erden gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagirte und sich auf ihr ein Häutchen von Baryumcarbonat bildete. Um auch die Magnesia vollständig abzuschneiden, muss jetzt alles zur Trockne gebracht werden. Jetzt erst kann, nachdem der Rückstand mit Wasser aufgerührt war, von dem Ungelösten abfiltrirt werden. Das Filtrat, welches ausser überschüssigem Barythydrat nur noch die Alkalien enthält, wird erwärmt mit Ammoniak und kohlen-saurem Ammon versetzt, bis kein weiterer Niederschlag von $BaCO_3$ entsteht. Nach halbstündigem Erwärmen wird filtrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat am besten in einer grossen Platinschale zur Trockne gebracht, wobei der grösste Theil der Ammonsalze verdampft, die letzten Reste endlich werden durch gelindes Erhitzen verjagt. Der verbleibende Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, abfiltrirt, das Filtrat mit wenig Ammoniak und Ammoncarbonat einige Zeit erwärmt und von den ausfallenden geringen Mengen Baryumcarbonat durch Filtriren getrennt. Diese letzte Operation (Eindampfen des Filtrates, Verjagen der Ammonsalze, Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Abfiltriren des Niederschlages) ist mehrere Male zu wiederholen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Jetzt erst wird das Filtrat in gewogener kleinerer Platin-

schale, unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zur Verwandlung event. gebildeter Alkalicarbonate in Chloride, verdampft, schwach geglüht und gewogen. So erhält man das Gewicht der Alkalien als Chloride. Die Trennung erfolgt durch Platinchlorid in der üblichen Weise und die Bestimmung des Kaliums als K_2PtCl_6 , die des Natriums als Na_2SO_4 .

I.

	Gegeben	Gefunden	Differenz
K_2O	0,0545 g	0,0528 g	— 0,0017 g = — 0,17 ‰
Na_2O	0,0477 „	0,0471 „	— 0,0006 „ = — 0,06 „

II.

K_2O	0,0548 g	0,0531 g	-- 0,0017 g = — 0,17 ‰
Na_2O	0,0558 „	0,0550 „	— 0,0008 „ = — 0,08 „

Beide Analysen geben annähernd dieselben Resultate; in beiden Fällen erhält man ein geringes Minus, ungefähr 2 mg beim Kalium und 1 mg beim Natron entsprechend 0,2 bzw. 0,1 ‰ bei Anwendung von 1 g Gestein (vergl. oben p. 72). Das sind vollkommen zulässige Fehler, die bei solchen complicirten Analysen wie Gesteinsanalysen nicht von Belang sein können, zumal die angewandte Methode verhältnissmässig leicht ausführbar ist.

In neuerer Zeit ist besonders durch CLARKE und HILLENBRAND¹ die Methode der Alkalienbestimmung nach LAWRENCE SMITH² empfohlen worden, welche sehr rasch auszuführen ist und ausserdem noch den Vortheil besitzt, dass die gesammte Magnesia dabei gleichzeitig mit den übrigen Basen und der Kieselsäure unlöslich abgeschieden wird, während nur die Alkalien löslich gemacht werden.

Die Methode besteht darin, dass man ca. 0,5 g des möglichst fein zerriebenen Gesteinspulvers mit der gleichen Menge sublimirten Chlorammoniums und 4 g reinsten gefällten kohlen-sauren Calciums in einem schräg liegenden sogen. Finger-

¹ Bulletin of the U. S. Geological Survey. No. 148. 1897. Deutsch von E. ZSCHIMMER. Leipzig 1899.

² Amer. Journ. of Science. (2.) 50. 269. 1871, und Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. 82. 1871.

tiegel aus Platin anfänglich mit kleiner Flamme erwärmt und schliesslich, wenn keine Chlorammoniumdämpfe mehr weggehen, ca. 40—50 Minuten mit der vollen Flamme zweier Bunsen-Brenner erhitzt. Laugt man dann die erhaltene zusammengesinterte Masse mit warmem Wasser aus, so lösen sich nur die Alkalien als Chloride und die geringen Mengen des bei der Reaction durch Umsetzung entstandenen Chlorcalciums. Letzteres fällt man durch Ammoniak und Ammoncarbonat in der Wärme aus, verjagt in dem eingedampften Filtrat die Ammonsalze und kann jetzt dem ganz schwach gegliihten Rückstande durch Wasser die Alkalien in reinsten Form entziehen. Nachdem man nach dem Eindampfen in gewogener Platinschale das Gesamtgewicht der Alkalien ermittelt hat, wird Kalium in der üblichen Weise als K_2PtCl_6 und das Natrium entweder direct als $NaCl$ oder Na_2SO_4 bestimmt, oder, da keine anderen Metalle mehr vorhanden sind, aus der Differenz berechnet.

Zur Controle dieser Methode konnte das oben angegebene Verfahren (Verwendung abgewogener Mengen reiner Substanzen) nicht benutzt werden, da hier ein Aufschluss nicht möglich ist. Ich prüfte deshalb die Brauchbarkeit der Methode dadurch, dass ich in Gesteinen, in denen ich den Alkaliengehalt schon einmal nach BUNSEN ermittelt hatte, dieselbe Bestimmung nach LAWRENCE SMITH wiederholte.

Schriesheimit (feinkörnig):

	nach BUNSEN	nach LAWRENCE SMITH
K_2O	0,96 %	0,89 %
Na_2O	1,20	1,35

Eisenbacher Granit:

	nach BUNSEN	nach LAWRENCE SMITH
K_2O	5,59 %	5,59 %
Na_2O	4,00	4,08

Diorit (aus dem Schriesheimer Thal):

	nach BUNSEN	nach LAWRENCE SMITH
K_2O	2,77 %	2,61 %
Na_2O	1,90	1,89

Die nach den beiden Methoden erhaltenen Zahlen zeigen im Allgemeinen recht gute Übereinstimmung. An Genauigkeit dürfte daher die LAWRENCE SMITH'sche Methode den älteren vollkommen gleichwerthig zu achten, bei ihrer raschen und leichten Ausführbarkeit sogar vorzuziehen sein.

Auf Grund der durch derartige Analysen auch bei sorgfältigen Arbeiten festgestellten Abweichungen möchte ich vorschlagen, dass man bei Gesteinsanalysen folgende Fehlergrenzen berücksichtigen muss:

Al_2O_3	:	- 0,15—0,25	%
Fe_2O_3	:	+ 0,2 —0,3	"
CaO	:	- 0,1	"
MgO	:	- 0,1	"
K_2O	:	+ 0,1	"
Na_2O	:	+ 0,2 —0,3	"

Wendet man die BUNSEN'sche bezw. LAWRENCE SMITH'sche Methode zur Bestimmung der Alkalien an, so ergibt sich nach obigen Analysen

für K_2O	:	- 0,1—0,2	%
" Na_2O	:	- 0,1—0,2	"

Das sind Schwankungen, welche die wissenschaftliche Beurtheilung eines Gesteins nicht beeinflussen. Trotzdem aber wird man diese Fehlergrenzen nicht bei jeder beliebigen Gesteinsanalyse zu Grunde legen können, sondern nur bei solchen, die von zuverlässigen Analytikern ausgeführt sind. Wenn man sieht, welche Anforderungen heute an eine Gesteinsanalyse gestellt und welche manchmal weittragende Schlüsse durch geringe Abweichungen zweier sonst ähnlicher Analysen veranlasst werden, ist es von vornherein zu verwerfen, wenn die Analysen von Anfängern, mögen sie anscheinend auch noch so sorgfältig arbeiten, ausgeführt werden. Wenn da nicht eine Controle von zuverlässiger Seite gleichzeitig ausgeführt wird, hat die erste Analyse gar keinen Werth.

Eine Gesteinsanalyse richtig auszuführen ist, wie schon BUNSEN¹ hervorhob, keine leichte Sache. Wer daher für

¹ DEBUS, Erinnerungen an ROBERT WILHELM BUNSEN, p. 25.

wissenschaftliche oder praktische Zwecke Gesteinsanalysen zu machen hat, für den ist es dringend erforderlich, sich erst an derartigen selbst zusammengesetzten Analysen reiner Substanzgemenge die Genauigkeit des eigenen Arbeitens zu prüfen und sich selbst dadurch die Sicherheit zu verschaffen, vollkommen brauchbare Analysen zu liefern.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. DITTRICH.

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: 1903

Band/Volume: [1903 2](#)

Autor(en)/Author(s): Dittrich M.

Artikel/Article: [Ueber Genauigkeit von Gesteinsanalysen. 69-82](#)