Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschließen mittels Chlorcalcium.

Von

EERO MÄKINEN.

Für die Bestimmung der Alkalien in Silikaten gibt es bekanntlich viele Methoden, wie z. B. die älteren Verfahren, nach welchen das Silikatpulver mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oder CaCO_3 usw. geglüht wird,¹ die HFl-Methode von BERZELIUS,² diejenige von J. LAWRENCE SMITH,³ die Methoden von GASTON BONG⁴ und WALTER HEMPEL,⁵ nach welchem Mennige bzw. Wismutsubnitrat als Aufschlußmittel angewendet wird. Will man nur die Alkalien in einem Silikat bestimmen, so bietet die Methode von LAWRENCE SMITH ohne Zweifel die größten Vorteile dar, weil durch Glühen mit aus CaCO_3 entstandenem CaO nur die Alkalien in Wasser löslich gemacht werden. Nach der folgenden Methode, die ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. ASCHAN⁶ ausgearbeitet habe, wird Chlorcalcium als Aufschlußmittel gebraucht. Die Methode entspricht zwar in ihren Hauptzügen derjenigen von LAWRENCE SMITH,⁷ ihre Ausführung beruht aber auf einem einfacheren Prinzip.

Das gebrauchte Chlorcalcium soll möglichst trocken und selbstverständlich auch möglichst rein sein. Zuerst habe ich ein Chlorcalcium von KAHLBAUM gebraucht, das etwas feucht war und nach vier Blindversuchen mit einer Menge von 5 g im Durchschnitt 0.0145 g Alkalichloride und 0.0105 g K_2PtCl_6 ergab. Das unan-

¹ ROSE, *Analyt. Chemie*, 2. Bd., S. 440. 445 und FRESSENIUS, *Quant. chem. Analyse*, S. 325. 327, (4. Aufl., 1858).

² TREADWELL, *Lehrbuch d. anal. Chem.*, S. 348, (1903).

³ *Amer. Journ. Sc. and Arts*, 1. April 1871 und *Ann. Chem u. Pharm.* 159 (1871), 82.

⁴ *Bull. Soc. Chim. Paris* (N. S.) 29, 50; *Zeitschr. analyt. Chem.* 18, 270.

⁵ *Zeitschr. analyt. Chem.* 20, 496.

⁶ Vgl. die vorangehende Untersuchung von Prof. O. ASCHAN.

⁷ LAWRENCE SMITH hat auch einige Versuche mittels Chlorcalcium ausgeführt, dasselbe aber später wegen seiner Zerfielslichkeit verworfen. Vgl. *Journ. prakt. Chem.* 60, 244.

genehme Spritzen dieses feuchten Chlorcalciums und die relativ großen Verunreinigungen veranlaßten, daß zu den drei letzten Versuchen (Tab. 4—6) ein durch zweimaliges Ausfällen als CaCO_3 gereinigtes und durch Schmelzen getrocknetes CaCl_2 gebraucht wurde. Nach zwei weiteren Blindversuchen ergaben 5 g von diesem im Durchschnitt 0.0014 g Alkalichlorid und kein K_2PtCl_6 . Ferner wurde konstatiert, daß das Chlorcalcium keine Schwefelsäure enthielt.

Die Menge des für 0.5 g Silikatpulver gebrauchten Chlorcalciums war zuerst 5 g. Versuche mit einer kleineren Menge ergaben immer zu niedrige Resultate. Die letzten drei Versuche (Tab. 4—6) sind doch mit 7 g CaCl_2 ausgeführt, weil in einigen Analysen (besonders von dem Gigantolith, der hauptsächlich aus Chlorit und Muskovit besteht) eine vollständige Zersetzung des Silikats nicht erfolgte.

Im einzelnen ist das Verfahren folgendes. Das zu gebräuchlicher Feinheit gemahlene Silikatpulver wird mit dem gepulverten Chlorcalcium in einem entsprechend großen Platintiegel gemischt. Der Tiegel wird in eine mit passendem Loch versehenen Asbestscheibe gestellt, so daß nur die untere Hälfte des Tiegels beim nachfolgenden Erhitzen von der Flamme berührt wird. Die obere Hälfte des Tiegels wirkt dann als Abkühler und verhindert eine event. Verflüchtigung von Alkalien.¹ Zuerst wird der Tiegel mit kleiner Flamme erhitzt, bis alles Chlorcalcium geschmolzen ist. Dann wird die Hitze mit einem Teclubrenner zu voller Rotglut gesteigert. Die Anwendung des Gebläses hatte eine Verflüchtigung von Alkalien zur Folge, wie drei Versuche mit gar zu niedrigen Resultaten erwiesen haben. Nach 25—30 Minuten ist die anfangs klare Schmelze wegen aus Chlorcalcium gebildeten Calciumoxyds wieder undurchsichtig und mehr oder weniger fest geworden. Der Tiegel wird dann von dem Feuer weggenommen und auf gewöhnliche Weise plötzlich abgekühlt, damit sich der Schmelzkuchen leicht vom Tiegel löst. Darauf wird die Schmelze, welche nur die Alkalien sowie etwas Kalk und Chlorcalcium als wasserlösliche Verbindungen enthält, in derselben Weise, wie nach der Methode von LAWRENCE SMITH behandelt, d. h. sie wird am liebsten in einer Platinschale mit heißem Wasser digeriert, bis alles zu einer lockeren Fällung ohne fühlbare größere Klumpen zerfallen ist. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird filtriert und im Filtrate Calcium mittels Ammoniak und Ammonium-

¹ Vgl. W. F. HILLEBRAND, *Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine*, Leipzig 1910, S. 25.

karbonat ausgefällt. Da der Niederschlag von CaCO_3 verhältnismäßig groß ist, muß man ihn in heißer verdünnter Salzsäure auflösen und wieder mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat ausfällen. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne verdampft und der Rückstand, nachdem die Ammoniumsalze verjagt worden sind, in möglichst wenig Wasser aufgelöst. Die letzten Spuren von Calcium werden mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat¹ in derselben Platinschale ausgefällt. Man läßt den kleinen Niederschlag von CaCO_3 einige Stunden stehen und filtriert dann in eine kleine tarierte Platinschale, worin man die Alkalien, nach Verjagung der Ammoniumsalze als Chloride wägt. Kalium wird wie gewöhnlich als K_2PtCl_6 und Natrium aus der Differenz bestimmt.

Um diese Methode mit den gebräuchlichen vergleichen zu können, wurden Parallelanalysen nach der Methode von LAWRENCE SMITH ausgeführt. Die Analysenresultate sind nachstehend zusammengestellt:

Tabelle 1.
Knollen aus Wiborg-Rapakiwi:

Die Methode	Mittels CaCl_2		Nach Lawrence Smith
K_2O	7.51 %	7.38 %	7.34 %
Na_2O	3.43	3.56	3.22

Tabelle 2.
Kalifeldspat (Mikroklinpertith):

Die Methode	Mittels CaCl_2		Nach Lawrence Smith
K_2O	12.28 %	12.52 %	12.27 %
Na_2O	3.07	3.00	3.08

Tabelle 3.
Dichtes Diabasgestein (Sordawalit):

Die Methode	Mittels CaCl_2		Nach Lawrence Smith
K_2O	2.30 %	2.27 %	2.12 %
Na_2O	3.08	3.32	2.97

¹ Diese Art des Ausfällens ist in konz. Lösung, nach einigen Kontrollbestimmungen zu urteilen, ebenso vollständig wie die gewöhnliche, mittels Ammoniumoxalat ausgeführte und besitzt den Vorteil, daß das Filtrat keine Oxalsäure enthält, welche sich daraus so schwierig entfernen läßt, daß auch die Alkalien durch das hierzu erforderliche, stärkere Erhitzen verflüchtigt werden können.

Tabelle 4.
Kalifeldspat (Mikroklinpertith):

Die Methode	Mittels CaCl_2	Nach Lawrence Smith
K_2O	12.20 %	12.18 %
Na_2O	3.41	3.27

Tabelle 5.
Verwitterter Kalifeldspat:

Die Methode	Mittels CaCl_2	Nach Lawrence Smith
K_2O	4.76 %	4.74 %
Na_2O	2.51	2.47

Tabelle 6.
Gigantolith (besteht hauptsächlich aus Chlorit und Muskovit):

Die Methode	Mittels CaCl_2	Nach Lawrence Smith
K_2O	4.29 %	4.17 %
Na_2O	1.12	1.31

Wie aus diesen Analysenresultaten hervorgeht, hat Verf. im allgemeinen etwas höhere Werte für Alkalien mittels Chlorcalcium als nach der Methode des LAWRENCE SMITH erhalten: Die prozentischen Mengen von K_2O sind im ersteren Falle durchgehends größer, so auch diejenigen von Na_2O in den Analysen der Tabellen 1, 3—5, während die prozentischen Mengen von Na_2O in den Tabellen 2 u. 6 nach der Methode von LAWRENCE SMITH etwas größer sind. Der Grund dieser allgemeinen Differenz ist kaum in fehlerhaften Kontrollbestimmungen zu suchen, weil diese sehr übereinstimmende Werte ergeben haben. Die Alkalichloride haben, nach besonderen Kontrollversuchen, weder Magnesium noch Calcium enthalten können; ebensowenig ist Schwefelsäure, welche als Sulfat das Gewicht der Alkalichloride vermehrt hätte, konstatiert worden. Deshalb kann die in den Analysenresultaten erscheinende Differenz kaum anders erklärt werden, als dafs bei der Anwendung von Chlorcalcium als Schmelzmittel, der Aufschluß vollständiger wird als nach der gebräuchlichen Methode von LAWRENCE SMITH. Diese Schlußfolgerung ist auch erklärlich, wenn man bedenkt, dafs nach der Methode von

LAWRENCE SMITH, wobei ein großer Überschuss von CaO aus CaCO_3 und nur wenig CaCl_2 aus CaCO_3 und NH_4Cl gebildet wird, kein wirklicher Aufschluss, sondern nur eine Zusammensinterung der Masse geschieht, wogegen beim Gebrauch von Chlorcalcium das ganze Gemisch gleich im Anfang wirklich schmilzt und daß das geschmolzene CaCl_2 und das daraus gebildete CaO in der durch das Schmelzen äufsert homogen gewordenen Masse sehr intensiv auf das Silikatpulver einwirken können.

Obgleich die mittels Chlorcalcium ausgeführten Alkalibestimmungen nicht zuverlässiger sind, als diejenigen nach LAWRENCE SMITH, so ist die erstgenannte Methode doch etwas einfacher. Nach jener hat man nur die Reinheit des Chlorcalciums zu kontrollieren, während man nach dieser zwei Reagenzien CaCO_3 und NH_4Cl hat; das Schmelzen kann mit Chlorcalcium in einem gewöhnlichen Platintiegel ausgeführt werden, während man nach LAWRENCE SMITH am besten einen sogenannten Fingertiegel anwendet; nach der erstgenannten Methode geschieht die Mischung in demselben Tiegel wie das Schmelzen, nach LAWRENCE SMITH ist eine sorgfältige Mischung von Silikatpulver, NH_4Cl und CaCO_3 in einem Achatmörser oder einer Reibschale ganz unentbehrlich. Außerdem ist reines Chlorcalcium ebenso leicht wie reines CaCO_3 zu erhalten und kann das erstgenannte, obgleich es sehr hygroskopisch ist, sehr wohl auch längere Zeit in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt werden.

Helsingfors, Mineralogisch-Geologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1911.