

BULLETIN
DE LA
COMMISSION GÉOLOGIQUE
DE FINLANDE

N:o 26
BESTIMMUNG DER ALKALIEN IN SILIKATEN DURCH
AUFSCHLIESSEN MITTELST CHLORKALZIUM

VON
EERO MÄKINEN

HELSINGFORS
Mai 1911

BESTIMMUNG DER ALKALIEN IN SILIKATEN

DURCH

AUFSCHLIESSEN MITTELST CHLORKALZIUM

VON

EERO MÄKINEN

HELSINGFORS
Mai 1911

HELSINGFORS 1911,
J. SIMELII ARVINGARS BOKTRYCKERIAKTIEBOLAG

BESTIMMUNG DER ALKALIEN IN SILIKATEN DURCH AUFSCHLIESSEN MITTELST CHLORKALZIUM

VON

EERO MÄKINEN.

Für die Bestimmung der Alkalien in Silikaten giebt es bekanntlich viele Methoden, wie z. B. die von J. Lawrence Smith¹⁾, die HFl-Methode²⁾ von Berzelius, die Methoden von Gaston Bong³⁾ und Walter Hempel⁴⁾, nach welchen Mennige bzw. Wismuthsubnitrat als Aufschlussmittel angewendet wird, sowie einige Methoden⁵⁾, nach welchen das Silikatpulver mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ oder CaCO_3 u. s. w. geglüht 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. Die folgende Methode, nach welcher Chlorkalzium als Aufschlussmittel gebraucht wird, entspricht in ihren Hauptzügen der Methode von Lawrence Smith.⁶⁾

Im Einzelnen ist das Verfahren wie folgt. Vom Silikat, welches so fein gemahlen wird, dass das Pulver sich vollkommen in die Poren der Haut einreiben lässt, werden etwa 0,5 gr (genau) und etwa 5 gr Chlorkalzium eingewogen. Versuche mit weniger CaCl_2 ergaben in

¹⁾ J. Lawrence Smith: The Amer. Journ. of Science and Arts, 1 April 1871, und Ann. d. Ch. und Pharmacie. Bd. 159, 1871, p. 82.

²⁾ Treadwell: Lehrb. d. anal. Ch. p. 348 (1903).

³⁾ Gaston Bong: Bull. Soc. chimique de Paris (N. S.), 29, p. 50.; Zr. f. anal. Chemie, 18. p. 270.

⁴⁾ Walter Hempel: Zr. f. anal. Chemie, 20. p. 496.

⁵⁾ Rose: Anal. Chemie, 2 Band pp. 440, 445 und Fresenius: Quant. chem. Analyse (4 Aufl. 1858), pp. 325, 327.

⁶⁾ Lawrence Smith hat auch einige Versuche mittelst Chlorkalzium ausgeführt, dasselbe aber später wegen seiner Zerfliesslichkeit verworfen. Vergl. Journ. f. prakt. Ch. Bd. 60 p. 244.

den meisten Fällen zu niedrige Resultate. Das Silikatpulver und der grösste Teil des CaCl_2 werden in einem entsprechend grossen Platintiegel gemischt. Das Gemisch soll den Tiegel nicht höher als bis zu einem Drittel füllen. Das noch übrige CaCl_2 wird im Tiegel über das Gemisch ausgebreitet, um etwaige Verluste durch Ausspritzen beim Erhitzen zu vermeiden. Darauf wird der Tiegel mit niedriger Flamme etwa 5—10 Minuten lang erhitzt, um das eventuell feuchte Chlorkalzium zu trocknen. Nun steigert man allmählich und vorsichtig die Hitze bis alles Chlorkalzium geschmolzen ist. Hierauf kann die Flamme ohne jede Gefahr zur höchsten Stärke vergrössert werden. Der Verf. gebrauchte einen guten Teclubrenner. Nur bei einem einzigen Versuche wurde der Tiegel etwa 5 Min. lang vor dem Gebläse geglüht. Dieser Versuch ergab jedoch zu niedrige Werte, weshalb anzunehmen ist, dass die Alkalien bei dieser Temperatur teilweise verflüchtigt worden sind. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Schmelze, die im Anfang ebenso klar wie eine gewöhnliche Alkalikarbonatschmelze geworden, beinahe zu erstarren anfängt, was darauf beruht, dass ein grosser Teil des Chlorkalziums in Kalziumoxyd umgewandelt wird. Dies erfordert gewöhnlich etwa eine halbe Stunde und dann kann man mit dem Erhitzen aufhören. Man lässt den Tiegel, wie gewöhnlich, sich plötzlich abkühlen, damit sich der Schmelzkuchen leicht vom Tiegel löst. Darauf wird die Schmelze, welche nur die Alkalien sowie etwas Kalk und Chlorkalzium als wasserlösliche Verbindungen enthält, in derselben Weise, wie nach der Methode von Lawrence Smith behandelt, d. h. sie wird, am besten 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 Filtrat Kalzium mittelst Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt. 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 Kalzium werden mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat ¹⁾ in derselben Platinschale aus-

¹⁾ Diese Fällung ist in konz. Lösung, nach einigen Kontrollbestimmungen zu urteilen, ebenso vollständig wie die gebräuchliche, mittelst Ammoniumoxalat ausgeführte und besitzt den Vorteil, dass das Filtrat keine Oxalsäure enthält, welche sich daraus so schwierig verjagen lässt, dass auch die Alkalien durch das hierzu erforderliche, stärkere Erhitzen verflüchtigt werden können.

gefällt. 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. Kalzium wird, wie gewöhnlich, als K_2PtCl_6 und Natrium aus der Differenz bestimmt.

Das Chlorkalzium soll möglichst trocken und selbstverständlich auch möglichst rein sein. Das vom Verf. gebrauchte CaCl_2 war von Kahlbaum in Berlin. Für die erforderliche Korrektur wurden an Chlorkalzium vier blinde Versuche gemacht, so dass auch die in den Reagenzien enthaltenen Verunreinigungen miteinbegriffen sind. Die Versuche mit 5 gr CaCl_2 ergaben folgende Resultate:

	Na Cl + K Cl	Im Durchschnitt	K_2PtCl_6	Im Durchschnitt
I	0,0130 gr	} 0,0145 gr	—	} 0,0105 gr
II	0,0140 „		0,0108 gr	
III	0,0150 „		0,0102 „	
IV	0,0146 „		—	

Ferner wurden Versuche gemacht, um zu erfahren, ob die Alkalichloride Kalzium, Magnesium oder Schwefelsäure enthielten, ohne jedoch ein positives Resultat zu erhalten.

Um diese Methode mit den gebräuchlichen vergleichen zu können, wurden Parallelanalysen nach der Methode von Lawrence Smith ausgeführt. Hierbei wurde erst ein Kalziumkarbonat von Merck (pro analysi), ohne Kontrollbestimmungen auszuführen, benutzt. Die Kontrollversuche ergaben jedoch so hohe Werte für die Alkalien, dass die Scheidung von Kalium und Natrium mittelst Platinchlorid in den betreffenden Analysen nicht ausgeführt wurde. Doch sind auch diese unvollständigen und weniger zuverlässigen Analysen, in folgenden Tabellen mit (M) bemerkt, zum Vergleich mit angeführt. Zur vollständigen Analyse nach Lawrence Smith hat der Verf. ein viermal ausgefälltes

Kalziumkarbonat gebraucht. Der Gehalt an Alkalien in obengenannten Reagenzien geht aus folgenden blinden Versuchen hervor:



	Na Cl + K Cl gr	Im Durchschnitt
I	0,0328 „	} 0,0376 gr
II	0,0428 „	



	Na Cl + K Cl gr	Im Durchschnitt	K ₂ Pt Cl ₆ gr	Im Durchschnitt
I	0,0090 „	} 0,0084 gr	0,003 „	} 0,0028 gr
II	0,0078 „		0,0026 „	

Die Analysenresultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt, in denen sowohl die gewogenen, als auch die nach obenerwähnten Kontrollbestimmungen korrigierten Mengen von Na Cl + K Cl und K₂ Pt Cl₆ angegeben sind. Ausserdem ist auch die Summe der Alkalichloride, in Prozenten berechnet, mitaufgenommen worden, um die Resultate der obenerwähnten, unvollständigen Analysen mit den übrigen vergleichen zu können. — Die in der Tabelle I enthaltenen Analysen sind an sogenanntem Wiborg-Rapakivi ausgeführt, die in der Tabelle II enthaltenen an einem Kalifeldspat (Mikroklinperthit) und die in der Tabelle III an einem basischen, dichten Diabasgestein: Sordawalit¹⁾ von Sordawala.

¹⁾ Der Sordawalit enthält also auch Alkalien, was aus den Analysen von Nordenskiöld und Wandersleben nicht hervorgeht. Vergl. Zirkel: Lehrb. der Petrographie (1894) II, p. 712.

Tabelle I.

Die Methode	Ca Cl ₂		Lawr. Smith
Substanz	0,5040 gr	0,5008 gr	0,5008 gr
Na Cl } gewo- K Cl } gen	0,1066 "	0,1058 "	0,0968 "
K ₂ Pt Cl ₆ gewogen	0,2024 "	0,2044 "	0,1924 "
Na Cl } korri- K Cl } giert	0,0925 "	0,0917 "	0,0884 "
K ₂ Pt Cl ₆ korrigiert	0,1919 "	0,1939 "	0,1896 "
Na Cl } K Cl } 0/0	18,35 0/0	18,31 0/0	17,65 0/0
Na ₂ O 0/0	3,56 0/0	3,43 0/0	3,22 0/0
K ₂ O 0/0	7,38 0/0	7,51 0/0	7,34 0/0

Tabelle II.

Die Methode	Ca Cl ₂		Lawr. Smith	Lawr. Smith (M)	
Substanz	0,5008 gr	0,5026 gr	0,5006 gr	0,5022 gr	0,5004 gr
Na Cl } gewo- K Cl } gen	0,1412 "	0,1398 "	0,1336 "	0,1600 "	0,1598 "
K ₂ Pt Cl ₆ gewogen	0,3338 "	0,3288 "	0,3195 "	—	—
Na Cl } korri- K Cl } giert	0,1271 "	0,1257 "	0,1252 "	0,1224 "	0,1222 "
K ₂ Pt Cl ₆ korrigiert	0,3233 "	0,3183 "	0,3167 "	—	—
Na Cl } K Cl } 0/0	25,37 0/0	25,00 0/0	25,00 0/0	24,37 0/0	24,42 0/0
Na ₂ O 0/0	3,00 0/0	3,07 0/0	3,08 0/0	—	—
K ₂ O 0/0	12,52 0/0	12,28 0/0	12,27 0/0	—	—

Tabelle III.

Die Methode	Ca Cl ₂			Lawr. Smith	Lawr. Smith (M)
Substanz	0,5008 gr	0,5008 gr	0,5034 gr	0,5013 gr	0,5048 gr
Na Cl } gewo- K Cl } gen	0,0620 „	0,0634 „	0,0616 „	0,0532 „	0,0828 „
K ₂ Pt Cl ₆ gewogen	—	0,0692 „	0,0702 „	0,0576 „	—
Na Cl } korri- K Cl } giert	0,0479 „	0,0493 „	0,0475 „	0,0448 „	0,0452 „
K ₂ Pt Cl ₆ korrigiert	—	0,0587 „	0,0597 „	0,0548 „	—
Na Cl } K Cl } %	9,56 %	9,84 %	9,43 %	8,93 %	8,95 %
Na ₂ O %	—	3,32 %	3,08 %	2,97 %	—
K ₂ O %	—	2,27 %	2,30 %	2,12 %	—

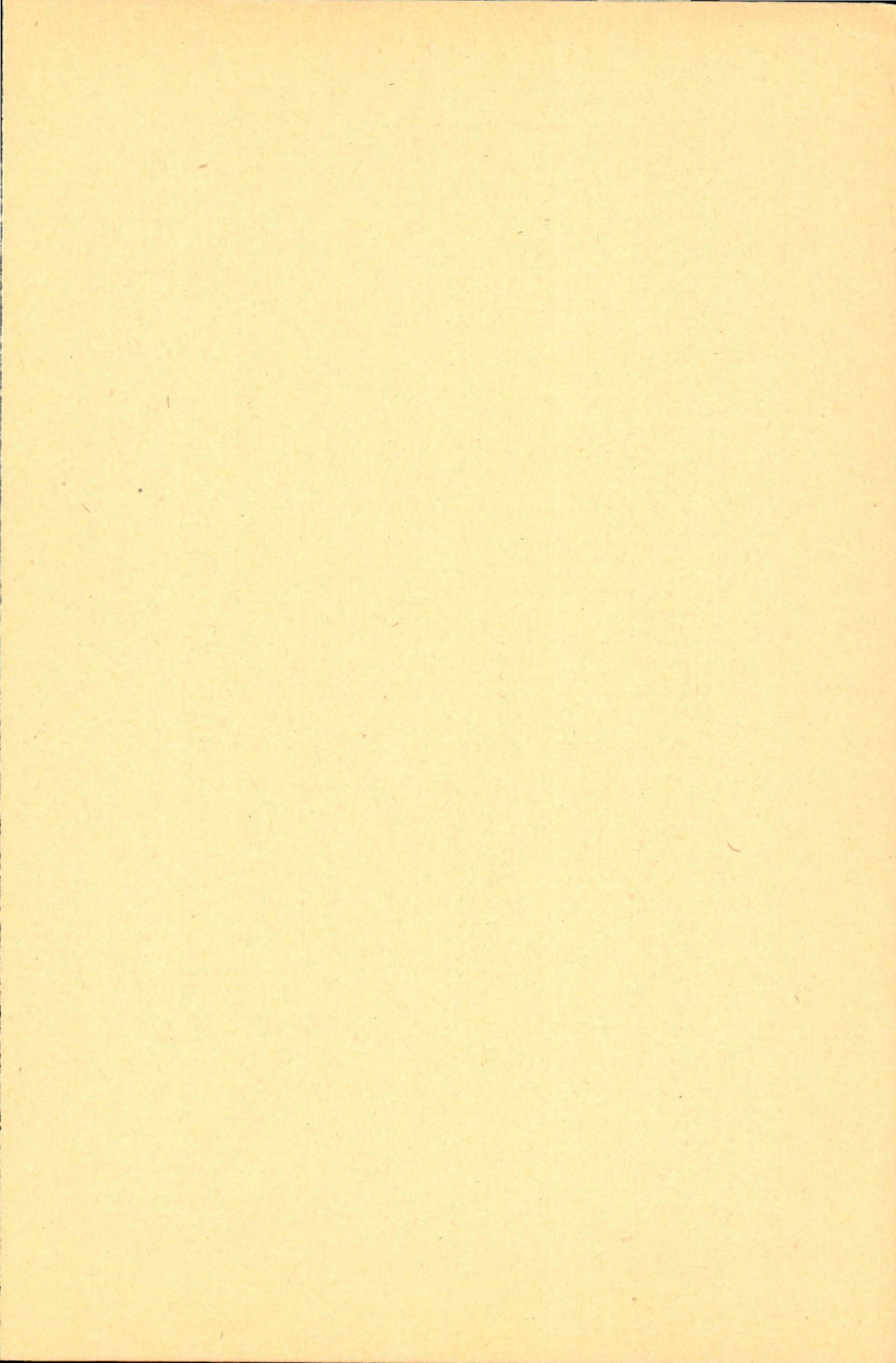
Wie aus diesen Analysenergebnissen hervorgeht, hat der Verf. im allgemeinen etwas höhere Werte für die Alkalien mittelst Chlorkalzium, als nach Lawrence Smith erhalten: die prozentischen Mengen von K₂O sind im ersteren Falle durchgehend grösser, so auch diejenigen von Na₂O und NaCl + KCl in den Analysen der Tabellen I und III, während die prozentische Menge von Na₂O in der Tabelle II nach Lawrence Smith etwas grösser ist. Der Grund dieser allgemeinen Differenz ist kaum in fehlerhaften Kontrollbestimmungen zu suchen, weil diese immerhin so übereinstimmende Werte ergeben haben. Die Alkalichloride haben nach obenerwähnten Kontrollversuchen weder Magnesium noch Kalzium enthalten können; ebenso wenig ist Schwefelsäure, welche als Sulfat das Gewicht der Alkalichloride vermehrt hätte, konstatiert worden. Deshalb kann die in den Analysenergebnissen erscheinende Differenz kaum anders erklärt werden, als dass der Aufschluss bei der Anwendung von Chlorkalzium als Schmelzmittel vollständiger wird, als nach der gebräuchlichen Methode von Lawrence Smith. Diese Schlussfolgerung ist auch erklärlich, wenn man bedenkt,

dass 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 die Zusammensinterung der Masse geschieht, wogegen beim Gebrauch von Chlorkalzium das ganze Gemisch gleich im Anfang wirklich schmilzt und dass das geschmolzene CaCl_2 und das daraus gebildete CaO in der durch das Schmelzen äusserst homogen gewordenen Masse sehr intensiv auf das Silikatpulver einwirken können.

Obgleich die mittelst Chlorkalzium 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 Chlorkalziums zu kontrollieren, während man nach dieser zwei Reagenzien CaCO_3 und NH_4Cl hat; das Schmelzen kann mit Chlorkalzium 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 CaCO_3 , NH_4Cl und Silikatpulver in einem Achatmörser oder einer Reibschale ganz unentbehrlich. Ausserdem ist reines Chlorkalzium 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.

Zu dieser Methode ist der Verf. bei seinen Studien im chemischen Laboratorium der Universität zu Helsingfors unter der Leitung von Herrn Professor O. Aschan gekommen. Dabei wurden nämlich mehrere Versuche ausgeführt um das Kalium einiger feldspathreichen Gesteine in wasserlösliche Form zu bringen; und zu diesen Versuchen wurde auf Vorschlag von Prof. Aschan u. a. auch Chlorkalzium verwendet, dessen Einwirkung sehr intensiv war. Die obenerwähnten vergleichenden Analysen hat der Verf. dagegen im chemischen Laboratorium der hiesigen Geologischen Kommission ausgeführt.

Zuletzt will ich dem Herrn Prof. Aschan für seine Ratschläge und dem Direktor der Geologischen Kommission Herrn Prof. J. J. Sederholm und dem Herrn Doktor Benj. Frosterus für die Freundlichkeit mir das Laboratorium zur Verfügung gestellt zu haben meinen besten Dank bringen.



Fascicules parus du Bulletin de la Commission géologique de Finlande (en vente dans les librairies d'Helsingfors et chez MAX WEG, Königstrasse 3, Leipzig).

N:o 1.	Cancrinitenytit und einige verwandte Gesteine aus Kuolajärvi, von WILHELM RAMSAY und E. T. NYHOLM. Mit 4 Figuren im Text. Mai 1896	—: 50
N:o 2.	Ueber einen metamorphisirten präcambrischen Quarzporphyr von Karvia in der Provinz Åbo, von J. J. SEDERHOLM. Mit 12 Figuren im Text. Dec. 1895	—: 75
N:o 3.	Till frågan om det senglaciala havets utbredning i Södra Finland, af WILHELM RAMSAY, jemte Bihang 1 och 2 af VICTOR HACKMAN och 3 af J. J. SEDERHOLM. Med en karta. Résumé en français: La transgression de l'ancienne mer glaciaire sur la Finlande méridionale. Févr. 1896	1: 25
N:o 4.	Ueber einen neuen Kugelgranit von Kangasniemi in Finland, von BENJ. FROSTERUS. Mit 2 Tafeln und 11 Figuren im Text. April 1896	1: 25
N:o 5.	Bidrag till kändedomen om Södra Finlands kvartära nivåförändringar, af HUGO BERGHELL. Med 1 karta, 1 plansch och 16 figurer i texten. Deutsches Referat: Beiträge zur Kenntnis der quartären Niveauschwankungen Süd-Finnlands. Mai 1896	2: —
N:o 6.	Über eine archaische Sedimentformation im südwestlichen Finnland und ihre Bedeutung für die Erklärung der Entstehungsweise des Grundgebirges, von J. J. SEDERHOLM. Mit 2 Karten, 5 Tafeln und 96 Figuren im Text. Févr. 1899	5: —
N:o 7.	Über Strandbildungen des Litorinameeres auf der Insel Mantsinsaari, von JULIUS AILIO. Mit 1 Karte und 8 Figuren im Text	1: 25
N:o 8.	Studier öfver Finlands torfmossar och fossila kvartärflora, af GUNNAR ANDERSSON. Med 21 figurer i texten och 216 figurer å 4 taflor. Deutsches Referat: Studien über die Torfmoore und die fossile Quartärflora Finlands. Déc. 1899	4: —
N:o 9.	Esquisse hypsométrique de la Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 1 carte. Nov. 1899	1: —
N:o 10.	Les Dépôts quaternaires en Finlande, par J. J. SEDERHOLM. Avec 2 figures dans le texte et 1 carte. Nov. 1899	1: —
N:o 11.	Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo, von VICTOR HACKMAN. Mit 2 Karten, 12 Figuren im Text und 4 Figuren auf einer Tafel. Mars 1900	1: 50
N:o 12.	Der Meteorit von Bjurböle bei Borgå, von WILHELM RAMSAY und L. H. BORGSTRÖM. Mit 20 Figuren im Text. Mars 1902	1: —
N:o 13.	Bergbyggnaden i sydöstra Finland, af BENJ. FROSTERUS. Med 1 färglagd karta, 9 taflor och 18 figurer i texten. Deutsches Referat: Der Gesteinsaufbau des südöstlichen Finland. Juli 1902	4: —
N:o 14.	Die Meteoriten von Hvittis und Marjalahti, von LEON. H. BORGSTROM. Mit 8 Tafeln. April 1903	2: 50
N:o 15.	Die chemische Beschaffenheit von Eruptivgesteinen Finlands und der Halbinsel Kola im Lichte des neuen amerikanischen Systemes, von VICTOR HACKMAN. Mit 3 Tabellen. April 1905	2: 50
N:o 16.	On the Cancrinite-Syenite from Kuolajarvi and a Related Dike rock, by I. G. SUNDELL. With one plate of figures. August 1905	1: —
N:o 17.	On the occurrence of Gold in Finnish Lapland, by CURT FIRCKS. With one map, 15 figures and frontispiece. Nov. 1906	1: 25
N:o 18.	Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. I. Till frågan om Ost-Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 23 bilder i texten och 6 taflor. Résumé en français: Etudes sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-Scandia. I. Sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark oriental. Mars 1907	4: —
N:o 19.	Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See, von OTTO TRÖSTEDT. Mit 1 Karte, 19 Tafeln und 76 Figuren im Text	5: —
N:o 20.	Zur Geologischen Geschichte des Kilpisjärvi-Sees in Lapland, von V. TANNER. Mit einer Karte und zwei Tafeln. April 1907	1: —
N:o 21.	Studier öfver Kvartärsystemet i Fennoskandias nordliga delar. Nya bidrag till frågan om Finmarkens glaciation och nivåförändringar, af V. TANNER. Med 6 taflor. Résumé en français: Etudes sur le système quaternaire dans les parties septentrionales de la Fenno-Scandia. II. Nouvelles recherches sur la glaciation et les changements de niveau du Finmark. Juin 1907.	3: 50
N:o 22.	Granitporphyr von Östersundom, von L. H. BORGSTRÖM. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. Juni 1907	1: —
N:o 23.	Om granit och gneiss, deras uppkomst, uppträdande och utbredning inom urberget i Fennoskandia, af J. J. SEDERHOLM. Med 8 taflor, en planteckning, en geologisk öfversiktskarta öfver Fennoskandia och 11 figurer i texten. English Summary of the Contents: On Granite and Gneiss, their Origin, Relations and Occurrence in the Pre-Cambrian Complex of Fenno-Scandia. With 8 plates a coloured plan, a geological sketch-map of Fenno-Scandia and 11 figures. Juli 1907	3: —
N:o 24.	Les roches préquaternaires de la Fenno-Scandia, par J. J. SEDERHOLM. Avec 20 figures dans le texte et une carte. Juillet 1910	1: 50
N:o 25.	Über eine Gangformation von fossilienführendem Sandstein auf der Halbinsel Långbergsöda-Ojen in Kirchspiel Saltvik, Åland-Inseln, von V. TANNER. Mit 2 Tafeln und 5 Fig. im Text. Mai 1911	1: 25
N:o 26.	Bestimmung der Alkalien in Silikaten durch Aufschliessen mittelst Chlorkalzium, von EERO MAKINEN. Mai 1911.	—: 50