

Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1870)
Heft: 711-744

Artikel: Aufschliessungsmethode der durch Säuren unzersetzbaren alkali-haltenden Silikate durch Baryterdehydrat und Chlorcalcium
Autor: Fellenberg-Rivier, L.R. von
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-318842>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 24.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

L. R. v. Fellenberg-Rivier.

**Aufschliessungsmethode der durch Säuren
unzersetzbaren alkali-haltenden Silikate
durch Baryterdehydrat und
Chlorcalcium.**

(Vorgetragen in der Sitzung der Bern. naturf. Gesellschaft
den 22. Oktober 1870.)

Vor einigen Jahren habe ich in dieser Gesellschaft eine Mittheilung gemacht über die zersetzende Wirkung von Chlorcalcium, unter Beihülfe von Kalkerde, auf Silikate zum Zwecke, einer leichten Isolirung, Abscheidung und Gewichtsbestimmung der in denselben vorhandenen Alkalien. Das günstige Resultat meiner ersten Versuche hatte ich mit sogenannten sauern, nämlich kieselsäure- und thonerde-reichen Gesteinen, speziell Graniten, Gneisen, dann später mit Feldspaten und ähnlichen Mineralien erhalten.

Sowohl spätere eigene Arbeiten, als auch die Resultate anderer Chemiker hatten aber herausgestellt, dass bei basischeren, besonders magnesiareichen Silikaten die Aufschliessung derselben durch Chlorcalcium und Kalkerde eine sehr unvollkommene ist, so dass in diesem Falle die Zersetzung des Mineralen zur Bestimmung der Alkalien wiederum mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt werden muss. Nun sind aber allen denen, welche sich öfters der Zersetzung durch Flusssäure bedient haben, die Unbequemlichkeiten, und wenn das Silikat viel Kalkerde enthält, Unsicherheiten bekannt, ob auch das Mineral wirklich zersetzt sei oder nicht, was bei Bildung grösserer Mengen von schwefelsaurer Kalkerde, welche das noch

unzersetzte Mineral verdeckt, unmöglich mit Sicherheit bestimmt werden kann. Es treten Fälle ein, wo bei fein geschlammten Mineralien, selbst nach zwei- bis dreitägiger Digestion derselben mit einem sehr bedeutenden Ueberschusse von starker Fluorwasserstoffsäure, dasselbe nach Evaporation zur Trockenheit und Behandlung der trockenen Salzmasse mit Wasser, noch ein mehrere Procente betragender Rückstand, sei es unzersetzten oder nur zum Theile zersetzten Mineralen zurückblieb, mit welchem die gleiche Procedur wiederholt werden musste. Dass unter solchen Verhältnissen auf eine genaue Bestimmung der Alkalien kaum zu rechnen ist, liegt auf der Hand.

Ein anderer misslicher Umstand bei der Anwendung der Fluorwasserstoffsäure ist der, dass bei gelungener Zersetzung und klarer Auflösung aller Bestandtheile des Mineralen, das zu trennende und zu bestimmende Alkali neben allen andern Basen in Auflösung sich befindet, und erst nach der successiven oder summarischen Abscheidung derselben zur Bestimmung gelangt, so dass alle Fehler oder Ungenauigkeiten im Verfolge der Analyse sich bei der Alkalibestimmung summiren. Hiermit will ich nicht sagen, dass bei dieser Methode keine genauen Resultate erzielt werden können; aber es sind weit mehr Chancen zu Verlusten vorhanden, als bei einer Methode, bei welcher von Anfang an der Analyse die Alkalien von den andern Basen getrennt erhalten werden. In diesem Sinne war die Zersetzung der Silikate durch Schmelzung mit Chlorcalcium und Kalkerde eine Vereinfachung der Abscheidung der Alkalien, aber sie war, wie oben mitgetheilt wurde, nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, wozu auch der Umstand beitragen mochte, dass die Kalkerde als unschmelzbares Pulver im geschmolzenen Chlor-

calcium nur suspendirt, in demselben nicht aufgelöst war und daher die Zersetzung des Silikates nur eine unvollständige bleiben konnte. Dieser Gesichtspunkt führte mich darauf, auf eine schmelzbare alkalische Basis zu sinnen, welche, energischer als Kalkerde wirkend, dieselbe in obigem Gemenge ersetzen könnte, ohne gleichwohl bei guter Rothglühhitze das Platin anzugreifen.

Das Baryterdehydrat ist bei anfangender Glühhitze schmelzbar, greift aber die Platintiegel so stark an, dass in solchen Gefässen die Schmelzung nicht vorgenommen werden darf, daher bei Anwendung dieses Reagens nur Silbertiegel zulässig sind. Nach Berzelius' Vorschrift soll ein Silikat im Silbertiegel mit dem 5- bis 6-fachen Gewichte Baryterdehydrat bei Rothglühhitze geschmolzen werden, wobei immer die Gefahr der Schmelzung des Tiegels vorhanden ist, oder die eben so grosse des Krystallinischwerdens des Silbers, bei welchem die Schmelze durch den Tiegel zu sickern beginnt, und Tiegel sowohl als Versuch verloren sind. Da nun das schmelzende Baryterdehydrat, allein angewendet, das Platin so stark angreift, so suchte ich nach einem Verdünnungsmittel desselben und verfiel auf das Chlorcalcium. Es wurden 3 Gramm Chlorcalcium in einem Platintiegel eingeschmolzen und unter dem Erkalten das geschmolzene Salz im Tiegel herumgeschwenkt, so dass es unter dem Erstarren eine concave Oberfläche annahm und bis zu halber Höhe die innere Tiegelwand bedeckte. Hierauf wurde circa 4 Gramm Baryterdehydrat auf das erkaltete Chlorcalcium gebracht, mit der Vorsicht, dass von demselben Nichts die Tiegelwände berühre. Beim gelinden Erhitzen des Tiegels schmolz das Baryterdehydrat und mit demselben auch das Chlorcalcium zu einem durchsichtigen, wasserhellen, ruhig fliessenden Liquidum zu-

sammen, welches bei einem weit geringeren Hitzegrad flüssig blieb, als welcher zur Schmelzung des Chlorcalciums allein nöthig war. Die erstarrte Schmelze bildete eine halbdurchsichtige krystallinische Masse. Die innere Tiegelwand war durchaus blank und ungeteilt, und zeigte nur an einer Stelle der Niveaulinie der geschmolzenen Masse einen Strich von angegriffenem Platin.

Um die zersetzende Wirkung der Schmelze zu prüfen, wurden 0,34 Gramm Jadéitpulvers in den Tiegel auf dieselbe gebracht und erhitzt; sowie die Masse zu schmelzen anfang, begann die Zersetzung mit Schäumen, so dass die Hitze gemässigt werden musste, bis das Schäumen nachliess und zuletzt Alles bei schwach glühendem Flusse ruhig floss. Nach dem Erkalten löste sich die Masse leicht vom Tiegel ab, welcher mit Ausnahme der oben berührten gelblichen Linie vollkommen blank war. Bei weiterer Behandlung der Schmelze fand es sich, dass die Zersetzung eine ganz vollständige gewesen war und dass ein viertelstündiges Schmelzen zur vollständigen Zersetzung des Silikates genüge. Bei mehrfacher Modification des Verfahrens, zum Zwecke der Ausmittlung der Minimalmengen von Baryterdehydrat und Chlorcalcium, welche noch eine vollständige Aufschliessung der Silikate erlaube und dennoch den Platintiegel vollkommen gegen den Angriff des Baryterdehydrates schütze, fand sich folgendes Verhältniss als das beste: Auf 1 Theil Silikat, 1 Theil Baryterdehydrat und 4 bis 5 Theile Chlorcalcium. Erst wird dieses eingeschmolzen und unter dem Erstarren im Tiegel umgeschwenkt; dann das Baryterdehydrat auf das Chlorcalcium gelegt und eingeschmolzen. Nach dem Erkalten wird das Silikat im feingeschlemmten Zustande auf das Reagens gebracht, sorgfältig bei sehr gemässigter Hitze zum Schmelzen erhitzt

und die Gluth erst vermehrt, wenn ganz und gar keine Bewegung und Gasentwicklung im Tiegel mehr sichtbar ist, was als ein Zeichen der beendeten Aufschliessung gelten kann.

Die erkaltete geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, filtrirt und der Rückstand ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirt. Das alkalische Filtrat enthält neben Baryt- und Kalkerde nur das Alkali des Silikates. Nach Abscheidung der alkalischen Erden durch Schwefelsäure und kohlen-saures Ammoniak und Filtration erhält man die Alkalien direkte durch Evaporation und Verjagung der Ammoniaksalze, als Chlorverbindungen.

Durch Zersetzung des Rückstandes durch Salzsäure und weitere analytische Behandlung lassen sich noch die Kieselsäure, Thonerde, die Metalloxyde und die Magnesia des Silikates, zur Kontrolle anderweitig erhaltener Bestimmungen, abscheiden und wägen.

Es braucht wohl kaum angedeutet zu werden, dass die zu hier beschriebener Aufschliessungsmethode dienenden Reagentien, das Baryterdehydrat und das Chlorcalcium, rein, nämlich frei von Alkalien sein müssen. Ein geringer Gehalt von Carbonat im Baryterdehydrat, dessen Gegenwart kaum zu vermeiden ist, schadet nicht, dagegen muss Sulfat (aus Baryterdehyposulfit entstanden) sorgfältig vermieden werden. Diese Methode, welche mehrfach geprüft wurde, lässt sich auch als mikrochemische Prüfung von Silikaten auf Alkalien anwenden, indem im kleinen Platinlöffel erst Chlorcalcium und Baryterdehydrat zusammengeschmolzen, dann das Silikatpulver zugefügt und wieder eingeschmolzen werden. Wird nun der Löffel mit seinem Inhalte in einer Probirrhöhre mit Wasser ausgekocht, die trübe Flüssigkeit ohne vorgängige

Filtration mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, das Klare abfiltrirt und in einem Platinschälchen evaporirt und zur Verjagung der Ammoniaksalze erhitzt, so bleibt das Alkali als Chlorverbindung zurück und kann, sei's vor dem Löthrohre, sei's durch Reagentien, erkannt werden. Aus weniger als 1 Centigramm Feldspath habe ich noch durch Platinchlorid das charakteristische Kalium-Platin-Doppelsalz erhalten. Ich halte mich daher für berechtigt, die Anwendung des Baryterdehydrates in Verbindung mit Chlorcalcium zur Aufschliessung solcher alkalihaltiger Silikate, welche nicht direkt durch Säuren zersetzt werden, als eine äusserst energische und schnell zum Ziele führende empfehlen zu dürfen. Dass in diesem Falle die in solchen Silikaten vorkommende Kalk- (oder Baryt-) erde durch eine besondere Analyse, in welcher ausser den Alkalien alle anderen Bestandtheile des Mineralen erhalten werden, abgeschieden und bestimmt werden müssen, versteht sich von selbst, und ist auch immer so geübt worden, auch wenn das Silikat durch Baryterdehydrat- oder Carbonat aufgeschlossen werden musste. Der Platintiegel leidet bei den angegebenen Verhältnissen zwischen Baryterdehydrat und Chlorcalcium nicht im Geringsten, wenn das Erstere nicht allein und direkt mit dem glühenden Platin in Berührung kommt.

Mein Wunsch ist, dass diese Methode sich Eingang verschaffen und zur Vereinfachung der Silikatanalysen beitragen möchte.
