

## **Analytik mit dem Lötrohr**

---

(20. November 1999, TU Chemnitz – Internationales Begegnungszentrum)

**Prof. Dr. em. Gerhard Ackermann, Dresden**

Die Entdeckung neuer Mineralien und die Zuordnung bekannter Fundstücke erforderte auch Aussagen über deren chemische Zusammensetzung. Dazu verwendeten die Chemiker und Mineralogen der Vergangenheit in erster Linie pyrochemische Methoden, die in der Regel vom Vorhandensein eines chemischen Laboratoriums unabhängig waren.

Erste Versuche, das Verhalten von Probematerial in der Hitze zu qualitativen Aussagen über die Zusammensetzung heranzuziehen, gehen auf JOHANNES KUNCKEL VON LÖWENSTERN (um 1630-1703) zurück, von dem 1689 eine entsprechende Veröffentlichung erschien. In der Folgezeit haben so bedeutende Chemiker wie TORBEN BERGMAN (1735-1785), JOHANN GOTTLIEB GAHN (1745-1818) und ganz besonders JÖNS JACOB BERZELIUS (1779-1848) wesentlich zur Entwicklung dieser Verfahren beigetragen.

Unter den Begriff Lötrohranalyse faßt man im Deutschen eine Reihe von pyrochemischen Verfahren zusammen. In der Chemikerausbildung werden sie als Vorproben bezeichnet.

Als Hochburg der Lötrohranalyse – sowohl im Hinblick auf die Weiterentwicklung wie auch insbesondere die Anwendung – muß im 19. Jahrhundert die Bergakademie Freiberg gesehen werden. Hier war es CARL FRIEDRICH PLATTNER (1800-1858), der ein eigenständiges Laboratorium für Lötrohrprobierkunde eingerichtet hat. Sein Lehrbuch „Probierkunst mit dem Lötrohr“<sup>1</sup> gilt als Standardwerk auf diesem Gebiet. Unter den Nachfolgern PLATTNERS sind besonders der (Mit-)Entdecker des Indiums THEODOR RICHTER (1825-1898) und schließlich FRIEDRICH KOLBECK (1860-1943) zu nennen. KOLBECK hat im Jahre 1927 die 8. (letzte) Auflage des „Plattner“ herausgegeben.

### **Geräte und Materialien**

Unter dem Dach der Lötrohrprobierkunde wird eine Reihe pyrochemischer Verfahren zusammengefaßt, die zwar kein systematisches Arbeiten ermöglichen, deren Ergebnisse aber zusammengefaßt einen sehr brauchbaren Weg für die qualitative Erkennung von Hauptbestandteilen in mineralischen Stoffen ergeben.

### **Lötrohr**

Als Lötrohr bezeichnet man ein konisches Metallrohr, das abgewinkelt ist, an dessen einem Ende sich ein Mundstück und an dem anderen Ende eine feine Düse befindet.

Wenn im Laufe der Jahrzehnte so viele Forscher ein solches Gerät benutzt haben, dann ist es erklärlich, daß sich seine Form im Laufe der Zeit oft gewandelt hat. Nach sporadischen Anwendungen, die z.B. mit den Namen KUNCKEL, GEORG ERNST STAHL (1660-1734) oder ANDREAS SIEGISMUND MARGGRAF (1709-1782) verbunden sind, ist es dann JÖNS JACOB BERZELIUS (1779-1848), der das Lötrohr oft für seine Mineralanalysen benutzt hat. Das heute meistens verwendete Modell geht auf Johann GOTTLIEB GAHN (1745-1818) zurück.

---

<sup>1</sup> Dieses Lehrbuch erschien 1835, bis 1927 folgten weitere sieben Auflagen. Plattner veröffentlichte 1849 zudem das Buch „Beitrag zur Erweiterung der Probierkunst“.

Als Energiequelle dienten anfangs Kerzen, die zum Teil gebündelt wurden, um die Intensität zu erhöhen. Öllämpchen wurden zuerst von BERZELIUS empfohlen. In Freiberg ist eine mit Hartparaffin gefüllte Lampe verwendet worden. Zum Gebrauch mußte das Paraffin allerdings erst aufgeschmolzen werden. Mit Hilfe des Lötrohres konnte man eine Stichflamme erzeugen, die ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  heiß ist.

Als Unterlage für die Reaktionen vor dem Lötrohr dient noch immer die schon von KUNCKEL empfohlene Holzkohle, in die man mit einem Kohlebohrer (nach PLATTNER) eine Vertiefung zur Aufnahme der Probe eingebracht hat. Sollen dunkle Beschläge erkannt werden, kann man auf die Kohle noch ein Gipstäfelchen legen.

### **Die Nachweisreaktionen**

Nach dem Anblasen mit der Stichflamme kann man auf Holzkohle folgendes beobachten:

ohne Zusatz von Reagenzien:

- das Auftreten eines Metallkorns mit Beschlag, z. B. Silber und Gold,
- das Auftreten eines Metallkorns mit Beschlag, z. B. Blei und Wismut,
- ein Beschlag allein, z. B. Zink, Cadmium, Arsen und Molybdän.

mit Zusatz von Reagenzien:

- Zink: Rinmans Grün, erstmals erwähnt 1780 von SVEN RINMAN (1720-1792) nach Zusatz von Cobaltnitrat,
- Aluminium: Thenards Blau, erstmals erwähnt 1802 von LOUIS JACQUES THENARD (1777-1857) nach Zusatz von Cobaltnitrat,
- Blei: Gelbes Bleiodid, nach Zusatz von Kaliumiodid und Schwefel,
- Wismut: Rotes Wismutoxidiodid, nach Zusatz von Kaliumiodid und Schwefel.

Schmelze mit Natriumcarbonat:

- Schwefel: Reduktion zu Sulfid und Nachweis als Silbersulfid (als Hepar-Probe bezeichnet).

Auch das Verhalten der Proben bei weniger hohen Temperaturen kann Auskunft über deren Zusammensetzung geben.

### **Erhitzen im Glaskölbchen**

Beim Erhitzen im Glaskölbchen können die Abgabe von Kristallwasser, das Dekrepitieren, oder – in seltenen Fällen – das Auftreten einer Lumineszens beobachtet werden.

### **Erhitzen im beiderseitig offenen Glasrohr**

Beim Erhitzen im beiderseitig offenen Glasrohr wird aus vorhandenem Sulfid Schwefeldioxid frei.

### **Einseitig geschlossenes Glasröhrchen (Glühröhrchen)**

Wichtige Schlüsse lassen sich aus dem Verhalten beim Erhitzen im einseitigen geschlossenen Glasröhrchen (Glühröhrchen) ziehen. Es bilden sich

- weiße Beschläge bei Ammoniumsalzen, Arsen (III)-oxid, Quecksilberchlorid,
- schwarze Beschläge bei Arsen, Antimon (ggf. mit einem Reduktionsmittel),
- gelbe Beschläge bei Schwefel und Arsensulfid,
- rote Beschläge bei Quecksilberiodid.

Bei Zusatz von Natriumcarbonat bildet sich ein grauer Quecksilberspiegel.

Cadmium läßt sich auch neben Zink nach Reduktion mit Natriumoxalat als dunkler Beschlag erkennen, der beim Behandeln Schwefel Cadmiumsulfid liefert, das in der Hitze rot und in der Kälte gelb aussieht. (BIEWEND, 1902)

Zur Erkennung von Mangan und Chrom dient die Soda-Salpeter-Schmelze, die meist auf einer Magnesiumrinne durchgeführt wird. Es bildet sich dabei blaugrünes Manganat (VI) und gelbes Chromat (VI). (DENNSTEDT, 1911)

### **Schmelzbarkeit**

Zu den angewandten Untersuchungsverfahren gehört auch die Prüfung auf die Schmelzbarkeit. Hier wird das Verhalten des Probematerials mit dem Verhalten von Testsubstanzen (Antimonglanz, Natrolith, Almandingranat, Aktinolith, Adular, Bronzit) verglichen, die 1837 von FRANZ VON KOBELL (1803-1882) zusammengestellt worden sind.

### **Flammenfärbung**

Zur Erkennung der Alkali- und Erdalkalielemente, aber auch von Bor- und Kupferverbindungen, dient die Flammenfärbung. Erste Hinweise darauf stammen von EDWARD TURNER (1796-1837) aus dem Jahre 1826.

### **Perlenreaktionen**

Besonders wichtig für die qualitative Untersuchung anorganischer Substanzen sind die Perlenreaktionen. Sie beruhen darauf, daß Gläser (Silicat-, Borat- oder Phosphatglas) durch eine Reihe von Metallionen charakteristisch gefärbt werden.

Boratglas bildet sich beim Erhitzen von Borax, was schon JOHANN ANDREAS CRAMER (1710-1777) um 1744 erkannte.

Phosphatglas entsteht beim Erhitzen von Phosphorsalz, Natriumammonium-Hydrogenphosphat. AXEL FRIEDRICH CRONSTEDT (1722-1765), der Entdecker des Nickels, beschrieb bereits die Färbung des Phosphatglases durch Metallsalze.

Analytisch wichtig ist noch, daß die Farben der Gläser unterschiedlich sein können, je nachdem, ob sie im Oxidationsfeuer oder im Reduktionsfeuer entstanden sind. Auch der Farbwechsel beim Abkühlen ist von Bedeutung: Die Elemente Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, U, V, W geben farbige Gläser. Man beobachtet, daß die Farbintensität der Boratgläser höher ist als die der Phosphatgläser.

Die Perlenreaktionen sind all jenen wohlbekannt, die einmal ein Chemie-Praktikum absolviert haben, deshalb kann auf eine umfassende Beschreibung hier verzichtet werden. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß die Färbung der Cobaltperle zu den besten Nachweisreaktionen für dieses Element gehört.

Der Wismutnachweis mittels Perlenreaktion gelingt nur, nachdem man die zunächst farblose Perle mit Zinn versetzt hat, wonach sich dann metallisches Wismut ausscheidet. Bei der Reduktion der Kupfer-Phosphorsalzperle mit Zinn oder Zinn(III)-ionen entsteht eine Rotfärbung von metallischem Kupfer, wie dies von Aventuringlas her bekannt ist. Auf weitere spezielle Nachweisreaktionen, wie z. B. das Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat zum Nachweis von Halogeniden oder die Reduktion mit Magnesium zum Phosphatnachweis, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

### **Quantitative Analyse**

Es war PLATTNER, der als Gewerkeprobierer bei den Freiburger Hütten große Erfahrung mit den dokimastischen Bestimmungsmethoden hatte und der – aufbauend auf den Arbeiten von EDUARD HARKORT (1797-1835) –zunächst Silberbestimmung vor dem Lötrohr ausbaute und der dann noch Verfahren zur Bestimmung von Gold, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt und Wismut ausgearbeitet hat.

Auf Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden, aber an einem historischen Beispiel soll noch gezeigt werden, daß die quantitative Lötrohranalyse ganz offensichtlich im 19. Jahrhundert bei der Mineralanalyse noch oft angewandt wurde und recht präzise Resultate lieferte.

Im Freiburger Revier wurde um 1820 ein Silbererz gefunden, dessen Silbergehalt vor dem Lötrohr mit 76 bis 77 % bestimmt wurde und dem FRIEDRICH BREITHAUPT (1791-1773) den Namen Pulsinglanz gegeben hat. CLEMENS WINKLER (1838-1904) bestimmte den Silbergehalt des 1886 gefundenen Argyrodits zu 74 %. Dem Habitus nach schien es möglich, daß es sich bei beiden Mineralen um die gleiche Spezies handelt. Diese Vermutung konnte durch eine röntgenspektroskopische Untersuchung des noch in der Freiburger Sammlung vorhandenen Belegstücks vom Pulsinglanz auch bestätigt werden. Ob ein von KOLBECK beschriebener Fund mit ca. 75 % Silber ebenfalls Argyrodit war, konnte nicht mehr geprüft werden, da hiervon keine Probe mehr vorhanden ist.

### **Weiterführende Literatur**

Plattner, C. F., F. Kolbeck: Probierkunst mit dem Lötrohr: 8. Auflage, Leipzig 1927.

Edelmann, F.: Lehrbriefe für das Fernstudium an der Bergakademie Freiberg, Allgemeine Lötrohrprobierkunde, 2 Lehrbriefe, Freiberg 1954-1960 und Spezielle Lötrohrprobierkunde, 4 Lehrbriefe, Freiberg 1956-1959.

Burchard, U.: Geschichte und Instrumentarium der Lötrohrkunde: Deutsches Museum Wiss. Jahrbuch 1992/93, S. 7-62.

Szabadvary, F.: Geschichte der Analytischen Chemie bearbeitet von G. Kersten, Akademiai Kiado Budapest 1966.

Lehrbücher der qualitativen chemischen Analyse.