

III.

Ueber die Bestimmung des Quarzgehaltes in
Silicatgemengen.

Von

Prof. A. Müller.

Vor einem Jahre habe ich mitgetheilt, dass bei Digestion von Ackererde mit Phosphorsäurehydrat in allmählich gesteigerter Temperatur zuerst die Silicate, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure, zersetzt werden, später aber auch der Quarz in lösliche Kieselsäure verwandelt wird. Um den Quarzgehalt quantitativ bestimmen zu können, dürfe man die Erhitzung nicht bis zum „Rauchen“ der Phosphorsäure treiben.

Im vergangenen Winter habe ich die Temperaturgränze genauer ermittelt, unterhalb welcher die gewöhnlichen Silicate der schwedischen Ackererde vollständig zersetzt werden, ohne merkliche Veränderung des Quarzes. Die Lösung dieser Aufgabe war um so dringlicher, als es sich zeigte, dass das „Rauchen“ der Phosphorsäure ein sehr unsicheres Kennzeichen für den jeweiligen Temperaturgrad war. Geschieht nämlich die Erhitzung der Zersetzungsschale in einem einigermassen starken Luftstrom, so tritt das „Rauchen“ der Phosphorsäure erst bei einer Temperatur ein, bei welcher Quarz schon stark verändert wird.

Auf *offenem* Drahtnetz über Gaslampe, auch wenn ein Spiralgasofen mit zahlreichen kleinen, in einer umfänglicheren Horizontalebene vertheilten Flämmchen angewendet wurde, war es unmöglich, eine hinreichend constante Temperatur zu erhalten. Je nach Beschaffenheit der Digestionsgefäße wirkte die seitlich heranströmende Zimmerluft mehr oder weniger abkühlend. Auch die peripherische Abgränzung mittelst einer auf dem Netze aufgesetzten Zarge war ungenügend; dagegen wurde der Zweck bestens erreicht durch Benutzung eines circa 150 Mm. weiten Chamotteringes (wie solche den Meissener Kohlenöfchen beigegeben werden) und soweitige Bedeckung desselben, dass die Ausströmungsöffnung der Heizluft geringer war als die Zuströmungsöffnungen zu den Flämmchen unter

dem Netz. Hierfür dienten 2 halbkreisförmige Deckel von den in Meissen fabricirten Erdmann'schen Veraschungsmuffeln aus Chamotte.

Die Temperatur misst man vermittelst eines Thermometers, dessen Quecksilberkugel durch den Zwischenraum genannter Chamottedeckel oder durch eine in den oberen Rand des Chamotteringes eingefeilte Rinne in den Digestionsraum eingeführt wird. Innerhalb weiterer Gränzen erfährt man die herrschende Temperatur durch leicht schmelzbare Metalle und deren Legirungen, welche in kleinen Porzellantiegeln zwischen den Digestionsgefässen auf dem Drahtnetz aufgestellt werden.

Als Digestionsgefässe verwende ich Platinschalen. Selbst bei Gegenwart von organischen Stoffen leiden sie bei der Zersetzung der Silicate durch Phosphorsäure unterhalb 350° keinen Schaden.

Zum Umrühren dienen rund abgeschmolzene, mässig dicke Glasstäbe, welche an dem einen Ende durch einen Kork gesteckt sind, um in den Zwischenzeiten in trockenen Fläschchen gegen Wasseranziehung geschützt zu werden.

Das aufzuschliessende Material muss fein gepulvert sein. Je nach dem Gehalt an Silicaten bedarf es einer verschieden grossen Menge Phosphorsäurehydrat, für 500 Mgm. Kaolin z. B. wenigstens 15 Grm. Sonst verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Nach Eintritt der Zersetzung setzt man die Erhitzung noch fernere 3—4 Stunden fort, unter wiederholtem Umrühren. Darauf digerirt man die Schmelze, successive und unter wiederholter Sedimentation und Decantirung, mit Wasser und einprocentiger Natronlauge, sammelt den Bodensatz auf einem Filter und wäscht den Quarz rein mit Säure, Alkali, Säure und Wasser.

Bei eisen- und thonreichen Objecten ist es gut, der ersten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltriren umgeht man befriedigend durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der (Salpeter-) Säure mit Ammonitratlösung.

Der Quarzrückstand von der ersten Digestion mit Phosphorsäure wird einer erneuerten Digestion unterworfen und

nach dieser mittelst Mikroskop und Verflüchtigung im Flusssäureapparat auf Reinheit geprüft.

Auf ihr Verhalten zu erhitztem Phosphorsäurehydrat wurden nachstehende Stoffe untersucht:

1) *Thonerde* und *Eisenoxyd*, über dem Gasgebläse geglüht; das letztere löst sich schnell noch unter 150° (Lufttemperatur im Zersetzungssofen), das erstere unter 170° .

2) *Malakolith* von Gullsjö wurde binnen 1 Stunde *) vollständig unter 170° zersetzt.

3) *Schwach geglühter weisser* (Magnesia-?) *Glimmer* wird binnen $\frac{1}{2}$ Stunde bei ungefähr 180° vollständig zersetzt.

4) *Englischer Porzellanthon* (von der Südküste von England, wo er durch Schlämmen aus verwitterndem krystallinischem Gestein gewonnen wird), feinsten Theil, im Laboratorium durch einen vertikalen Wasserstrom von 4 Mm. Geschwindigkeit per Minute abgeschlämmt und aus mikroskopischen Blättchen bestehend, zersetzte sich im geglühten Zustande binnen 2 Stunden bei 180 — 185° mit Hinterlassung von *wenig* Quarzstaubsand.

5) *Holländischer Pfeifenthon*, feinsten, gleichfalls durch 4 Mm. geschwinden Wasserstrom abgeschlämmter Theil, zersetzte sich geglüht etwas langsamer als No. 4, mit Hinterlassung von ziemlich viel staubfeinem Quarzsand.

6) *Schwedische kalireiche Thone* werden ebenfalls binnen 2 Stunden bei circa 185° (unterhalb des Schmelzpunktes des gewöhnlichen Schlaglothes, 1 Theil Blei und 2 Theile Zinn) unter Hinterlassung von Quarzsand zerlegt.

*) Die zur Zersetzung nöthige Zeit hängt wesentlich von dem Concentrationsgrade der benutzten Säure ab. In meinen Versuchen diente syrupartige Säure, welche durch Abdampfen auf 33—37 p.C. aus officineller von 1,13 und 1,18 spec. Gew. dargestellt war, also 40—45 p.C. wasserfreie Phosphorsäure (PO_5) enthielt. Bei Digestion mit solcher Säure bedarf es natürlich einiger Zeit, ehe die mit Wärmebindung verknüpfte, den betreffenden höheren Temperaturen entsprechende Concentration vollendet wird. Säure, welche über obigen Gehalt eingedampft ist, hat das Unangenehme mit sich, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt und also vor Anwendung erwärmt werden muss.

7) Geglühter und fein geriebener *sibirischer Alaunschiefer* verhält sich wie No. 5.

8) Fein pulverisirte *Hällestinta* von Dannemora verhält sich ebenso. Der ausgeschiedene feine Quarzstaub ähnelt bei mikroskopischer Betrachtung ganz demjenigen aus Alaunschiefer.

9) Feines *Feldspathpulver*, aus dem zur Glasirung des Porzellans dienenden Präparat mittelst eines vertikalen Wasserstroms von oben angegebener Geschwindigkeit abgeschlämmt, wird bei circa 190° binnen 2 Stunden zerlegt, mit Hinterlassung von etwas Quarzsand.

10) Geglühtes *Bergleder* (hauptsächlich ein wasserhaltiges Thonerdesilicat) von Glafwa in Wermland verhält sich wie No. 9.

11) Pulverisirter bräunlicher *Granat* von Dannemora wird bei 200° schnell aufgelöst, unter Purpurfärbung der Phosphorsäure, zufolge des Gehaltes an Manganoxyd.

12) *Flintsteinpulver* aus einer Porzellanfabrik. Es hinterliess nach Verflüchtigung der Kieselsäure im Flusssäureapparat und Verglühung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure 4,1 p.C. kieselfreien Rückstand, hauptsächlich Gyps. An Salpetersäure gab das Flintsteinpulver etwas Kalk, an 1procentige Natronlauge während 3tägiger Digestion bei 60 bis 80° nur sehr wenig Kieselsäure ab.

Als solcher Weise extrahirtes Flintsteinpulver während eines Tages aufs Neue mit 1procentiger Natronlauge bei 60 bis 80° (auf dem Sandbade des Warmluftofens) digerirt und auf dem Filter mit Wasser und Säure gewaschen worden war, zeigte sich ein Gewichtsverlust von 2 Mgm. auf 289 Mgm., also $\frac{2}{3}$ p.C.

Eine andere Portion, welche mit Phosphorsäure während 2 Stunden bei 170—200°, dann während 3 Stunden bei 200 bis 210° digerirt worden war und darauf die gewöhnliche Behandlung mit Natronlauge erfahren hatte, zeigte einen Gewichtsverlust von 29 Mgm. auf 449 Mgm. Substanz = 5,45 p.C.

Der Rückstand von dieser Extraction, 420 Mgm. aufs Neue mit Phosphorsäure, 4 Stunden bei 150°—210° und dann 4 Stunden bei ungefahr 235° (etwas über dem Schmelzpunkt

des Zinnes) digerirt, zeigte nach der Extraction mit Natronlauge u. s. w. einen Gewichtsverlust von 42,5 Mgm. = 10,1 p.C.

Flintsteinpulver wird also von 1procentiger Natronlauge nach den hier benutzten Digestionsverfahren wenig gelöst. Etwas grösser ist die Löslichkeit nach Erhitzung mit Phosphorsäure auf ungefähr 200°; ziemlich bedeutend aber, wenn die Phosphorsäure bei ungefähr 230° längere Zeit eingewirkt hat.

13) *Quarzpulver.* Reiner Quarz wurde im Stahlmörser möglichst fein gestossen, dann mit Säure extrahirt und geglüht. Das vollkommen weisse Pulver erlitt durch halbstündiges Kochen mit Sodalösung einen Gewichtsverlust von 0,82 p.C. Aus der Lösung wurden aber durch Uebersäuern und Abdampfen nur 0,34 p.C. Kieselsäure erhalten. Das mit Soda ausgezogene Quarzpulver hinterliess im Flusssäureapparat $\frac{1}{3}$ p.C. schwefelsaure Salze mit deutlichem Eisengehalte.

Quarzpulver, welches mit Sodalösung ausgekocht worden war, verlor durch Digestion mit der 125fachen Menge 3procentiger Natronlauge, während 10 Stunden bei 60—80° nur $\frac{1}{7}$ p.C. Dasselbe Pulver zeigte dagegen einen Gewichtsverlust von 40 p.C., nachdem es mit Phosphorsäurehydrat bis zum „Rauchen“ erhitzt und dann mit 1procentiger Natronlauge extrahirt worden war. Das rückständige Quarzpulver verflüchtigte sich im Flusssäureapparat vollständig.

Quarzpulver nur mit Säure extrahirt und dann geglüht, zeigte nach 3stündiger Digestion mit Phosphorsäurehydrat bei ungefähr 200° und 1tägiger Digestion mit 1procentiger Natronlauge bei 60—80° einen Gewichtsverlust von nur 0,46 p.C., nämlich 4 Mgm. von 864, 5 Mgm.

Dieselbe Portion Quarzpulver wurde abermals mit Phosphorsäure erhitzt, 4 Stunden bei ungefähr 200° und 4 Stunden bei ungefähr 230° (wenig über dem Schmelzpunkt des Zinnes) — und darauf wie gewöhnlich mit Lauge, Wasser u. s. w. ausgezogen; Gewichtsverlust = 7,5 Mgm. = 0,9 p.C.

Bei mehrstündiger Erhitzung mit Phosphorsäure beim Schmelzpunkt des Bleies wird das Quarzpulver allmählich, aber gleichwohl *sehr langsam* in lösliche Kieselsäure umgewandelt, welche durch kochende Sodalösung ausgezogen wer-

den kann. Während das bei niedrigerer Temperatur (200°) digerirte Quarzpulver sein frisches glasartiges Aussehen (unter dem Mikroskop) bewahrt, erscheinen die bei dem Schmelzpunkt des Bleies digerirten Quarzsplitter oberflächlich angefrassen und polarisiren in gleichem Masse das Licht weniger.

14) *Ungeglühter weisser* (ein frittbarer Magnesia-?) *Glimmer* verhält sich ähnlich dem Quarz und wurde erst bei 300° einigermassen lebhaft zersetzt. Dem entgegen wurde der ungeglühte weisse *Kaliglimmer* des Glimmerschiefers von Glafwa in Wernland durch Phosphorsäure bei 200° vollständig zerlegt.

15) *Schwarzer Turmalin*, a) längere Zeit *gelind an der Luft geglüht* fängt erst bei 250° an, von der Phosphorsäure angegriffen zu werden; bei 300° ist die Zersetzung ziemlich lebhaft. Die abgeschiedene Kieselsäure ist pulverig. In dem betreffenden Versuche löste sich das digerirte Turmalinpulver fast vollständig in Wasser und Natronlauge u. s. w., mit Hinterlassung von nur wenigen mikroskopischen frisch aussehenden Turmalinsplittern.

b) *Ungeglühtes Turmalinpulver* vertrug die Phosphorsäure ohne Veränderung bis nahe 300°, erlag aber beim Schmelzpunkt des Bleies ihrer Einwirkung fast ebenso rasch als geglühter Turmalin. Der frische Turmalin unterschied sich von dem geglühten hauptsächlich dadurch, dass er in ein sandiges Pulver überging, welches nach Entfernung der löslichen Kieselsäure unter dem Mikroskope als aus fast gleich grossen, ungefähr 0,01 Mm. langen und 0,003 Mm. dicken, regelmässigen sechsseitigen, rechtwinklig abgestumpften stark lichtbrechenden Prismen bestehend erkannt wurde. Das Product ist wahrscheinlich ein metaphosphorsaures Salz.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen dürfen zur Genüge beweisen, dass man in der Digestion mit Phosphorsäurehydrat bei bestimmter Temperatur ein geeignetes Mittel besitzt, theils verschiedene Silicate von einander zu trennen, theils den Quarzgehalt der meist verbreiteten Ackererden und gemischten Gesteine quantitativ zu bestimmen. Die Kieselsäure der zersetzten Silicate kann der Wägung zugänglich gemacht werden.

Führt man die Digestion mit Phosphorsäure unter Luftabschluss aus, so kann man sie wahrscheinlich zur Ermittlung des Gehaltes an Eisenoxydul mancher Silicate benutzen statt der (umständlicheren und gefährlicheren) Aufschliessungsmethode A. Mitscherlich's. Meine Zeit erlaubt es jedoch nicht, diesen Punkt experimentell aufzuklären.

Als Beispiele für die Bestimmung des Quarzgehaltes mögen folgende Analysen dienen. Unter gleichen Verhältnissen wurden digerirt:

1) *Thonige Ackerkrume* vom hiesigen Experimentalgut; fein geriebener Rückstand einer Probe, welche durch Extraction mit Säure und Sodalösung, sowie durch Glühen von den zeolithartigen Mineralien und organischen Substanzen befreit war.

2) *Thonmergel* aus einer Tiefe von 2 Meter unter No. 1; ähnlicher analytischer Rückstand, welcher zwar an sich feinsandig war, aber erst für die zweite Digestion fein gerieben wurde.

3) Aehnlicher analytischer Rückstand eines *Bluthons* von Blekinge, fein gerieben.

4) Feinerde eines *kalkarmen Thonmergels* von Westgothland, abgeschlämmt durch einen 5 Mm. per Minute geschwinden verticalen Wasserstrom, fein gerieben wegen der bei der Glüthung erfolgten Zusammenbackung.

5) Aehnliches Schlämmsproduct eines kalkfreien *Schichtenthones* vom westlichen Ufer des Wetterns.

Bei der *ersten Digestion* mit Phosphorsäurehydrat, welche bei ungefähr 190° während 3 Stunden stattfand, blieben unzersetzt:

No. 1	von 338 Mgm.	129 Mgm.	=	38,2 p.C.
„ 2	„ 298	„ 92	„	= 30,9 „
„ 3	„ 520	„ 147	„	= 28,3 „
„ 4	„ 706	„ 97,5	„	= 13,8 „
„ 5	„ 921	„ 173	„	= 18,8 „

No. 1 und 2 gelatinirten stark nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunde, No. 3 und 4 nach 2 Stunden, No. 5 erst nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunde, aber da weit stärker als die übrigen.

Nach *abermäßiger Digestion mit Phosphorsäure*, 2 Stunden bei 170—200°, dann 3¹/₂ Stunde bei letzterer Temperatur, wurde ungelöst gefunden:

bei No. 1	118 Mgm.	=	34,9 p.C.
„ „ 2	78 „	=	26,2 „
„ „ 4	90,5 „	=	12,8 „
„ „ 5	124 „	=	13,5 „

No. 3 wurde der Controle wegen nur mit Natronlauge digerirt und verlor dabei 2 Mgm., die in der ersten Digestion durch Phosphorsäure abgeschiedene Kieselsäure war also aus dem Rückstand der ersten Digestion vollständig ausgezogen worden.

Bei einer *dritten Digestion*, für No. 3 die zweite, mit Phosphorsäure bei ungefähr 200° (nur vorübergehend stieg einmal die Temperatur auf den Schmelzpunkt des Zinnes) verblieben von

No. 1	114,5 Mgm.	=	33,9 p.C.
„ 2	74 „	=	24,9 „
„ 3	133 „	=	25,6 „
„ 4	86 „	=	12,2 „
„ 5	110 „	=	11,9 „

Bei No. 5 konnte das Trübfiltriren nicht ganz vermieden werden; die übrigen bereits 2 Mal mit Phosphorsäure behandelten Nummern haben bei der dritten Digestion ziemlich übereinstimmend 4 Mgm. verloren. Unter dem Mikroskope hatten die Rückstände von No. 1—3 das Aussehen von frischen Glassplittern; die von No. 4 und 5 waren so feinpulveriger Art (wie von Alaunschiefer und Hällefinta), dass sie nur durch Lichtpolarisation als Quarzpulver charakterisirt wurden. Im Fluss säureapparat verflüchtigten sich alle Rückstände bis auf unwäg bare Spuren.

In Betracht der geringen Gewichtsabnahme der Rückstände bei dritter Digestion mit Phosphorsäure, sowie der nicht vollständigen Unlöslichkeit des feinen Quarzpulvers in Natronlauge, hat man die Rückstände der zweiten Digestion als wirkliche Quarzgehalte (mit Einmischung von der seltneren amorphen Kieselsäure als Flintstein u. s. w.) der zersetzten Silicatgemenge anzusprechen, demnach enthielten die zeolithfreien

No. 1	34,9	p.C.	Quarz
„ 2	26,2	„	„
„ 3	25,6	„	„

dagegen die feinen Schlammungsproducte

No. 4	12,8	p.C.	Quarz
„ 5	13,5	„	„

Bei No. 4 und besonders No. 5 war wegen zu geringer Menge Phosphorsäure (die zu Gebote stehenden Platinschälchen fassten nicht mehr!) ein zu dickes Gelée entstanden. Beugt man diesem Uebelstande vor und digerirt das fein gepulverte Material unter fleissigem Umrühren während der Geléebildung, das erste Mal gleich 5—6 Stunden bei 200°, so wird man meist in *einer* Operation ziemlich reinen Quarz erhalten, wie nachstehendes Beispiel zeigt:

Fein gepulverter *Glimmerschiefer* von Glafwa in Werm-land, durch Säure von eingesprengtem Malachit befreit, gab im lufttrockenen Zustand nach 8stündiger Digestion mit Phosphorsäure bei ungefähr 200° und darauf folgender gewöhnlicher Extraction

auf 518 Mgm. 299 Mgm. geglühten Rückstand.

Abermalige 3stündige Digestion mit Phosphorsäure bei gleicher Temperatur verursachte einen Verlust von nur 2 Mgm.

Der Glimmerschiefer enthielt also in 518 Mgm. lufttrockener Substanz 297 Mgm. Quarz = 57,4 p.C. und kaum Spuren von Silicaten, welche ohne vorherige Glühung der Einwirkung der Phosphorsäure widerstanden hatten — vorausgesetzt, dass die weiter vorzunehmende Prüfung den fraglichen Quarzrückstand wirklich als reines Quarzpulver erkennen lässt.

Der lufttrockene Glimmerschiefer verlor im Exsiccator während einer Woche 0,19 p.C. und danach beim Glühen 0,40 p.C., Summe 0,59 p.C., wonach der Quarzgehalt des geglühten Schiefers sich auf 57,7 p.C. berechnet. Eine vor 3 Jahren im hiesigen Laboratorium von Herrn Rennerfeldt analysirte Probe von denselben Schieferstufen gab im frischen Zustand 0,75 p.C. Kupferoxyd und 95,27 p.C. geglühten, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand; die Zusammensetzung des letzteren war:

1,65	p.C.	Eisenoxyd,
10,13	"	Thonerde mit Spuren von Kalk und Phosphorsäure,
1,13	"	Titansäure,
0,54	"	Magnesia,
3,12	"	Kali,
0,49	"	Natron,
82,94	"	Kieselsäure (Differenz)
<hr/>		
100,00	p.C.	

Mit Zugrundelegung eines Quarzgehaltes von 57,7 p.C. würde der Glimmerschiefer; 42,3 p.C. Silicate enthalten, mit 40 p.C. Basis und 60 p.C. Kieselsäure, also ein Gemenge von Glimmer und Feldspath.

Die Berechnung der Quarzgehalte auf frische Erdproben nach den Seite 9 mitgetheilten Bestimmungen wird bei Gelegenheit eines ausführlichen Referates über die Zusammensetzung der schwedischen Diluvial- und Alluvialbildungen gegeben werden.

Stockholm, den 11. Mai 1866.

IV.

Ueber hydrometallurgische Quecksilbergewinnung.

Von

Prof. Dr. Rud. Wagner.

Es war mir Gelegenheit geboten, Versuche über Quecksilbergewinnung *auf nassem Wege* aus solchen Quecksilbererzen anstellen zu können, die arm an Quecksilber sind (2 bis 3 p.C. Hg) und dieses Metall nur in Gestalt von Sulfuret enthalten. Ich ging von der Eigenschaft der Löslichkeit des Zinnobers in Lösungen von Schwefelalkalien, die kleine Mengen von ätzenden Alkalien enthalten, aus, und versuchte zur Extraction alkalische Lösungen von Kaliumsulfhydrat, Natriumsulfhydrat und Baryumsulfhydrat, so wie man sie durch Auflösen des betreffenden Monosulfures (durch Reduction des Sulfates mittelst Asphaltpech in der Glühhitze dargestellt) erhält. Bei meinen Versuchen fand ich die Beobach-