

4. Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale.

Von Herrn J. LEMBERG in Dorpat.

Die gegenwärtigen mikrochemischen Untersuchungs-Methoden sind fast alle darauf gerichtet, nur die elementare chemische Zusammensetzung zu ermitteln, doch ist das Ergebniss dieses Verfahrens nicht immer eindeutig, weil dieselben Stoffe ja in verschiedenen Mineralen vorkommen können. Die Ermittlung von chemischen Reactionen, welche für ganz bestimmte Minerale bezeichnend sind, ist daher wünschenswerth. Ferner darf die chemische Reaction nur auf der Oberfläche des zu prüfenden Minerals verlaufen, die Reactionsproducte dürfen nur auf der Oberfläche niedergeschlagen werden, wodurch das Mineral kenntlich gemacht wird; dann erhält man Einsicht in die mineralogische Gruppierung der chemischen Stoffe, während eine solche nicht immer geliefert wird, wenn die Niederschläge an einem beliebigen Ort aus der Lösung sich ausscheiden. Besonders bei synthetischen Untersuchungen tritt immer die Frage heran: ist das gebildete Product ein chemisches Individuum? hier ist es wünschenswerth, die etwaigen fremden Beimengungen sichtbar machen zu können.

Die folgenden Versuche sind alle an gröblich gepulverten Mineralen angestellt, nachdem der feine Staub durch Schlämmen entfernt war; bei sehr feinem Korn versagen die Untersuchungsmethoden. Zum Gelingen der Versuche ist es nöthig, dass die Oberfläche der Körner frei von fettigen Stoffen, überall benetzbar sei; besonders sei hervorgehoben, dass die Empfindlichkeit ein und desselben Minerals (auch von demselben Fundort) gegen chemische Agentien eine recht verschiedene ist, sodass die folgenden Angaben über Concentration und Einwirkungsdauer der Lösungen durchaus nicht allgemeine Geltung beanspruchen; es ist sehr wünschenswerth, dass solche Versuche an Orten ausgeführt werden, wo umfangreiche Sammlungen der verschiedenen Abarten von Mineralen vorhanden sind, weil dann die Grenzen der Brauchbarkeit einer Methode eher festgestellt werden können. Die hier mitgetheilten Versuche konnten nur an einer recht begrenzten Zahl von Mineralabarten angestellt werden, doch glaube ich, dass

auch so die folgenden Mittheilungen in manchen Fällen dem Geologen nicht unwillkommen sein dürften. Wo nicht besonders bemerkt, wurden die Versuche in flachen Uhrgläsern bei Zimmertemperatur angestellt.

1. Sodalith kann dadurch kenntlich gemacht werden, dass das Chlor zunächst als AgCl auf den Körnern niedergeschlagen und dann das AgCl zu Ag reducirt wird: die Sodalithkörner sind durch den Ag -Ueberzug undurchsichtig gemacht.

Das Verfahren ist folgendes: man lässt 10 Minuten lang eine wässrige Lösung, die gleichzeitig 4 pCt. HNO_3 und 2 pCt. AgNO_3 enthält, auf den Sodalith einwirken, nach welcher Zeit sich ein zwar sehr dünner, aber recht gut haftender Ueberzug von AgCl abgelagert hat. Salpetersäure-reichere Lösungen sind nicht empfehlenswerth, weil dann die AgCl -Bildung zu rasch erfolgt, und der Ueberzug nicht gut haftet. AgNO_3 muss immer in reichlicher Menge zugegen sein, damit die Lösung in unmittelbarer Berührung mit Sodalith nie Ag -frei wird, weil dann die abgespaltene HCl -Säure nicht mehr auf der Oberfläche des Sodaliths gefällt wird, sondern in weiterer Entfernung. Nach genügender Einwirkung (meist 10 Minuten) wird die Lösung von den Körnern abgegossen, einmal mit etwas Wasser vorsichtig nachgespült und dann sofort das AgCl mit Pyrogallol zu Ag reducirt, was in folgender Weise geschieht: Ein Raumtheil der oben genannten Lösung wird mit dem 9fachen Raumtheil Wasser verdünnt, und zu einem Kubikcentimeter dieser nun zehnfach verdünnten Lösung etwa ein Centigramm Pyrogallol zugesetzt (es kommt nicht besonders auf das Verhältniss an, auch ist 1 Centigr. Pyrogallol für jeden Versuch vollkommen genügend); der Pyrogallol-Zusatz erfolgt unmittelbar vor der Verwendung der Lösung zu Reduction des AgCl . Nach rasch (höchstens 1—2 Min.) erfolgter Reduction spült man die Entwicklungsflüssigkeit mit wenig Wasser ab; bei längerer Einwirkung von Pyrogallol löst sich leicht etwas Ag von den Sodalithkörnern ab, auch wird etwas Ag aus dem AgNO_3 abgeschieden. Die Ergebnisse an Sodalithkörnern waren recht befriedigend. Auch an Dünnschliffen von Ditroit konnte der Sodalith dauernd sehr gut sichtbar gemacht werden. Zur Verwendung gelangten die Sodalithe von folgenden Fundorten: Ditro, Vesuv, Miask, Grönland.

Man kann auch den Sodalith sichtbar machen, ohne das AgCl zu Metall zu reduciren, wenn man nur den AgCl -Ueberzug stärker werden lässt; nach 15 bis höchstens 30 Minuten langer Einwirkungsdauer der sauren Ag -Lösung ist das durchgehende Licht sehr stark geschwächt, die Sodalithkörner erscheinen gelb bis braun gefärbt, im auffallenden Licht erkennt man den weissen

AgCl-Ueberzug sehr deutlich. Die Reaction kann noch verstärkt werden, wenn man die saure Lösung abgiesst, etwas mit Wasser abspült und nun das Ganze belichtet; der AgCl-Ueberzug nimmt auch im zerstreuten Tageslicht die bekannte Violettfärbung an. Dieses Verfahren empfiehlt sich in den Fällen, wo man bei der Reduction mit Pyrogallol eine etwaige stellenweise Ablösung der Ag-Schicht befürchtet.

2. Die Hauyn - Analysen weisen meist einen geringen Cl-Gehalt auf, was entweder auf eine mechanische Beimengung von Sodalith oder eine wirkliche Mischung beider Mineralsubstanzen zurückzuführen ist.

Hauyn von Niedermendig (mit 0,74 pCt. NaCl analysirt; diese Zeitschrift 1888, p. 626) erweist sich, in oben beschriebener Weise behandelt, als kein mechanisches Gemenge. Nach 10 Minuten langer Einwirkungsdauer der sauren Ag-Lösung erscheint der Hauyn im durchfallenden Licht sehr viel blasser gelb als der Sodalith, und während, nach Zufügung der Entwicklungs-Flüssigkeit, der Sodalith ganz undurchsichtig wird, erscheint der Hauyn meist hell; nur stellenweise ist ein Korn von einem trüben, auch bisweilen dunkel gefärbten Schleier bedeckt, doch ist dieser Schleier sehr viel heller als beim Sodalith. Die dünne AgCl-Schicht auf dem Hauyn löst sich nämlich ausserordentlich leicht ab, weil der Hauyn durch HNO_3 viel stärker angegriffen wird als der Sodalith; hat die saure Ag-Lösung etwa 20 Minuten eingewirkt, so beginnt der Ueberzug von wenig AgCl und viel SiO_2 sich von selbst abzulösen, was durch ein sehr schwaches Schwenken der Flüssigkeit beschleunigt wird. Die in der Flüssigkeit herumschwimmenden oder den Körnern anhaftenden Flocken von AgCl(Ag)-haltiger Kieselsäure trüben zwar die Schärfe der Reaction, aber bei zahlreich angestellten Versuchen mit Gemengen von Sodalith- und Hauynkörnern konnten letztere immer gut von ersteren unterschieden werden.

Es wurde noch versucht, die Schwefelsäure im Hauyn als PbSO_4 niederzuschlagen; wenn auch die Versuche wenig befriedigend ausfielen, so sollen sie doch mitgetheilt werden, weil sie vielleicht in manchen Fällen mit mehr Erfolg angestellt werden können.

Salpetersäure von 15 pCt. (HNO_3) wurde mit $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)$ gesättigt; zu einem Raumtheil dieser Lösung wurden 3 Raumtheile Alkohol von 95 pCt. zugemischt, wobei sich $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)$ zum Theil ausschied; die rasch sich klärende Lösung wurde sofort¹⁾ mit Hauynpulver (Niedermendig) zusammengebracht, und

¹⁾ Auch nachträglich scheidet sich $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)$ in Krystallen aus, man muss daher von Zeit zu Zeit die Lösung erneuern, weil sie sonst zu

das Uhrglas, in dem die Reaction vor sich ging, die ganze Zeit über bedeckt gehalten. Die Verdunstung der alkoholischen Lösung ist durchaus zu vermeiden, weil die rückständige alkoholärmere Flüssigkeit den Hauyn zu stark angreift. Die Hauynkörner werden in Folge des sie bedeckenden PbSO_4 im durchfallenden Licht trübe, im auffallenden sieht man deutlich den weissen Ueberzug, doch verläuft der Vorgang sehr langsam; erst nach 2—3 Stunden waren alle Körner trübe, wenn auch manche schon nach einer halben Stunde kenntlich gemacht waren. Ferner löst sich der PbSO -Ueberzug etwas leicht ab.

Man kann mit dem PbSO_4 -Ueberzug noch folgende weitere Versuche anstellen. Fügt man basisch weinsaures Ammon hinzu, so löst sich PbSO_4 sofort und die trüben Hauyne werden wieder klar; oder: nach sorgfältigem Abspülen der Pb-Lösung mit Wasser, giebt man Na_2S -Lösung hinzu, was den weissen PbSO_4 -Ueberzug in braunes PbS ¹⁾ verwandelt. Doch löst sich PbS etwas leicht vom Hauyn ab.

Als der Versuch an Dünmschliffen des Noseanphonoliths von Olbrück angestellt wurde, waren die grösseren Noseane nach $1\frac{1}{2}$ Stunden fast ganz mit PbSO_4 bedeckt, was schon mit blossen Auge sichtbar war; die kleinen Krystalle zeigten jedoch erst eine theilweise Bedeckung, die vom Rande aus begann²⁾; die Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen chemische Agentien sind somit sehr gross.

Es wurde ferner Ittneritpulver (Kaiserstuhl) mit obiger Lösung behandelt, wobei sich dieselben Uebelstände einstellten wie beim Hauyn: ein Theil der Körner war schon nach einer halben Stunde stark mit PbSO_4 bedeckt, während ein anderer kaum angegriffen war, auch löste sich PbSO_4 zum Theil ab.

Uebrigens wird durch obige alkoholische Lösung auch PbCl_2 gefällt, sodass man sich erst von der Abwesenheit des Chlors überzeugen muss, ehe man auf Schwefelsäure prüft.

Pb-arm wird; nachdem die Pb-arme Lösung abgegossen, giebt man etwas Wasser zu, was die ausgeschiedenen $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)_2$ -Krystalle löst, spült ab und fügt erst dann das frisch hergestellte alkoholische Gemisch zu.

1) Die Reaction mit Na_2S -Lösung darf nur dann angestellt werden, wenn nicht andere Silicate zugegen sind, deren Oberfläche mit einer dünnen Kieselsäure-Gallertschicht bedeckt ist, in welche sich natürlich etwas Pb-Lösung eingesogen hat. Die Reaction ist dann wenig deutlich.

2) Die alkoholische Lösung darf nicht mit dem Canadabalsam des Dünnschliffs in Berührung kommen; man umgiebt den Dünnschliff mit einem etwa $\frac{1}{2}$ cm hohen Rand von Bienenwachs, und giesst die alkoholische Lösung in diese Vertiefung.

3. Es wurde Skapolithpulver (St. Lawrence Cty, mit 3.69 pCt. NaCl; d. Zeitschr., 1887, p. 572) mit einer Lösung behandelt, die 6 pCt. HF, 4 pCt. HNO₃ und 2 pCt. AgNO₃ enthielt¹⁾. Entsprechend dem geringeren Cl-Gehalt muss hier die Einwirkung der Lösung länger dauern als beim Sodalith, ehe der die Körner umgebende AgCl-Schleier deutlich wird. Nach 10 Minuten beginnt die Trübung merklich zu werden, die Körner erscheinen blass gelb im durchfallenden Licht, nach 30—35 Minuten aber schon braun; fügt man, nach vorheriger Abspülung, die frühere Pyrogallol-Lösung hinzu, so werden die Scapolithkörner durch abgelagertes Ag undurchsichtig. Man kann aber auch die Reduction zu Metall unterlassen und die Scapolithkörner an der blossen AgCl-Ablagerung (besonders nach vorheriger Violettfärbung im Tageslicht) recht gut erkennen. Da sich hierbei auch CaF₂ bildet, so musste durch einen besonderen Versuch entschieden werden, ob nicht auch die Ablagerung dieses Stoffes zu einer Verwechslung mit AgCl Anlass geben könne. Das findet nicht statt: Scapolithpulver, mit einer Lösung, die 6 pCt. HF, aber nicht HNO₃ und AgNO₃ enthielt, behandelt, wurde wohl trübe, aber nie zeigten die Körner im durchfallenden Licht den eigenthümlichen gelb-braunen Farbenton, und im auffallenden Licht den weissen Schleier, wie er für AgCl bezeichnend ist. Mit Scapolithen anderer Zusammensetzung sind keine Versuche angestellt worden, bei den basischen, Cl-armen Arten wird die Methode versagen.

4. Silicate, die rasch mit Salzen schwerer Metalle in Wechselwirkung treten, können dadurch kenntlich gemacht werden, dass man deren Metallsubstitutionen mit (NH₄)₂S behandelt: das dunkel gefärbte Schwefelmetall schlägt sich auf der Oberfläche der Silicatkörner nieder²⁾. Da der Chabasit sich ganz besonders rasch mit K-Salzen umsetzt, so war zu erwarten, dass er sich auch mit den ähnlich constituirten Silber- und Thallium-Salzen rasch umsetzen werde, was die Versuche bestätigen. Chabasitpulver einige Minuten in der Kälte mit TiNO₃- oder AgNO₃-Lösung behandelt, lässt eine bedeutende Menge Kalk in Lösung gehen, unter Bildung von Ti- und Ag-Chabasit; letztere Verbindungen werden durch Schwefelammon sofort in Ammoniak-Chabasit und Ag₂S oder Ti₂S zerlegt. Zu mikrochemischen Reactionen erwies sich die Ti-Lösung geeigneter als AgNO₃. Es

¹⁾ Die Uhrgläser waren zum Schutz gegen die Flusssäure mit einer Schicht Canadabalsam überzogen.

²⁾ Es wird weiter unten dargethan, wie man das weisse ZnS und das sehr blasse MnS deutlich sichtbar macht.

wurde Chabasitpulver mit kalt gesättigter, säurefreier TiNO_3 -Lösung (etwa 10 pCt. Salz führend) bei 70°C . im Wasserbade behandelt¹⁾; in den allermeisten Fällen war eine 5—6 Minuten lange Einwirkung ausreichend, in ein paar Fällen eine 10 Min. lange, um gute Ergebnisse zu erhalten²⁾. Es wurde nun durch Decantiren das TiNO_3 ausgewaschen, wobei natürlich heftiges Schütteln zu vermeiden ist, und dann nicht zu starkes Schwefelammon zugegeben; die Chabasitkörner wurden von braunem bis schwarz-braunem Ti_2S bedeckt. Das Schwefelammon darf nicht zu lange mit dem Ti_2S in Berührung bleiben³⁾, sondern muss mit Wasser abgespült werden, weil sich sonst etwas Ti_2S ablöst; letzteres tritt auch nach einiger Zeit in reinem Wasser von selbst ein, weshalb die Beobachtung unter dem Mikroskop sofort vorgenommen werden muss. Die untersuchten Chabasite stammen von folgenden Orten her: Faröer, Leitmeritz, Aussig, Lobositz, Annerode, Monzoni, Gerstfeld, Oberstein, Monastir (Sardinien), Irkutsk und Baikalsee (Sibirien), Nova Scotia (rother sogen. Acadiolith); ferner Gmelinit von Glenarm, Nova Scotia, Faröer; Herschelith von Aci reale; Seebachit von Richmond. In allen diesen Fällen wurden befriedigende Ergebnisse erhalten, nur bei einem Chabasit von Nidda (Hessen) waren auch nach 10 Minuten langer Einwirkung von TiNO_3 einzelne Körner, und bei einem Chabasit von unbekanntem Fundort sogar die meisten unverändert geblieben. Leider reichte der Stoff dieser Chabasite nicht zur Ausführung einer quantitativen Analyse.

Bei Dünnschliffen versagt diese Methode, weil die Färbung durch Ti_2S nicht dunkel genug ist. Mit Ag_2S gefärbte Dünnschliffe sind zwar dunkler, aber die Ag_2S -Theilchen sind recht ungleichmässig auf der Oberfläche vertheilt.

Folgende Silicate bleiben unverändert, auch wenn die Ti -Lösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang bei 100°C . einwirkte: Thomsonit (Kilpatrick, Kaaden), Analcim (Fassa), Leonhardt (Schemnitz; diese Zeitschr., 1885, p. 984), Lencit (Vesuv), Skolecit (Island); mit Schwefelammon übergossen, bleiben die klaren Körner völlig farblos, nur die trüben waren blass braun, was wohl auf stattgefunden

¹⁾ Zu jedem Versuch wurde etwa ein halbes Cc Lösung verbraucht; um das Eintrocknen der Lösung zu verhindern, wurde der Versuch in einem kurzen Probirrohr angestellt, in welches ein zweites Probirrohr hineingeschoben wurde.

²⁾ Zu lange Einwirkung muss vermieden werden, weil dann leichter eine Ablösung vom unveränderten Kern eintritt.

³⁾ Das Schwefelammon muss frei von schwebenden Stoffen (Staub, Korkstücke) sein, weil sonst leichter eine Ablösung des Ti_2S vom Kern eintritt.

dene Verwitterung der Minerale deutet, zum Theil mochte auch die TI-Lösung in die feinen Risse gedrungen sein und liess sich dann schwer auswaschen. Neben diesen Mineralien konnte man den Chabasit gut kenntlich machen.

Die folgenden Minerale, die sich mit KCl-Lösung langsamer als der Chabasit umsetzen, treten auch mit TiNO_3 viel langsamer in Wechselwirkung; da nur wenige Abarten zur Verfügung standen und dieselben nicht immer frei von Beimengungen waren, so wurden eingehendere Versuche aufgegeben, und es sind hier nur die Tastversuche mitgetheilt.

Phillipsit von Aci reale wurde nach 5 Minuten langer Einwirkung von TI-Lösung bei 70° durch Schwefelammon ebenso gut schwarz-braun gefärbt wie der Chabasit.

Die folgenden Minerale wurden alle 15 Min. bei 100°C. mit TI-Lösung behandelt und dann mit $(\text{NH}_4)_2\text{S.}$

Phillipsit von Aqua acetosa bei Rom: die Körner meist dunkel braun, einige heller braun.

Phillipsit von Lauban: meist dunkel braun, einige hell und dunkel braun gesprenkelt, sehr wenige Körner noch unverändert farblos.

Harmotom (Andreasberg): dieselbe Erscheinung wie beim Phillipsit von Lauban.

Stilbit (Berufjord): wenige schwarzbraun, meist ganz farblos oder braun gesprenkelt.

Desmin (Island): mehr braun gefärbte Körner als beim Stilbit, sonst gleich.

Natrolit (Leipa): sehr ungleichmässig gefärbt, braun-schwarze neben farblosen Stellen; zum Theil dürfte die Färbung durch TI-Lösung, welche in die feinen Risse gedrungen, bewirkt sein.

Mit anderen Metallsalzen sind keine Versuche angestellt.

Barytharmotom (Andreasberg) mit kalt gesättigter Lösung von neutralem chromsaurem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde bei 100° behandelt, war oberflächlich mit einem sehr blass gelben Ueberzug von BaCrO_4 bedeckt, der im auffallenden Licht etwas deutlicher hervortrat als im durchfallenden; bisweilen dürfte diese Reaction zur Erkennung von Harmotom verwerthbar sein.

5. Silicate, die rasch mit NH_4Cl -Lösung in Wechselwirkung treten, können dadurch kenntlich gemacht werden, dass das Ammon als roth-braunes Quecksilberoxyjodidamidid mit dem NESSLER'schen Reagenz auf den Körnern niedergeschlagen wird. Bedingungen des Gelingens sind: dass die Menge des NH_3 -Silicats eine sehr geringe ist; bei viel NH_3 haftet der sich äusserst reichlich abscheidende braun-rothe Niederschlag gar nicht mehr an den Körnern; dann muss die NESSLER'sche Lösung eine sehr

empfindliche sein, da der braune Niederschlag in JK löslich ist. Die Lösung wurde folgendermaassen¹⁾ hergestellt: 1,8 grm JK in in 25 cc H₂O gelöst, mit überschüssigem HgJ₂ gekocht, dann 3,5 grm KHO zugegeben, auf 50 cc verdünnt und wieder gekocht; die trübe Lösung klärte sich in einem verschlossenen Cylinder nach mehreren Stunden vollständig. Diese Lösung ist mit HgJ₂ gesättigt und scheidet diesen Körper beim Verdünnen mit Wasser theilweise ab, was jedoch bei den Versuchen nicht weiter schadet.

Es wurde Chabasitpulver (Faroer, Leitmeritz; Acadiolit von Nova Scotia), Herschelit (Aci reale), Seebachit (Richmond) 2 Min. mit kalt gesättigter NH₄Cl-Lösung in der Kälte behandelt²⁾, dann durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen, das feuchte Pulver mit dem NESSLER'schen Reagenz³⁾ übergossen und etwas umgerührt, um Concentrations-Unterschiede rasch aufzuheben; die blass bis dunkel braune Färbung der Chabasitkörner beginnt sofort, und es ist diese Reaction eine befriedigende. Ueber die Einwirkungsdauer der NH₄Cl-Lösung lassen sich keine bestimmten Angaben machen, und es ist die Zeit durch Versuche zu ermitteln. Gmelinitpulver hatte schon durch 2 Min. währende, Chabasitdünnschliffe schon durch einige Secunden dauernde Einwirkung von gesättigter NH₄Cl-Lösung so viel Ammon aufgenommen, dass der braune Niederschlag nicht mehr haftete.

Folgende Minerale zeigten nach 2 Min. langer Einwirkung der NH₄Cl-Lösung keine Veränderung: Thomsonit, Analcim, Leucit, Skolecit, Leonhardit.

Bei Stilbit und Desmin war dagegen die Färbung der Körner eine sehr ungleichmässige.

6. Calcit scheidet aus FeCl₃-Lösung rasch Fe₂O₃ ab, was mit Schwefelammon sichtbar gemacht werden kann (d. Zeitschr., 1887, p. 489); auch Witherit und Aragonit thun das, nur langsamer, auch haftet der FeS-Niederschlag weniger stark und ist nicht gleichmässig auf der Oberfläche vertheilt. Besonders beim Aragonit findet man die grössten Unterschiede im Verhalten gegen obige Reagentien und es ist zu untersuchen, ob fremde Beimen-

¹⁾ Doch ist damit nicht gesagt, dass nicht andere Lösungen noch zweckdienlicher sind.

²⁾ Die Lösung muss vorsichtig geschwenkt werden, damit die Chabasitkörner immer mit dem genügenden NH₄Cl-Ueberschuss in Berührung sind.

³⁾ Das NESSLER'sche Reagens muss sofort nach dem Auswaschen, was einige Minuten dauert, zugegeben werden; wird das Reagens etwa nach 20 Min zugegeben, so erscheint die Braunfärbung sehr blass; offenbar wird das Ammonsilicat durch Wasser allmählich etwas zerlegt.

gungen (SrCO_3), oder ungleiche Härte des Krystals dies bewirken¹⁾.

Ein stark abweichendes Verhalten zeigt Eisensulfat-Lösung. Mit Witherit zusammengebracht, findet anfangs eine sehr schwache CO_2 -Entwicklung statt, die bald fast ganz aufhört, und wenn man nach 5—10 Minuten währender Einwirkung mit Schwefelammon behandelt, so erscheint die Oberfläche durch Spuren FeS sehr blass grün gefärbt, während Calcit und Aragonit dunkel bis schwarz-grün gefärbt sind. Offenbar scheidet sich im ersten Augenblick auf der Oberfläche des Witherit eine sehr dünne BaSO_4 -Schicht ab, welche die weitere Einwirkung der Fe -Lösung hindert. Zur Verwendung gelangte Eisenoxydammoniakalaun-Lösung (1 Theil des krystallisirten Salzes in 15 Theilen H_2O). Bei den grossen Unterschieden in der Angreifbarkeit lassen sich nähere Angaben über die Einwirkungsdauer nicht machen; bei Pulvern genügt meist eine Minute, bei Dünnschliffen meist 10 Minuten. Man lässt letztere am besten in der Lösung liegen und zieht die Platte etwa nach jeder Minute für einen Augenblick heraus, damit die oberflächlich anhaftenden CO_2 -Bläschen sich loslösen. Leider haftet das FeS an den Körnern wenig, und bei Dünnschliffen erscheint die Oberfläche nicht gleichmässig schwarz oder dunkel grün, sondern gesprenkelt, auch weisse Stellen finden sich selbst nach 10 Minuten langer Einwirkung. Kleine Einlagerungen von Witherit im Aragonit können somit nicht mehr erkannt werden.

Alstonit und Barytocalcit scheiden aus der Eisenalaun-Lösung sehr wenig mehr Fe_2O_3 ab als Witherit; nach Behandlung mit Schwefelammon erscheint die Oberfläche blass grün gefärbt. Aus einem Alstonit (Alston), der zusammen mit Calcit auftritt, wurden Dünnschliffe hergestellt, und es treten nach Behandlung mit Eisenalaun und Schwefelammon die Grenzen beider Minerale gegen einander recht scharf hervor.

Strontianit scheidet aus Eisenalaun-Losung²⁾ sehr wenig mehr Fe_2O_3 ab als Witherit, und nach Behandlung mit Schwefelammon erscheint die Oberfläche sehr blass grün gefärbt. Dünnschliffe, aus einem mit Calcit verwachsenen Strontianit hergestellt, und dann wie früher behandelt, liessen die Grenzen beider Minerale gegen einander recht scharf erkennen.

Mit den Sulfaten von Al, Cr, Ur bei Gegenwart eines Farb-

¹⁾ Auch die Oberflächen-Beschaffenheit macht sich sehr geltend.

²⁾ Auch auf FeCl_3 -Lösung wirkt Strontianit sehr viel langsamer als Aragonit.

stoffs sind keine Versuche angestellt worden; vielleicht führen sie zu befriedigenderen Ergebnissen als Eisenalaun.

7. Da BaCrO_4 in Essigsäure sehr wenig löslich, CaCrO_4 und SrCrO_4 aber leicht löslich sind, wurde noch folgendes Unterscheidungs-Verfahren geprüft. Es wurde eine Lösung hergestellt, die auf 130 Theile Wasser 12 Theile $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 3 Theile Eisessig enthielt. Witheritpulver 10 Min. mit dieser Lösung behandelt, erscheint sehr blass, aber deutlich gelb gefärbt, besonders im auffallenden Licht, während Strontianit und Calcit natürlich farblos bleiben. Eine längere Einwirkung verstärkt die gelbe Färbung des Witherit nur unbedeutend, auch ist eine solche durch gleichzeitige Gegenwart von SrCO_3 und CaCO_3 ausgeschlossen, weil letztere stark durch die Essigsäure gelöst werden. Barytocalcit und Alstonit verhalten sich beide gleich und werden nach 10 Min. dauernder Einwirkung durch einen stark citrongelben Ueberzug von BaCrO_4 getrübt, und sind sehr deutlich von Witherit zu unterscheiden; in einzelnen Fällen musste die Einwirkungsdauer auf 20 Min. ausgedehnt werden, um alle Körner gleichmässig stark zu färben.

Dieselben Versuche wurden an Dünnschliffen¹⁾ wiederholt.

Die Färbung ist bei Witherit äusserst schwach gelb, und im durchfallenden Licht meist nicht wahrnehmbar, dagegen bei Alstonit und Barytocalcit stark citrongelb und sehr deutlich. Bei den Proben, die gleichzeitig Alstonit und Calcit enthielten, waren die Grenzen beider Minerale gegen einander sehr scharf zu erkennen; diese Methode ergänzt also die im vorigen Abschnitt beschriebene.

8. Manche Arten von Cerussit (z. B. wasserhelle von Nertschinsk) werden durch Schwefelammon in der Kälte sehr wenig verändert, ja selbst beim Kochen geht die Umwandlung in PbS sehr langsam vor sich. Wird dagegen Na_2S -Lösung angewandt, so überziehen sich die Cerussitkörner in wenigen Minuten mit schwarzem PbS , was durch Erwärmen noch beschleunigt wird. Da in manchen Fällen die Gegenwart anderer Minerale die Anwendung von Schwefelnatrium ausschliesst, so ist es wünschenswerth, den Cerussit in anderer Weise kenntlich zu machen.

Cerussitpulver, mit der im vorigen Abschnitt erwähnten chromsauren Lösung 10 Min. behandelt, war durch oberflächlich

¹⁾ Man zieht den Dünnschliff von Zeit zu Zeit aus der Lösung für einen Augenblick heraus, damit die CO_2 -Bläschen sich loslösen; wenn man mit Mineralpulver arbeitet, so genügt eine schwache Erschütterung des Uhrglases, um denselben Zweck zu erreichen.

abgelagertes PbCrO_4 sehr blass, aber deutlich gelb gefärbt; längere Einwirkung oder Erwärmen verstärkt die Gelbfärbung¹⁾.

In befriedigender Weise lassen sich die Cerussitkörner auch durch oberflächlich abgelagertes gelbes PbJ_2 kenntlich machen, was durch Behandlung mit folgender Lösung geschieht. Salpetersäure von 20 pCt HNO_3 wurde etwas weniger als die der Säure äquivalente Menge JK-Pulver zugefügt und dann tüchtig geschüttelt; ein Theil des gebildeten KNO_3 scheidet sich sofort aus, da dieses Salz in freien Säuren weniger löslich ist als in reinem Wasser. Man lässt absitzen und vermischt einen Raumtheil der klaren Lösung mit 9 Raumtheilen Alkohol von 95 pCt., und schüttelt, wobei sich das meiste KNO_3 abscheidet. Die klare Lösung²⁾ wandelt Cerussitpulver in wenigen Augenblicken oberflächlich in PbJ_2 um; ist die Färbung genügend, so spült man mit Alkohol ab.

Ist die Anwendung einer sauren Lösung ausgeschlossen, so empfiehlt sich folgendes Verfahren, bei welchem die Cerussitkörner durch oberflächlich abgelagertes Bleisuperoxyd kenntlich gemacht werden. Als Oxydationsmittel diene eine alkalische Br-Lösung, die durch Auflösen von 2 grm KHO in 12 cc Br-Wasser (bei Zimmertemperatur mit Br gesättigt) erhalten wurde³⁾. Die Wirkung der Lauge auf Cerussit beginnt sofort sichtbar zu werden, nach 10 Min. sind die Körner orange bis braun gefärbt und sehr deutlich gekennzeichnet; bei stärkerem Erwärmen werden sie schwarz-braun, doch ist es nicht rathsam, die Färbung weiter zu trüben, als zum deutlichen Erkennen erforderlich ist, weil sich der PbO_2 -Ueberzug um so leichter ablöst, je dicker er ist. Na_2S -Lösung wandelt den PbO_2 -Ueberzug in PbS um.

Anglesitpulver (Pensylvanien) wird durch Einwirkung obiger Br-Lauge in der Kälte oberflächlich rasch zu PbO_2 oxydirt; Gelbbleierz (Bleiberg) mit der Lösung gekocht, färbt sich schwarz-braun, und wahrscheinlich wird dieses Verfahren bei allen natürlichen Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Bleies anwendbar sein.

¹⁾ Da $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CrO}_3$ in Essigsäure wenig löslich ist, so wird man dieses Verfahren vielleicht auch bei manchen Bi-Mineralien anwenden können.

²⁾ Eine Verdunstung des Alkohols während der Einwirkung ist zu verhindern, auch darf beim Zusatz der alkoholischen Lösung das Cerussitpulver nicht mit Wasser befeuchtet sein, sondern trocken oder mit Alkohol befeuchtet.

³⁾ Da die Lösung sehr veränderlich ist, so stellt man dieselbe kurz vor der Anwendung her, auch werden in manchen Fällen andere Verhältnisse von Br und Alkali besser sein.

Vielleicht auch bei manchen Schwefelverbindungen des Bleies, wenigstens führten Versuche an Bleiglanz zu ganz erträglichen Ergebnissen. Bleiglanz in der Kälte mit Br-Lauge behandelt, verliert rasch den Glanz und nach 15 Min ist die Oberfläche mit einem hell gelben bis bräunlichen Ueberzug¹⁾ bedeckt, der nach 30 Min. meist hell braun gefärbt ist, doch finden sich immer noch Stücke mit einem sehr dünnen Ueberzug, durch welchen der schwarze Untergrund hindurch schimmert. Die Flächen, auf welchen die Körner ruhen, werden begreiflich sehr viel langsamer umgewandelt, und bei dem hohen Eigengewicht der Körner werden diese durch schwaches Schwenken der Lösung nicht immer umgewendet. Die Br-Lauge erneuert man von 5 zu 5 Minuten.

Zweckmässiger ist es, in folgender Weise zu verfahren. Man lässt die Br-Lauge etwa 10 Min. einwirken, spült dann mit Wasser ab, verdrängt das Wasser mit Alkohol und fügt die vorige alkoholische JH-Lösung hinzu, wodurch das oberflächlich abgelagerte PbO_2 sofort zu PbJ_2 umgewandelt wird. Alle Bleiglanzkörner sind oberflächlich gelb gefärbt, wenn auch in verschiedenem Grade, und bei manchen schimmert noch der schwarze Untergrund hindurch, doch sind auch diese deutlich gekennzeichnet.

Es ist nicht rathsam, den PbO_2 -Ueberzug stärker werden zu lassen und ihn dann in PbJ_2 überzuführen, weil dann leichter eine Ablösung des Ueberzuges eintritt, auch erscheinen die scharfen Kanten und Ecken dann stark abgerundet.

9. Zinkspath kann dadurch sehr deutlich kenntlich gemacht werden, dass man denselben zuerst oberflächlich in weisses, wenig deutlich wahrnehmbares ZnS verwandelt, was durch Behandeln mit einer Na_2S -Lösung (7 Theile Na_2S 9 H_2O in 10 Theilen Wasser gelöst), am besten unter schwachem Erwärmen, ausgeführt wird. Die Umwandlung geht rasch vor sich: eine halbe bis drei Minuten genügen; man spült die Na_2S -Lösung ab und fügt AgNO_3 -Lösung hinzu, wonach ZnS sofort durch dunkel braunes oder schwarzes Ag_2S ersetzt wird. Nach diesem Verfahren sind schon früher (d. Zeitschr., 1876, p. 573) Kieselzinkerz und Zinkblende gekennzeichnet worden.

10. Nach genau demselben Verfahren kann Manganspath (Nagyag, Diez, Freiberg) gekennzeichnet werden, nur muss man mit Na_2S -Lösung etwas länger (2—3 Min.) und viel stärker erwärmen, namentlich die eisenreichen Varietäten; die Trübung der Körner durch MnS -Ablagerung ist meist schon mit blossem Auge wahrnehmbar, und bei starkem Fe-Gehalt ist die Färbung durch

¹⁾ Vielleicht ist derselbe nicht reines PbO_2 , sondern ein Gemenge von diesem und den zahlreichen Oxybromiden.

FeS-Bildung recht dunkel. Fügt man AgNO_3 -Lösung hinzu, so wird der MnS-Ueberzug durch Ag_2S ersetzt, die Manganspathkörner erscheinen braun bis schwarz gefärbt. — Oder man verwandelt Manganspath oberflächlich in braunes Manganhyperoxydhydrat; erwärmt man die Körner mit der früher erwähnten alkalischen Br-Lösung bis fast zum Kochen, so werden sie alle blass braun gefärbt, sie sind deutlich zu erkennen, doch erfolgt die Einwirkung langsam. — Am besten ist folgendes Verfahren: man wandelt, wie oben angegeben, Manganspath in MnS um, spült die Na_2S -Lösung ab, und erwärmt stark mit der alkalischen Br-Lösung; der MnS-Ueberzug wandelt sich rasch in kastanienbraunes MnO_2 um.

Ist die Anwendung von Na_2S anderweitig ausgeschlossen, so erwärmt man das Manganspathpulver mit einer Kalilösung (2 gr KHO in 12 cc H_2O) bis fast zum Kochen, wobei CO_2 dem Spath entzogen wird, spült die Lösung ab und erhitzt nun mit der alkalischen Br-Lösung: es bildet sich ein stark brauner bis schwarzer Ueberzug von MnO_2 ; doch ist dieses Verfahren weniger empfehlenswerth, weil der starke Ueberzug sich leicht ablöst.

Wird nun der braun gefärbte Manganspath mit Schwefelammon behandelt, so tritt ziemlich rasch eine Umwandlung des MnO_2 zu MnS ein, die dunkle Färbung verschwindet (Unterschied von PbO_2), und wenn gleichzeitig mit dem MnO_2 auch Fe_2O_3 gebildet war, so wird dieses als grünes FeS sichtbar.

11. Wird Eisenspath mit Na_2S -Lösung in der Wärme behandelt, so haftet das sich bildende FeS fast gar nicht; erwärmt man mit Schwefelammon, so bildet sich eine blass grüne, haftende FeS-Schicht, die sich zwar mit AgNO_3 sofort zu Ag_2S umsetzt, aber letztere Verbindung haftet nicht an der Unterlage.

Es wurde nun folgendes Verfahren eingeschlagen: zuerst Eisenspath oberflächlich in Oxyd ungewandelt, und dieses dann mit Schwefelammon in FeS. Erwärmt man Eisenspathpulver mit der alkalischen Br-Lösung bis fast zum Kochen (2—3 Min. lang), so erscheinen alle Körner blass braun und dann, mit Schwefelammon versetzt, ziemlich dunkel grün gefärbt; die Reactionen sind recht deutlich.

Oder man erhitzt das Eisenspathpulver mit Kalilauge (2 gr KHO in 12 cc H_2O) 2—3 Min. lang bis fast zum Kochen; alle Körner erscheinen hell braun, nach Zusatz von Schwefelammon: schwarz; oder man erhitzt erst mit obiger Kalilauge 2—3 Min. lang, spült ab und erwärmt schwach mit der alkalischen Br-Lösung: alle Körner sind mit schwarz-braunem Fe_2O_3 überzogen, was durch Schwefelammon in schwarzes FeS übergeführt wird.

Die Versuche wurden an durchsichtigen Krystallen von Neu-

dorf (Anhalt) angestellt, und es enthielt das FeCO_3 etwas MnCO_3 beigemischt. Es wird nun die weitere Aufgabe sein, zu ermitteln, wie sich Minerale, die gleichzeitig verschiedene Carbonate der alkalischen Erden und schweren Metalle führen, gegen obige Reagentien (vom Absatz 6 an) verhalten; einige Tastversuche belehren, dass sich bisweilen abweichendes Verhalten einstellt, während in anderen Fällen die beschriebenen Wege zum Ziele führen. So erleidet der ziemlich eisenreiche Dolomit von Traversella durch obige Kali- und alkalische Br-Lösung keine Veränderung, während der Eisenzinkspath von Altenberg, mit Na_2S -Lösung fast bis zum Kochen erhitzt, sich durch ausgeschiedenes FeS blass grün färbt; dann mit Br-Lauge gekocht, wandelt sich das FeS in blass braunes Fe_2O_3 um.

Es wurden noch folgende Tastversuche über das Verhalten der Schwefelverbindungen des Eisens gegen kalte alkalische Br-Lösung angestellt. Magnetkies (Bodenmais, Orijärwi in Finland) bedeckt sich rasch mit Fe_2O_3 , was jedoch nicht haftet, auch werden die einzelnen Körner sehr ungleichmässig geschwind angegriffen, besonders langsam die natürlichen Oberflächen. Pyrit färbt sich nach einigen Minuten bronze-gelb bis kupfer-roth und nur sehr allmählich tritt eine Oxydation zu Fe_2O_3 ein. Markasit wird rascher als Pyrit, aber sehr viel langsamer als Magnetkies angegriffen. Vielleicht lässt sich dieses verschiedene Verhalten in manchen Fällen zur Unterscheidung des Magnetkieses von den beiden anderen Kiesen verwerthen.

12. Pyromorphit (Braubach, Ems, Durham, Pennsylvanien) und Mimetesit (Erzgebirge, Cumberland) lassen sich dadurch kenntlich machen, dass man das Chlor als AgCl auf der Oberfläche niederschlägt und dann das AgCl zu Metall reducirt. Das Verfahren ist genau dasselbe, wie im Abschnitt 1 beschrieben wurde. Uebrigens genügt es schon, den AgCl -Ueberzug (durch 20 — 40 Min. dauernde Einwirkung der sauren Silberlösung) dicker werden zu lassen, um die Mineralkörner kenntlich zu machen, besonders wenn man durch Belichtung eine Violettfärbung des AgCl bewirkt.

Zum Nachweis des Bleies in beiden Mineralen dienen folgende Methoden: Schwefelammon¹⁾ wirkt sehr langsam ein, während Na_2S -Lösung (7 Theile Na_2S , 9 H_2O in 10 Theilen H_2O)

¹⁾ Bevor die beiden Methoden aufgefunden waren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Das Pulver wurde in der Kälte mit einer wässerigen Schwefelsäurelösung (5 pCt. H_2SO_4) 15 Min. behandelt, wobei sich die Körner mit einem dünnen Ueberzug von PbSO_4 bedeckten; dann abgespült und mit Schwefelammon übergossen. Das PbSO_4 wandelt sich in braunes PbS um.

in wenigen Minuten eine Schwarzfärbung bewirkt; die früher verwendete alkalische Br-Lösung wirkt in der Kälte auf Pyromorphit sehr langsam ein, auf Mimetesit etwas rascher; beim Erhitzen der Lösung werden beide Minerale oberflächlich rasch in schwarzbraunes PbO_2 verwandelt.

Chlorapatit (Sinarum und künstlich dargestellte Krystalle, erhalten durch Auflösen von Calciumtriphosphat in geschmolzenem $CaCl_2$ oder $NaCl$) lässt sich genau nach demselben Verfahren wie Pyromorphit und Mimetesit durch Behandeln mit der sauren Ag-Lösung kenntlich machen, doch wird Apatit durch die 4 procentige HNO_3 -Säure stärker gelöst, als die beiden anderen Minerale, man darf die Einwirkung nicht zu lange ausdehnen. Es ist durch Versuche festzustellen, bis zu welcher Grenze der Chlorgehalt herabgehen darf, um noch in obiger Weise nachweisbar zu sein.

Nachtrag.

Nachdem obige Arbeit dem Druck übergeben war, fielen mir folgende mikrochemische Reactionen ein, durch welche einige früher mitgetheilte vervollkommen werden.

Witherit wird durch Behandlung mit der früher erwähnten Chromsäurelösung oberflächlich in gelbes $BaCrO_4$ verwandelt, doch ist die Gelbfärbung eine sehr blasse und bei Dünnschliffen, im durchfallenden Licht, meist nicht wahrnehmbar. Dieser hell gelbe $BaCrO_4$ -Ueberzug wird nun in rothes Ag_2CrO_4 verwandelt, dessen Farbe so gesättigt ist, dass auch Dünnschliffe von Witherit sehr deutlich gekennzeichnet sind; auch braucht die Chromsäure-Lösung jetzt nur 5 Minuten lang einzuwirken (früher waren 10 Minuten angegeben), was den weiteren Vortheil hat, dass beigemengte Carbonate von Strontium und Calcium nicht so stark gelöst werden. Nachdem die Chromsäure-Lösung vollkommen abgespült ist, übergiesst man die noch feuchten Körner oder den Dünnschliff mit neutraler $AgNO_3$ -Lösung: die Umsetzung erfolgt in einigen Minuten. Ein Trockenwerden der mit $BaCrO_4$ überzogenen Körner oder Schliffe ist zu vermeiden, weil dann die Umsetzung mit $AgNO_3$ langsamer erfolgt.

Wirkt eine concentrirte Lösung von neutralem Kalichromat (K_2CrO_4) in der Kälte¹⁾ 10 Minuten lang auf Witheritpulver ein, so bedecken sich die Körner mit einem sehr blass gelben, wenig deutlichen Ueberzug von $BaCrO_4$; nach Zusatz von $AgNO_3$ -Lö-

¹⁾ Da das sich bildende K_2CO_3 eine theilweise Rückbildung von $BaCrO_4$ bewirkt, so ist das Gemenge von Lösung und Pulver von Zeit zu Zeit umzurühren, um eine zu starke örtliche Anhäufung von K_2CO_3 zu verhindern. Man kann übrigens die Lösung auch bei Siedehitze etwa 2 Min. lang einwirken lassen, und erhält ebenfalls gute Ergebnisse.

sung färben sich jedoch die Körner lebhaft roth. Witherit kann also sehr gut so gekennzeichnet werden, vorausgesetzt, dass die Gegenwart anderer Minerale die Anwendung von neutralem Kalichromat nicht ausschliesst.

Auch der BaCrO_4 -Ueberzug beim Harmotom (Absatz 4) kann durch Behandeln mit AgNO_3 in Ag_2CrO_4 übergeführt werden, und wenn auch die Färbung der einzelnen Körner eine sehr ungleichmässige ist, so wird sie doch in manchen Fällen eine Unterscheidung des Barytharmotoms von anderen Mineralen ermöglichen.

Cerussitpulver, mit der sauren Chromsäure-Lösung behandelt, wird oberflächlich in PbCrO_4 umgewandelt; viel zweckmässiger ist es jedoch, statt des blass gelben neutralen Bleichromats, das gelb - rothe, basische Salz $2\text{PbO}, \text{CrO}_3$ (sogen. Chromroth) herzustellen: die Reaction ist sehr viel empfindlicher, zudem verläuft sie nur in alkalischer Lösung, nicht in saurer, was unter Umständen ja ebenfalls erwünscht sein kann. Die einwirkende Lösung enthält auf 8 Theile H_2O 2 Theile K_2CrO_4 und 0,07 Theile Kalihydrat (KHO). Cerussitpulver färbt sich in dieser Lösung nach einigen Minuten in der Kälte oberflächlich roth, bei sehr schwachem Erwärmen schon nach einigen Augenblicken. Bleivitriol (Pensylvanien) und Chlorblei (Vesuv) färben sich in der Kälte ebenfalls rasch, Molybdänbleierz (Schwarzenbach) wird erst beim starken Erwärmen der Lösung und langsam umgewandelt, Pyromorphit und Mimetesit bleiben unverändert. Beimengungen von Bleivitriol und Cerussit im Pyromorphit können also so sichtbar gemacht werden, z. B. in den Pseudomorphosen von Pyromorphit nach Cerussit (BLUM, Pseudom., 1879, p. 96).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [42](#)

Autor(en)/Author(s): Lemberg J.

Artikel/Article: [Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale. 737-752](#)