



Elemente der Mineralogie

Naumann, Carl Friedrich

Leipzig, 1901

6. Mikrochemische Prüfung.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-84232](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-84232)

6. Mikrochemische Prüfung.

§ 463. **Verfahren bei derselben.** Vielfach ist der Mineralog in die Lage versetzt, mikrochemische Reactionen, qualitative Prüfungen im kleinsten Maassstabe, vorzunehmen. Der Unterschied zwischen diesen selbstverständlich in ihrer Ausdehnung beschränkteren und den makrochemischen beruht blos darin, dass es bei ihnen das bewaffnete Auge ist, welches die zu prüfenden Objecte, die daran erfolgenden Veränderungen und die etwaigen neu hervorgerufenen Producte erkennt. Die Probirröhrchen, Bechergläser, Kolben, Abdampfschalen werden hier durch den gläsernen Objectträger, ein Platinblech, ein kleines Uhrglas, einen kleinen Glastrog ersetzt, und die Reagentien mit einer feinen Pincette oder einer Capillarpipette aufgetragen. An einem Dünnschliff oder einem kleinen Mineralfragmentchen lassen sich so Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Säuren, Einwirkung von Reagentien auf die erhaltene Lösung, Entwicklung von Gasen, Bildung von Kieselgallert u. s. w. beobachten.

Das Gelatiniren mit Salzsäure wird an der Abnahme der Pellucidität, an dem Aufhören der Polarisationserscheinungen und einem schleimigen Aufquellen des Minerals erkannt; die gebildete Gallert ist einer starken Imbibition mit farbiger Fuchsinlösung fähig. Bei Behandlung eines zersetzbaren natronhaltigen Silicats mit Salzsäure bilden sich unter dem Mikroskop Kochsalzwürfeln.

Sollen solche Reactionen an einer gewissen bestimmten Stelle eines blos mit einer Canadabalsamschicht bedeckten Dünnschliffs vorgenommen werden, so wird die feine Oeffnung eines durchlochten Deckgläschens gerade über das zu prüfende Theilchen geschoben, das Deckgläschen unter Erwärmen fest angedrückt und der Canadabalsam aus der Oeffnung vermittels eines in Spiritus oder in Aether getauchten Pinsels entfernt; dadurch erhält man ein Loch zur Einführung des Reagens, welches auf keine andere Stelle des Präparats wirken kann. Bei grösseren Partikeln kann man auch mit einer feinen Nadel direct die gerade deckende feste Canadabalsamschicht entfernen und so lediglich das zu untersuchende Theilchen bloslegen.

Namentlich von *Lemberg* stammt eine Anzahl von Methoden, zur Erkennung und gegenseitigen Unterscheidung von Mineralien auf deren Oberfläche Reactionsproducte zu erzielen. Um in einem Gemenge von Brucit und Carbonaten beide Mineralien zu unterscheiden, erhitzte er das Präparat auf einem Platinblech bis zum Wasserverlust des Brucits und behandelte es nach dem Abkühlen mit einer Lösung von Silbernitrat; die Brucitheile färben sich alsdann in Folge der von ihnen bewirkten Ausfällung von Silberoxyd bräunlich bis schwarz, die Carbonate bleiben unverändert (Z. geol. Ges. XXIV. 1872. 226). — Wirkt auf Körner des chlorhaltigen Minerals Sodalith eine gleichzeitig 4% Salpetersäure und 2% Silbernitrat enthaltende Lösung 10 Minuten lang ein, so lagert sich auf ihnen ein zwar dünner aber gut haftender Ueberzug von AgCl ab; wird dieser rasch mit Pyrogallol zu Silber reducirt, so erscheint der Sodalith durch die Kruste des letzteren ganz undurchsichtig (ebendas. XLII. 1890. 738). — Behandelt man Calcit mit Chloraluminiumlösung in der Kälte, so wird auf ihm Thonerdehydrat rasch und vollständig gefällt, welches dann durch eine Blauholzlösung bleibend violett gefärbt erscheint; auf Dolomit erfolgt jener Absatz und diese Färbung nicht oder nur ganz spurenhaltig (ebendas. XL. 1888. 357; vgl. auch XLIV. 1892. 224, LII. 1900. 488).

Von besonderem Belang, auch für petrographische Untersuchungen, sind aber diejenigen mikrochemischen Methoden, durch welche beim Verdunsten charakteristisch krystallisirte mikroskopische Producte der Reaction hervorgerufen und zur Erkennung des dieselben bedingenden, in der Mineralprobe enthaltenen Elements verwerthet werden. Die Reaction darf nur für ein bestimmtes

Element ganz allein gültig sein und muss selbst bei minimalen Mengen eines Stoffs zum Vorschein kommen; die durch Einwirkung des Reagens entstehenden Krystalle müssen als solche durch Form und optisches Verhalten leicht und sicher erkannt werden (Aggregationsformen, dendritische Bildungen, Skelett- und Zerrgestalten sind nur ausnahmsweise charakteristisch, vielfach aber ganz verschiedenartigen Verbindungen gemeinsam)¹⁾.

Die zunächst vorliegende Aufgabe, das zu prüfende Material in Lösung zu bringen, erfolgt bei den Nicht-Silicaten, z. B. Carbonaten, vielen Erzen, nach den bekannten Methoden. Um insbesondere die Silicate fähig zu machen, die in ihnen enthaltenen Substanzen zur Erzeugung von krystallisirten Reactionsproducten abzugeben, bedient man sich namentlich folgender Methoden:

- 4) Der zu prüfende Partikel wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure H^2SiF^6 behandelt, welche beim Verdunsten Fluorwasserstoff entwickelt und dadurch Silicate, selbst ohne Anwendung der Wärme sehr energisch zersetzt. Kalium, Natrium, Lithium, die Metalle der alkalischen Erden, sowie Eisen und Mangan bilden dabei krystallisirbare Fluorsiliciumsalze, welche durch ihre Formen unterschieden werden (Verfahren von *Bořický*).

Auf einem mit einer Balsamschicht überzogenen Objectträger (oder auf einem durchsichtigen Schwerspathplättchen) fügt man zu der stecknadelkopf- oder hirsekorn-grossen Mineralprobe einen Tropfen Kieselflussssäure und untersucht nach dem Eintrocknen die krystallisirten Reactionsproducte; besser trocknet man bei mässiger Hitze ein, löst den Rückstand in einem Tropfen destillirten Wassers und bringt diese Lösung mit einem Haarröhrchen auf einem Objectträger zur langsamen Verdunstung und Umkrystallisation. Das Kieselfluorkalium bildet z. B. reguläre Krystalle (meist Würfel), das Kieselfluornatrium hexagonale (Prisma mit Basis oder mit Pyramide), das Kieselfluormagnesium rhomboëdrische, das Kieselfluorcalcium spindelförmige Gestalten.

- 2) Man zersetzt den Partikel in einem winzigen Platinschälchen mit Flusssäure und führt die gebildeten trocknen Fluoride durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate über, aus deren Lösung alsdann durch directen Zusatz von Reagentien mikroskopische Krystallisationsproducte erhalten werden (Verfahren von *Behrens*). — Auch können Reactionen vorgenommen werden mit den Chloriden, in welche die Basen der Silicate übergeführt wurden (*Streng*).
- 3) Die Probe wird zum Zweck des Aufschliessens in der Schlinge eines Platindrahts oder einem Platintiegelchen mit anderen Substanzen zusammengeschmolzen, je nach der Natur des Minerals mit Soda, Phosphorsalz, Fluorkalium, saurem schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali u. s. w., die

1) Von zusammenfassenden Schriften sind zu nennen:

- E. Bořický*, Elemente einer neuen, chemisch-mikroskopischen Mineral- u. Gesteinsanalyse. Prag 1877.
Behrens, Mikrochemische Methoden zur Mineralanalyse. Amsterdam 1884. — Essai d'une méthode d'analyse qualitative microchimique (Annales de l'école polytechnique de Delft VI. 1890. 82). — A manual of microchemical analysis. London and New York 1894. — Anleitung z. mikrochemischen Analyse. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1899.
Fuchs-Brauns, in Anleitung zum Bestimmen der Mineralien. Giessen 1898. 69—109.
K. Haushofer, Mikrochemische Reactionen. Braunschweig 1885. Auch in Leitfaden f. d. Mineralbestimmung. Braunschweig 1892.
Klement und Renard, Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles 1886.
A. C. Huisse, Atlas zum Gebrauch bei d. mikrochemischen Analyse. Anorgan. Theil. Leiden 1900.

entstandene Schmelze nach Maassgabe ihrer Beschaffenheit mit Wasser oder Schwefelsäure u. s. w. aufgelöst oder ausgelaugt und darauf in der Lösung ein krystallisiertes Reactionsproduct erzeugt.

Die vollkommensten Krystallisationen finden sich gewöhnlich in der Grenzzone der beiden sich berührenden Flüssigkeiten oder am Rande der Flüssigkeit ausserhalb der Hauptmasse des Niederschlags. Anfangs sich bildende oft undeutliche Krystalle kann man dadurch theilweise wieder in Lösung überführen, dass man mit einem spitzen Platindraht die Lösung aus dem inneren Theil des Tropfens über den Rand hinwegführt; dadurch entstehen oft in der Nähe desselben die deutlichsten Krystalle. — Sehr schwer lösliche Stoffe liefern bisweilen blos dann Krystalle, wenn das Reagens und die zu prüfende Lösung sich nur sehr langsam vermischen; zu diesem Behuf bringt man die beiden Tröpfchen derselben weit von einander entfernt auf den Objectträger, setzt einen grösseren Wassertropfen zwischen beide, und verbindet nun jeden der beiden Tropfen mit zwei gegenüberliegenden Punkten des Wassertropfens. Eine ähnliche Diffusion lässt sich auch bewirken, wenn die beiden Tropfen durch einen feuchten Leinenfaden oder ein Stückchen Glasfaden mit einander verbunden werden.

Eine specielle Aufzählung der für die einzelnen Elemente charakteristischen mikroskopischen Krystallisationsproducte kann an dieser Stelle nicht gegeben werden und es mögen nur etliche Beispiele zur weiteren Kennzeichnung des Verfahrens folgen.

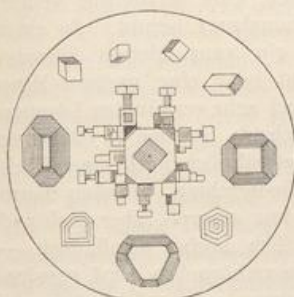


Fig. 325.

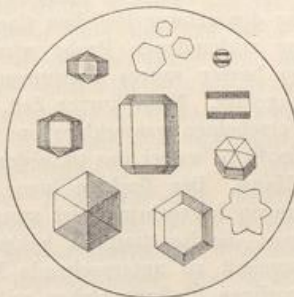


Fig. 326.

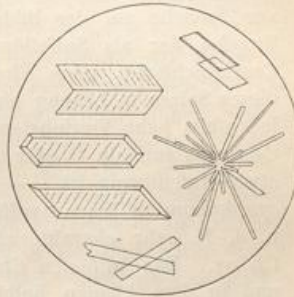


Fig. 327.

Kalium. Bei der Behandlung mit Kieselflussssäure entstehen reguläre wasserhelle aber schwach lichtbrechende Kryställchen von K_2SiF_6 , meist $\infty 0 \infty$, auch 0 , $\infty 0$ und Combinationen (Fig. 325). — In der nach Aufschliessung mit Flussssäure erhaltenen Chlorid- oder Sulfatlösung bildet ein Tröpfchen von Platinchlorid gelbe scharfe, stark lichtbrechende reguläre Kryställchen von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 (0 , $\infty 0 \infty$, auch $\infty 0$ in Combination). — **Natrium.** Aus der kieselflusssauren Lösung bilden sich beim Eintrocknen hexagonale farblose Kryställchen von Kieselfluornatrium, Na_2SiF_6 (die Combinationen $\infty P.0P$ oder $\infty P.P$, mit stumpfer Pyramide), welche bald auf der Prismenfläche, bald auf der Basis liegen, sehr schwach doppeltbrechend und optisch negativ sind (Fig. 326). Nach *Behrens* kann man anstatt der Kieselfluorwasserstoffsäure auch Kieselfluorammonium als Reagens wählen, wobei die dickeren Individuen des gebildeten Natriumsalzes eine sehr charakteristische schwach rosenrothe Färbung gewinnen. — Die Entstehung der sehr charakteristischen Kryställchen kann umgekehrt auch zur Erkennung von Silicium oder Fluor dienen. — Als anderes empfindliches Reagens auf gelöste Natriumsalze schlug *Streng* das essigsaure Uranyl vor. Von dem festen pulverisirten Salz werden einige Körnchen gleichzeitig mit einem Tröpfchen Essigsäure der auf Natron zu untersuchenden Probe zugesetzt; es entstehen alsdann zahlreiche sehr scharf ausgebildete, schwach gelbliche und völlig isotrope Tetraëder von essigsaurem Uranylnatrium, die während des Wachsens meist noch das Gegentetraëder und Rhombendodekaëder entwickeln. — **Calcium** lässt sich

mikroskopisch nachweisen als Gyps, als Oxalat, als Carbonat und als Kieselfluorcalcium. Die empfindlichste Reaction beruht auf der Bildung von Gyps (Fig. 327), auch dadurch ausgezeichnet, dass sie durch die Gegenwart irgend eines anderen Stoffes nicht beeinträchtigt wird. — Bei dem nach dem *Behrens'schen* Verfahren erhaltenen Probetropfen scheiden sich, sofern er aus einem kalkhaltigen Mineral Calciumsulfat enthält, beim Verdunsten freiwillig Gypskryställchen aus, dünne Säulchen $\infty P. \infty R \infty$. — P, meist auf $\infty R \infty$ liegend, auch rosettenförmige Gruppen oder Garben. Am Rande des Tropfens zeigen sich oft grössere Kryställchen auch in den bekannten Schwalbenschwanzwillingen. Mit dieser Reaction sind 0,0005 mg CaO nachweisbar. — Magnesium. Das charakteristischste Reactionsproduct sind die rhombisch-hemimorphen Krystalle des Magnesium-Ammoniumphosphats $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ (Struvit, Fig. 14), welche aus neutralen salmiakhaltigen oder schwach ammoniakalischen Lösungen von Magnesiasalzen entweder durch Natriumphosphat oder durch phosphorsaures Ammonium-Natrium (Phosphorsalz) erzeugt werden. Umgekehrt dient die Reaction zur Erkennung von Phosphorsäure. — Das beim Eintrocknen der kiesel- flusssauren Lösung (*Bořický*) sich ausscheidende Kieselfluormagnesium $MgSiF_6 + 6H_2O$ erscheint in farblosen Rhomboëdern, deren Polecken durch 0R abgestumpft sind und in Combinationen von $R. \infty P_2$, oder $R. \infty P_2. 0R$. Die Krystalle sind scharfkantig, optisch positiv, stark doppelbrechend und polarisiren mit den grellen Farben der 2. Ordnung; auf der Basis liegend geben sie ein sehr deutliches Interferenzbild. — Aluminium. *Behrens* schlug, um Thonerde nachzuweisen, eine vorzügliche Methode vor, welche auf der Bildung des schwer löslichen Caesiummalauns beruht. Zu einem Tropfen der als Sulfatlösung vorhandenen Probe wird ein ganz kleines Körnchen Caesiumchlorid, nach *Streng* besser saures Caesiumsulfat oder eine geringe Menge dieses Salzes in Lösung hinzugefügt. Nach kurzer Zeit, bei sehr verdünnten Lösungen jedenfalls beim Verdunsten, erscheinen wasserklare und scharfe isotrope Krystalle von Caesiummalaun als 0 oder $0. \infty 0 \infty$, wobei das Oktaëder gewöhnlich nach einer Fläche etwas tafelförmig ist. — Eisen. Der flockige blaue Niederschlag, welchen Ferrocyanalium in Eisenoxydlösungen hervorbringt, ist zwar nur amorph, aber doch auch u. d. M. sehr charakteristisch; die Reaction ist bekanntlich höchst empfindlich. — Chlor. Das auf den Chlorgehalt zu untersuchende Mineralkörnchen wird gepulvert und in dem kleinen halbkugeligen Platintiegelchen mit etwas concentrirter Schwefelsäure übergossen (dadurch unzersetzbar Substanzen müssen zuerst durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossen werden). Auf das Platinschälchen wird ein Deckglas gelegt, welchem auf der unteren Seite ein kleiner Wassertropfen angehängt ist, während es von obenher durch einen grösseren Wassertropfen gekühlt wird. Die bei mässigem Erwärmen entweichende Salzsäure wird in dem unteren Tropfen aufgefangen. Nach Beendigung des kleinen Destillationsprocesses wird der obere Kühltröpfchen mit einer Capillarpipette oder Filtrirpapier entfernt, das Deckglas umgekehrt auf einen Objectträger gelegt und mitten in den Rest des kleinen unten befindlich gewesenen Wassertropfens ein Körnchen Thalliumsulfat gebracht. Alsdann bilden sich sehr schnell reguläre Kryställchen von Thalliumchlorid, Oktaëder und die Combination $0. \infty 0$; bei schwächerer Vergrösserung sind sie wegen ihres starken Brechungsvermögens im durchfallenden Licht fast schwarz, im auffallenden weiss (*Behrens*). — Man kann auch die Probe mit möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure zersetzen, auf dem Objectglas ein gleiches Volumen Wasser hinzufügen und in dem Sulfattropfen durch Silbernitrat Chlorsilber fällen, welches aber hierbei als ganz undurchsichtige Körnchen und Flocken völlig uncharakteristisch u. d. M. erscheinen würde; man löst daher den Niederschlag auf dem Objectglas in einer eben zureichenden Menge Ammoniak und lässt die Lösung verdunsten; dabei bilden sich dann meist gut entwickelte reguläre, stark lichtbrechende Kryställchen von Chlorsilber, vorherrschend $\infty 0 \infty$ und 0, auch beide in Combination, seltener mit $\infty 0$ (*Haushofer*).