©Vereinigung Steirischer Mineralien- und Fossiliensammler; download www.zobodat.at

Methoden zur qualitativ chemischen Bestimmung von Mineralien

H. Offenbacher

CARBONATE (TEIL II)

DIE MEIGENSCHE PROBE

In der Regel wendet man qualitative chemische Bestimmungsmethoden zum Nachweis von Elementen in einer Substanz bzw. Substanzmischung an.

Dieser Test eignet sich hervorragend zur strukturellen Unterscheidung von Mineralphasen innerhalb einer Substanzklasse. Dieser Test ist vor allem eine sehr probate Methode zur Unterscheidung des Aragonit von Calcit.

Die Erdalkalicarbonate kristallisieren je nach Größe des Kations (positiv geladenes Erdalkaliatom) in zwei voneinander unterschiedlichen Gittertypen.

Während das Magnesiumcarbonat sowie sämtliche erlaubten carbonatischen Mischphasen dieses Elementes mit Eisen (II), Mangan (II) und Calcium aber auch die reinen Endglieder Siderit und Rhodochrosit trigonal skalenoedrisch bzw. rhomboedrisch kristallisieren, trifft man das Carbonat des Calcium in der Natur sowohl in seiner trigonalen Modifikation (Calcit) als auch als rhombischen Aragonit an. Zu diesen beiden häufigen Modifikationen treten noch die sehr seltene und instabile hexagonale Form, der Vaterit sowie fehlgeordnete Phasen bis hin zum GelKalzit hinzu.

Die Carbonate der schwereren Erdalkalicarbonate Strontium und Barium aber auch des Bleies kristallisieren generell rhombisch.

Begründet ist dieses Phänomen in der Tatsache, daß der mögliche Gittertyp eines Salzes durch elektrostatische und geometrische Gegebenheiten der einzelnen atomaren bzw. ionischen Bestandteile, durch die Art der Bindung und vor allem durch die Größe der im Gitter geordneten Atome, Atomgruppen bzw. Ionen (= geladene Atome) definiert ist.

Jeder kennt das Phänomen, daß sich gleichgroße Kugeln in ein Behältnis geschüttet so aneinander legen, daß sie eine deutlich einem Kristallit ähnelnde Schlichtung (Ordnung) erlangen. Schüttet man unterschiedlich große Kugeln in ein Behältnis, so ist keine Ordnung erkennbar - es existiert eine statistische Verteilung - man sagt, es ist weder eine Nah- noch eine Fernordnung erkennbar. die Anordnung der Kugeln zueinander entspricht der Ordnung von Atomen in einem amorphen System.

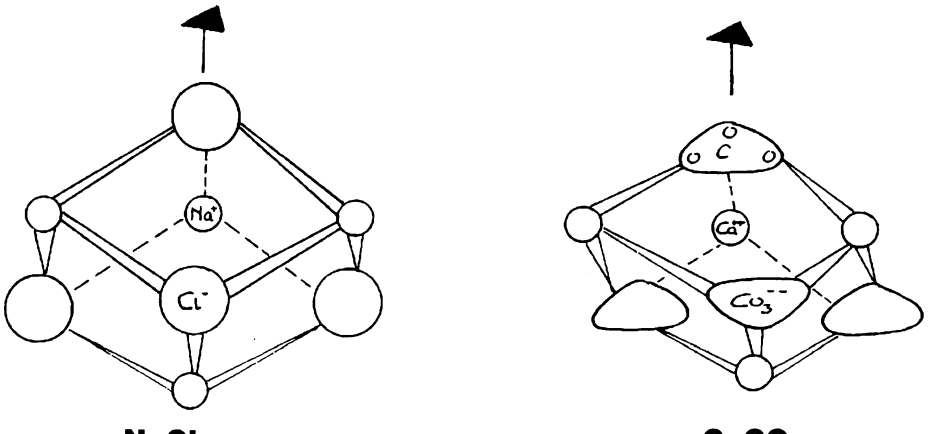
Das Carbonation gleicht in seiner Struktur einem gleichseitigen Dreieck, in dessen Zentrum der Kohlenstoff und an dessen Eckpunkten je ein Sauerstoff sitzt. Will man das Kristallgitter von Calcit ableiten, so geht man am besten vom Steinsalzgitter aus. In diesem folgt auf jedes Natiumion ein Chloridion und umgekehrt. Die Ionen schlichten sich dabei so, daß im Kristall jedes Natriumion von 6 Chloridionen und jedes Chloridion von 6 Natriumionen umgeben ist. Das Gitter des Steinsalzes ist kubisch, die Elementarzelle ein Würfel. Stellt man diesen Würfel auf eine seiner sechs Ecken und betrachtet man das Gitter von vorne, so erkennt man, daß der Kristall aus Schichten besteht, in denen jeweils die gleiche Ionensorte fixiert ist. So folgt auf eine Schichte Natriumionen eine Schichte Chloridionen und umgekehrt. Diese Schichten entsprechen den Oktraederflächen.

Bei den trigonalen Erdalkalicarbonaten bzw. bei Siderit, Rhodochrosit, Smithsonit u.a. treten an die Stelle der Natriumionen die zweiwertigen Erdalkali-Eisen-Zink-bzw. Manganionen, an die Stelle der Chloridionen treten die Carbnationen, die, wie eingangs schon erwähnt, keine Kugeln sondern trigonale Gebilde sind. Die Symmetrie des Carbonations ist es auch, die dazu führt, daß der Würfel der Elementarzelle in ein Rhomboeder übergeht und eine der vier 3-zähligen Diagonalachse des Steinsalzgitters in die symmetriebestimmende 3-zählige Hauptachse des Carbonats übergeht. Die Carbonationen liegen bei dieser Anordnung in ihren Schichten normal zur Hauptachse (s. Skizze 1)

©Vereinigung Steirischer Mineralien- und Fossiliensammler; download www.zobodat.at

Methoden zur qualitativ chemischen Bestimmung von Mineralien

H. Offenbacher



NaCl **$CaCO_3$**

SKIZZE 1

Diese Anordnung ist solange günstig, solange die Größe des Kations (Ionenradius) einen bestimmten Betrag nicht überschreitet. Wird dieser Betrag überschritten, wie dies bei Calciumionen bei höherer Temperatur sowie bei Strontium und Barium der Fall ist, so kommt es zu elektrostatischen Ungereimtheiten. Um Ordnung in das System zu bekommen, muß man die Carbonationen vorkippen, was zu einer deutlichen Symmetrieerniedrigung und zu einem anderen Gittertyp, eben zu jenem des Aragonit führt.

Demnach gibt es innerhalb einer Substanzklasse für jeden Gittertyp den optimalen Ionenradius. Wird dieser annähernd erfüllt, so kristallisiert die Substanz in diesem Gitter.

Kann eine Substanz je nach Paragenesebildung in mehreren Gittertypen kristallisieren, so spricht man von mehreren Modifikationen, demnach sind Calcit und Aragonit Modifikationen des Calciumcarbonates.

Dieser Sachverhalt ist ein wichtiges Grundprinzip der Kristallchemie und grundlegend für das Verständnis der MEIGENSCHEN PROBE.

Da Magnesium und Eisen (II) fast idente Ionenradien besitzen, kann Magnesium im Gitter in jedem Verhältnis gegen Eisen ausgetauscht werden, das heißt, es sind in der Natur alle Mischungsverhältnisse realisiert. In diesem Falle spricht man von DIADOCHIE (griech. für Austauschbarkeit).

Mineralien, die innerhalb eines Gittertyps kristallisieren, nennt man "isotyp".

Calcit und Magnesit sind isotyp aber nicht diadoch zueinander.

Die Ionenradien von Calcium und Magnesium differieren bereits so stark, daß eine Mischung nur dann sinnhaft ist, wenn im Gitter auf eine Calcium- und Carbonatschichte eine Magnesiumschichte folgt. Es existiert also keine lückenlose Mischbarkeit, das resultierende Carbonat ist ein Doppelsalz mit der Formel $CaMg(CO_3)_2$ - es liegt also Dolomit vor. Die Symmetrie seines Gitters ist im Vergleich zu jenem der reinen Endgliedern erniedrigt, er kristallisiert trigonal rhomboedrisch.

Warum überhaupt chemische Unterscheidung, wenn Calcit und Aragonit sowieso unterschiedlich kristallisieren?

Aragonit aber auch Strontianit, Witherit und Cerussit bilden in der Natur nicht selten pseudohexagonale Drillingsaggregate in Form 6-seitiger Säulchen und täuschen demnach Trigonalität vor.

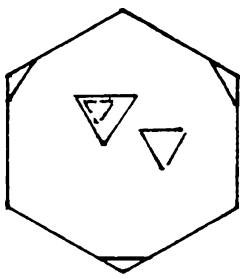
Bei genauerem Studium des Kopfes eines vermeintlichen Kristalles erkennt man bereits einige wesentliche Merkamel, die Entscheidungshilfe sein können.

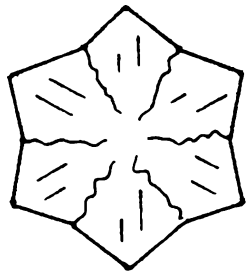
Während das Basispinakoid beim Calcit immer plan ist und nicht selten trigonale Wachstums- bzw. Ätzfiguren zeigt, erkennt man an der Kopffläche eine Drillingsaggregates neben einspringenden Winkeln der Begrenzenden die Zwillingsnähte (s. Skizze II).

©Vereinigung Steirischer Mineralien- und Fossiliensammler; download www.zobodat.at

Methoden zur qualitativ chemischen Bestimmung von Mineralien

H. Offenbacher





Kopfbilder von

Calcit **Aragonitdrilling**

Eine weitere wichtige Entscheidungshilfe ist auch der Anbruch. Spaltet der Calcit immer sehr gut nach dem Rhomboeder, so besitzt der Aragonit einen muscheligen bis unebenen Bruch. Zumeist hat man jedoch einen Sinter oder kleine undeutlich kristallisierte büschelige Aggregate, Igeln u.a. vorliegen.

Ist der Carbonattest mit Salzsäure positiv und liegt der Verdacht nahe, daß das Mineral in die Gruppe der Erdalkalicarbonate einzuordnen ist, so kann man den Gittertyp mittels MEIGENSCHER PROBE bestimmen.

Hierzu pulverisiert man die mineralische Probe und kocht eine kleine Quantität mehrere Minuten in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen verdünnter (2-5 %iger) Kobalt(II)nitrat- bzw. Kobalt(II)chloridlösung.

Nach Abkühlen verdünnt man die Lösung mit Wasser und beobachtet, ob sich das Pulver violettlila verfärbt hat.

Tritt Verfärbung des Pulvers auf, so hat man es mit einem rhombischen Carbonat, also mit Aragonit, Strontianit etc. bzw. mit dem hexagonalen Calciumcarbonat Vaterit zu tun.

Bei Nichtanfärbbarkeit hat man ein trigonales Carbonat also Calcit, Magnesit, Dolomit, Ankerit, Mesitinspat etc. vorliegen.

Die Ursache für dieses unterschiedliche Verhalten beider Gittertypen liegt wieder im Radius des Kobalt(II)ions begründet, so läßt sich Kobalt durch Austauschreaktion (Metasomatose im Reagenzglas) im rhombischen Gitter, jedoch nicht in jenem der trigonalen Karbonate gemäß folgender Reaktionsgleichung einbauen.

$$MeCO_{3(xx)} + Co^{2+} \langle = \rangle CoCO_{3(xx)} + Me^{2+}$$

Die Natur hat uns diesen Test in den ehemaligen Edelmetallgruben von Flatschach vorexerziert, wo durch Verwitterung der Primärerze freigesetzte Kobaltionen in dem in den Stollen neugebildeten Aragonit eingebaut wurden und den Aragonitsinter zum Teil prächtig violettlila färben.

GERÄTE UND CHEMIKALIEN

Für diesen Test benötigt man eine Holzkluppe, eine Eprouvette sowie eine Kerze bzw. einen Spiritusbrenner.

Als Reagens dient eine 2 - 5 %ige Kobaltchlorid- bzw. Kobaltnitratlösung.

Die Lösung wird in einem gut beschrifteten Tropffläschchen an einem vor dem Zugriff durch Kinder sicheren Ort (nicht Hausapotheke!) verwahrt. In der Regel genügt eine Vorratsmenge von maximal 5 - 10 ml!

GEFAHRENHINWEISE UND ERSTE HILFE

Vorsicht! Kobaltsalze sind Schwermetallgifte!

Bei Verschlucken soll man den Verunglückten zum Erbrechen bringen und ihm anschließend reichlich Milch einflößen.

Nach Erster-Hilfe-Leistung ist unverzüglich der Arzt aufzusuchen.

Bei Augenkontakt ist gründlich mit Wasser zu spülen und ebenfalls der Arzt zu konsultieren.

Im nächsten Teil wird die Flammenfärbung sowie die Anwendung von Sulfat zum Zwecke der Unterscheidung von Aragonit, Strontianit und Witherit vorgestellt, ferner soll die Beurteilung der Ätzfiguren zur Symmetriebestimmung trigonaler Carbonate gezeigt werden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Der steirische Mineralog

Jahr/Year: 1990

Band/Volume: 1-2_1990

Autor(en)/Author(s): Offenbacher Helmut

Artikel/Article: Methoden zur qualitativ chemischen Bestimmung von Mineralien 18-20