

Bestimmung von Eisen(II)-oxid in Turmalinen

D. WEISS

Geologisches Zentralinstitut, Prag 7

Eingegangen am 3. Februar 1969

In revidierter Form am 22. Mai 1969

Resistentes Borosilikat zersetzt sich durch Schmelzen mit einem Gemisch aus Kaliumhydrogenfluorid, Ammoniumfluorid und Orthophosphorsäure in einer Spezialapparatur. Nach dem Lösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure wird der Gehalt an Eisen(II)-oxid durch Titration mit Kaliumdichromat unter potentiometrischer Kontrolle ermittelt. Zu gleicher Zeit besteht die Möglichkeit, auch den Gesamteisengehalt durch Titration mit Titan(III)-chlorid zu bestimmen. Diese Methode eignet sich für die Bestimmung von Gehalten an Eisen(II)-oxid von über 2% in der Probe.

A resistant borosilicate is decomposed by melting with a mixture of potassium hydrofluoride, ammonium fluoride and orthophosphoric acid in a special glass apparatus. After dissolving the melt in dilute sulfuric acid, the content of iron(II) oxide is determined by titration with potassium bichromate by using potentiometric indication. The total content of iron can be determined by titanium(III) chloride, too. The method is suitable for samples containing more than 2% of iron(II) oxide.

Die Anzahl und Mannigfaltigkeit jener Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Eisen(II)-oxid in mineralischen Rohstoffen befassen, stellen die Schwierigkeiten und andauernde Aktualität dieses Problems unter Beweis. Die Hauptschwierigkeit bei der quantitativen Bestimmung des zweiwertigen Eisens in natürlichen Materialien beruht vor allem in der Zweckdienlichkeit der Zersetzung, d. i. des Aufschlusses des Materials, damit nicht das naturgegebene Verhältnis des zweiwertigen und dreiwertigen Eisens in der Probe einer Störung unterliegt.

In der letzten Zeit befaßte sich *Schafer* [1] mit der Problematik der Bestimmung des Eisen(II)-oxids in Silikaten. Nach *Schafer* [1] und *Growes* [2] werden resistente Silikate am besten gemäß der Methode von *Rowledge* [3] aufgeschlossen. Die Probe wird in einem zugeschmolzenen Pyrexrohr bei 950°C mit Natriummetafluoroborat geschmolzen. Nach dem Lösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure wird der Gehalt an zweiwertigem Eisen titrimetrisch mittels Kaliumpermanganat ermittelt.

Zufolge mancherlei Unzulänglichkeiten dieser Methode, modifizierte später *Growes* [2] die ursprüngliche Arbeitsweise dahingehend, daß er die Probe mittels des erwähnten Schmelzmittels in einem Platinschiffchen in einem Inertgasstrom aufgeschlossen hat. Die Schmelze löste er sodann in einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Jodmonochlorid nach einer Methode, die von *Hey* [4] vorgeschlagen wurde. Bedingt durch den abträglichen Einfluß des Platins hat sich indessen auch diese Methode in der Praxis nicht durchgesetzt. Deshalb wurde der Versuch einer neuen Art des Aufschlusses resistenter Silikate unternommen, u. zw. durch das Schmelzen gemäß eines Verfahrens, das in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird.

Experimenteller Teil

Verwendete Chemikalien und Vorrichtungen

Kaliumdichromat, 0,05 N Maßlösung.

Titan(III)-chlorid, 0,05 N Maßlösung. Der Faktor der Lösung wurde durch Titration mit einer 0,05 N Standardlösung von Kaliumdichromat unter potentiometrischer Kontrolle bestimmt.

Die Schmelzmischung, bestehend aus Ammoniumfluorid und Kaliumhydrogenfluorid im Gewichtsverhältnis 1 : 1, wurde durch vollkommenes Vermischen und feines Verreiben der beiden Komponenten zubereitet. Das Gemisch wurde in einer Polyäthylenflasche mit einem gutdichtenden Verschuß aufbewahrt.

Sämtliche verwendeten Chemikalien wurden im Reinheitsgrad p. a. verwendet.

Für die potentiometrische Titration wurde das Gerät Multoscop LP, Praha, eine Platinindikationselektrode und eine gesättigte Kalomelektrode benutzt.

Der Aufschluß der Turmaline erfolgte in einer Spezialapparatur (Abb. 1). Der Kohlendioxidstrom wurde im Einführungsrohr mit Hilfe der Flamme eines kleinen Bunsenbrenners vorgewärmt, um eine Stabilisierung der Temperatur im Inneren des Reaktions-

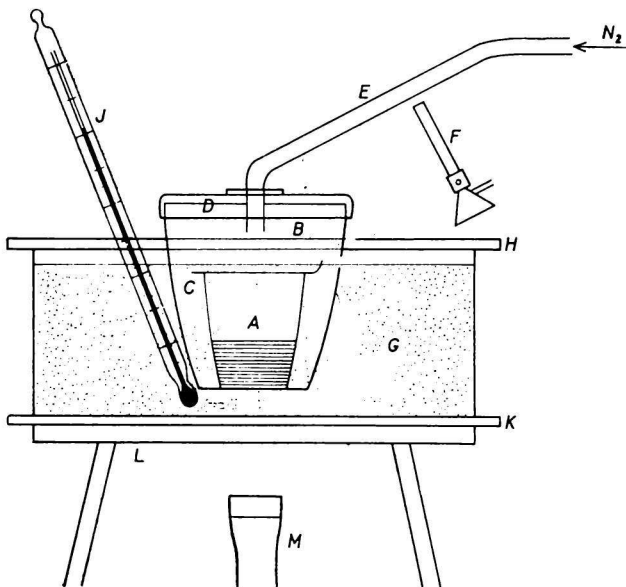


Abb. 1. Schema der Apparatur zum Schmelzaufschluß von Turmalinen.

A. Quarztiegel, Höhe 36 mm, obere lichte Weite 36 mm; B. Platintiegel, Höhe 55 mm, obere lichte Weite 52 mm; C. Platindeckel; D. Platin- oder Schamottedeckel mit Öffnung; E. Rohr für die Inertgaszufuhr; F. Bunsenbrenner; G. Sandbad (Eisenschüssel mit einem Durchmesser von 150 cm, mit Feinsand); H. Asbestplatte mit Öffnungen zur Einführung des Tiegels und des Thermometers; J. Thermometer bis 300°C; K. Asbestnetz; L. eiserner Dreifuß; M. Teclubrenner.

raums zu ermöglichen. Das Kohlendioxid wurde in zwei Waschflaschen durchgewaschen. Die erste enthält eine 5%ige Lösung von Pyrogallol in einer 10%igen Lösung von Natriumhydrogencarbonat, die zweite konzentrierte Schwefelsäure.

Arbeitsverfahren

0,3 g feinstzerriebene Probe werden in einen Quarztiegel eingewogen, welcher vorher mit 1 ml konzentrierter Orthophosphorsäure beschickt wurde. Durch eine kreisende Bewegung wird die Probe in der Säure aufgeschlämmt, der freie Raum im Tiegel wird mittels des Zuführungsrohres mit Kohlendioxid ausgespült, worauf ohne Unterbrechung des Gasstromes in den Tiegel 4 g des Schmelzgemisches eingeschüttet werden. Durch Klopfen und mit Hilfe eines an dem einen Ende erweiterten Glasstabes wird das Gemisch gut festgestampft, danach wird der Tiegel mit einem Platindeckel zugedeckt und in den vorher gleichfalls mit Kohlendioxid gründlich ausgespülten Reaktionsplattiegel, der in einem Sandbad eingebettet ist, eingesetzt. Nach dem Einschieben des Zuführungsrohres in die Öffnung des Deckels wird durch den Raum des Reaktionsgefäßes ein kalter Kohlendioxidstrom mit einer Geschwindigkeit von 500 ml/Minute für eine Dauer von 5 Minuten durchgeblasen. Hierauf wird der Gasbrenner unterhalb des Sandbades angezündet und das Bad in der Weise erhitzt, daß binnen 25 Minuten die Temperatur nach und nach 280°C erreicht. Nun wird auch der Brenner zum Vorwärmen des Kohlendioxids angezündet und während der folgenden 5 Minuten die Badtemperatur bis auf 290°C erhöht. Diese Temperatur wird für eine Dauer von 25 Minuten mit einer Abweichung von maximal $\pm 5^\circ\text{C}$ aufrechterhalten. In keinem Fall darf die Temperatur 300°C erreichen oder diese sogar übersteigen. Nach dem Verstreichen der genannten Zeit wird das Erhitzen eingestellt und das Bad auf ca. 60°C abkühlen gelassen, ohne die Zufuhr des Kohlendioxids zu unterbrechen. Mittlerweile wird in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit einem vier ausgebohrte Löcher enthaltenden Gummistopfen verschlossen wird, ein Gemisch von 100 ml destillierten Wassers, 50 ml gesättigter Borsäurelösung und 35 ml verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) kurz aufgekocht. Daran anschliessend wird ohne Unterbrechung des Kohlendioxidstroms der Quarztiegel aus dem Reaktionsgefäß herausgenommen und sogleich in den Kolben mit der heißen vorbereiteten Lösung eingeworfen. Der Kolben wird mit dem Stopfen verschlossen und in die eine dessen Bohrungen wird das Zuführungsrohr für Stickstoff oder Kohlendioxid in der Weise eingeschoben, daß dessen Mündung bis zum Boden des im Kolben stehenden Quarztiegels reicht. Die Lösung wird nunmehr zum Sieden erhitzt und durch den Inertgasstrom wird das rasche Auflösen der Schmelze gefördert. Unter andauerndem Einleiten von Inertgas wird der Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser auf ca. 40°C abgekühlt und in die restlichen Bohrungen im Stopfen werden die Elektroden und die Mündung der Bürette eingeführt. Nun folgt das Titrieren der Lösung mit Kaliumdichromat bis zum Potentialsprung.

Man kann die Schmelze auch in einer Lösung auflösen, in die vorher eine bekannte Menge der Maßlösung des Kaliumdichromats eingebracht wurde. In diesem Fall erfolgt die Titration mit einer Maßlösung des Titan(III)-chlorids bis zu zwei Potentialsprüngen. Der erste Sprung entspricht der Titration des nichtreduzierten Kaliumdichromats, der zweite der Reduktion der Eisen(II)-ionen. Aus der Differenz der Verbrauchswerte der Maßlösungen wird sodann der Gehalt an zweiwertigem Eisen sowie auch der Gesamteisengehalt in der Probe berechnet. Dieses Arbeitsverfahren ist in der Beziehung von Vorteil, daß hier nämlich keinerlei Gefahr einer Oxydation der Eisen(II)-ionen durch Luftsauerstoff im Verlauf des Auflösens der Schmelze besteht und daß die Veränderung des Potentials in der Äquivalenz ausdrückvoller ist als bei der Titration mit Dichromat.

Die erzielten Ergebnisse bei der Analyse von Turmalinen und einigen weiteren resistenten Silikaten, die als Kontrolle der Richtigkeit der Ergebnisse nach dem Aufschluß der Proben mit Schwefelsäure und Flußsäure nach *Schafer* [1] gedient haben, werden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Probe	Gefunden % FeO	
	Aufschluß durch Schmelzen	Aufschluß mit HF + H ₂ SO ₄
Turmalin 1	12,80	—
	12,80	
	12,85	
Turmalin 2	12,47	—
	12,47	
	12,57	
Biotit	15,10	—
	15,20	
	15,20	
Augit	2,76	2,76
	2,75	
	2,80	
Pyrop	7,63	7,63
	7,58	
	7,70	

Diskussion

Zum Unterschied von manchen anderen resistenten Silikaten wird Turmalin von Mineralsäuren nur ganz schwach attackiert, so daß zu dessen Zersetzung weder Gemische von Schwefelsäure und Flußsäure nach *Pratt* [5] oder *Mitscherlich* [6], noch verschiedenartige Modifikationen dieser beiden Methoden Verwendung finden können.

Die kritischen Bemerkungen mancher Autoren zur Methode nach *Rowledge* [3], die sich beim Aufschluß des Turmalins bewährt hat, betreffen vorwiegend die technischen Seiten des Arbeitsverfahrens. *Vincent* [7] führt z. B. an, daß die Fehlerquellen dieser Methode bei der Bestimmung des zweiwertigen Eisens in der unvollkommenen Evakuierung des Rohres, in welchem der Aufschluß der Probe stattfindet, ferner in der Korrosion dieses Rohres durch das Schmelzmittel, weiter in dem unvollkommenen Aufschluß der Probe, sowie in der Möglichkeit einer Reduktion der Eisen(III)-verbindungen während des Aufschlusses, und schließlich in dem sehr beschwerlichen und zeitraubenden Auflösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure beruhen. Nach der Modifikation dieser Methode nach *Growes* [2] stellte es sich in der Praxis bald heraus, daß das Platinschiffchen nicht immer für den Aufschluß der Probe durch Schmelzen mit Natriummetafluorborat geeignet ist. Es konnte dies auch bei der Applikation dieser Methode auf Proben von Turmalinen und Granaten nachgewiesen werden, insbesondere dort, wo der Gehalt an zweiwertigem

Eisen jenen des dreiwertigen übertraf. Der Boden des Platintiegels, in welchem der Aufschluß der Probe durch das Flußmittel in einer Kohlendioxidatmosphäre durchgeführt wurde, war nach dem Auslaugen der Schmelze mit einem dunklen Überzug legierten Eisens bedeckt und das Ergebnis der Bestimmungen des Eisen(II)-oxidgehaltes war niedriger. Auf denselben Effekt macht *Gumbar* [8] aufmerksam. Eine analoge ungünstige Wirkung des Platins wurde auch bei Verwendung anderer Schmelzmittel wahrgenommen, einschließlich des erwähnten Gemisches von Ammoniumfluorid, Kaliumhydrogenfluorid und Orthophosphorsäure. Da diese Tatsache die katalytische Wirkung des Platins unter Beweis stellt, wurde schließlich zum Schmelzen der Probe mit dem Gemisch ein Quarztiegel benutzt. Trotz einer gewissen Korrosion durch die Schmelzmischung hat sich der Quarztiegel gut bewährt, so daß es mit einem einzigen Tiegel möglich war, ohne Gefahr einige Zehn Schmelzungen durchzuführen.

Bei der Kombination von Orthophosphorsäure mit Kaliumhydrogenfluorid und Ammoniumfluorid wird die aufschließende Wirkung dieser aus der Silikatanalyse bekannten Schmelzmittel stark gesteigert. Vom Gesichtspunkt der quantitativen Bestimmung des zweiwertigen Eisens war es wünschenswert, daß die Schmelztemperatur möglichst niedrig lag. Hier hat es sich gezeigt, welche wichtige Rolle das gegenseitige Verhältnis der vertretenen Komponenten in der Mischung spielt, wenn eine hundertprozentige Aufschließungswirkung beim Schmelzen der Turmaline bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur des Sandbads von 290°C erzielt werden soll. Es wurde festgestellt, daß das optimale Verhältnis des Kaliumfluorids, das durch Wärmedissoziation in der Schmelze entsteht, zum Phosphor(V)-oxid in einem annähernden Molverhältnis von 2 : 1 stehen soll.

Durch die Wahl von Ammoniumfluorid und Kaliumhydrogenfluorid wurde einerseits ein verhältnismäßig niedriger Schmelzpunkt des Gemisches erzielt, andererseits wurde für ein rascheres Abtreiben des durch das wirksame Attackieren des Kristallgitters des Silikats durch naszierenden Fluorwasserstoff entstehenden Siliciumtetrafluorids gesorgt.

Bei dem beschriebenen Aufschluß der Proben ist es wichtig, die Temperatur des Sandbades von 290°C genau einzuhalten. Bei der Messung des Temperaturgradienten wurde festgestellt, daß sich die Temperatur der Schmelze inmitten des Quarztiegels bei der angegebenen Badtemperatur im Intervall von 210–220°C bewegt. Falls diese Temperaturgrenze überschritten wird, dann kommt es nicht nur zu einer unerwünschten Erhöhung der Korrosion des Quarztiegels, sondern darüber hinaus werden die Ergebnisse der Bestimmung des Eisen(II)-oxidgehaltes in der Regel niedriger. Dieser Effekt läßt sich durch Interaktion des Eisen(II)-phosphats mit Orthophosphorsäure erklären. Diese Reaktion verläuft in der Schmelzmischung unverkennbar bei Temperaturen oberhalb 210°C und dabei kommt es zu einer partiellen Oxydation des zweiwertigen Eisens unter Entstehung von phosphoriger Säure [9].

Literatur

1. Schafer H. N. S., *Analyst* (London) **91**, 755 (1966).
2. Growes A. W., *Silicate Analysis*, Vol. II. London 1951.
3. Rowledge H. P. J., *Proc. Roy. Soc. West Aust.* **20**, 165 (1934).
4. Hey M. H., *Mineral. Mag.* **26**, 116 (1941).

5. Pratt J. H., *Amer. J. Sci.* **48**, 149 (1894).
6. Mitscherlich A. J., *J. Prakt. Chem.* **81**, 116 (1860).
7. Vincent H. C. G., *Geol. Mag.* **35**, 86 (1937).
8. Gumber K. K., *Chimičeskij analiz mineralov. (Chemische Analyse der Mineralien.)*
S. 125, 170. Nedra, Leningrad 1966.
9. Novák J., Funke A., Kleinert P., *Z. Anal. Chem.* **237**, 339 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich