

(A) Die Dichte von Mineralen

Die **Dichte** stellt eine wichtige physikalische Konstante zur Charakterisierung und Erkennung von Mineralen dar. Die Dichte wird durch die **Masse pro Volumen** definiert, d.h. $D = m / V$. Die Einheit der Dichte wird üblicherweise in Gramm pro Kubikzentimeter (g/cm^3) angegeben. Im Mineralreich treten Dichten zwischen 0.92 (Eis) und $21.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Platin) auf. Die Dichte spiegelt die Atommassen und die Packungsdichte in der Kristallstruktur wider. In einem isochemischen System gilt sie nur für eine Phase (z.B. $D_{\text{Quarz}} \neq D_{\text{Coesit}} \neq D_{\text{Stishovit}} \dots$). Sie wird von Mischkristallbildung aber auch von Verunreinigungen wesentlich beeinflusst.

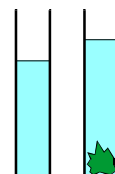
Zur Dichtebestimmung von Mineralen gibt es verschiedene Vorgangsweisen, die zwar alle durch Wägung die Masse bestimmen, jedoch auf unterschiedlichem Wege das Volumen ermitteln. Die einzelnen Verfahren sind in Abhängigkeit von der Probenbeschaffenheit verschieden gut einzusetzen. Aufgrund der oben beschriebenen Dichtevariationen und der limitierten Meßgenauigkeit ist die Angabe der Dichte auf zwei Dezimalstellen ausreichend.

(1) Bei Vorhandensein von nicht allzu kleinen, gut ausgebildeten Kristallen, welche eine vermeßbare Form aufweisen (Würfel, Oktaeder, Prismen, etc.), kann das Volumen nach **Abmessung** einiger Kantenlängen berechnet werden (z.B. $V = a \cdot b \cdot c$ für einen Quader).

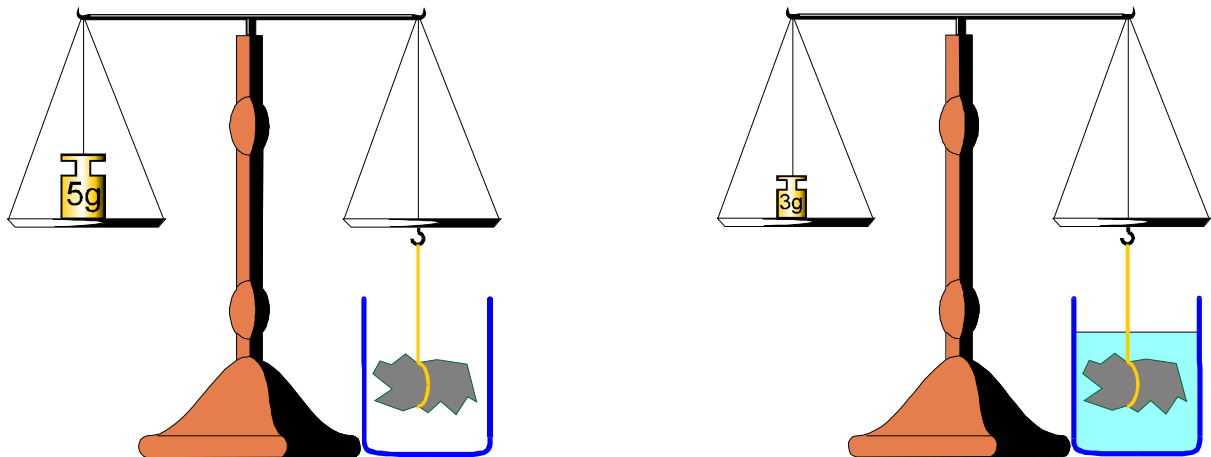
- Aufgabe:**
- (a) Bestimme die Masse (g) eines ausgelegten Kristalls durch Wägung.
 - (b) Berechne das Volumen (cm^3) des Kristalls nach Längenmessungen der benötigten Dimensionen mit einem Lineal.
 - (c) Berechne die Dichte des Kristalls.

(2) Bei unregelmäßig geformten Stücken kann das Volumen der Probe mit einem flüssigkeitsgefüllten **Meßzylinder** direkt gemessen werden. Der Meßzylinder wird mit Wasser gefüllt und das Volumen (V_0 in $\text{cm}^3 = \text{ml}$) wird an der Skala abgelesen. Die Probe wird an einem feinen Draht befestigt, im Meßzylinder untergetaucht, und das Volumen ($V_0 + V_M$) wird abgelesen. Aus der Differenz der zwei Messungen ergibt sich das Probenvolumen V_M .

- Aufgabe:**
- (a) Bestimme die Masse einer Mineralprobe durch Wägung.
 - (b) Miß das Volumen der Mineralprobe im Meßkolben.
 - (c) Berechne die Dichte des Minerals.



- (3) Ein genaues Instrument zur Dichtebestimmung von Mineralproben ist die **hydrostatische Waage**. Diese Methode nutzt den Auftrieb als Mittel zur Volumensbestimmung. Ein Körper erfährt in einem Medium (z.B. Wasser) mit der Dichte D_W einen **Auftrieb** (d.h. Gewichtsverlust), der dem Gewicht des verdrängten Mediums entspricht. Bei Verwendung von Wasser entspricht wegen $D_W \sim 1.00 \text{ g/cm}^3$ der Auftrieb (in g) dem Volumen (in cm^3).

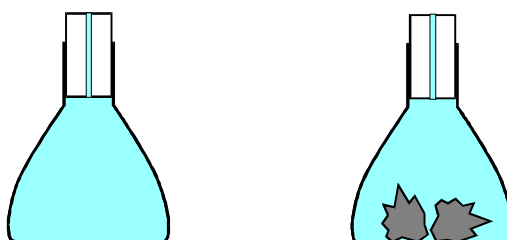


- Aufgabe:**
- Bestimme das Gewicht eines Minerals in Luft (G_L)
 - Bestimme das Gewicht dieses Minerals in Wasser (G_W)
 - Berechne die Dichte nach: $D = G_L / (G_L - G_W)$

- (4) Für kleine Kristalle und homogene Mineralkörner ist die Dichtebestimmung mit dem **Pyknometer** am besten geeignet. Hierbei wird das Volumen der Probe über den Umweg einer Wägung der **Wasserverdrängung** bestimmt. Die Methode erfordert genaues Wägen!

- Aufgabe:**
- Bestimme die Masse der ausgelegten Mineralprobe (m_M).
 - Wäge das mit Wasser gefüllte Pyknometer (m_W).
 - Wäge das mit Probe und Wasser gefüllte Pyknometer (m_{WM}).
 - Berechne die Dichte nach: $D = m_M / (m_M + m_W - m_{WM})$
 - Erkläre, warum der Nenner dem Probenvolumen entspricht.
 - Wie verfährt man mit wasserlöslichen Proben bei Methode 2, 3 und 4?

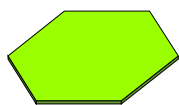
Hinweis: Das **Gewicht** ist die mit der **Beschleunigung** multiplizierte **Masse**. $G = m \cdot g$
 Ein Körper hat, auf Erde und Mond gemessen, dieselbe Masse aber unterschiedliche Gewichte.



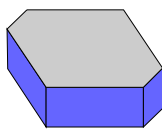
Morphologische Eigenschaften

Bei gut entwickelten Kristallen eines Minerals kann die äußere Form, d.h. die **Morphologie**, welche durch Eigenschaften wie **Symmetrie**, **Formenausbildung**, **Tracht** und **Habitus** charakterisiert ist, zur Bestimmung herangezogen werden. Charakteristische **Zwillingsbildungen** können ebenfalls zur Identifizierung verwendet werden. Es ist allerdings zu beachten, daß natürlich gewachsene Kristalle häufig verzerrt sind. Da kleine Kristalle oft besonders gut und wenig verzerrt ausgebildet sind, ist die Verwendung von Lupe oder Stereomikroskop sinnvoll.

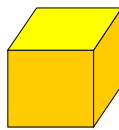
Vielfach liefert bereits die Ausbildung von Kristallen Hinweise auf ein Kristallsystem. **Isometrisch** ausgebildete Kristalle (z.B. Würfel, Oktaeder, Dodekaeder) weisen auf das **kubische** Kristallsystem hin. **Säulige** bzw. **stengelige** Ausbildung kann bei entsprechendem Querschnitt (Quadrat, Dreieck, Sechseck) Hinweise auf ein wirteliges Kristallsystem (**tetragonal**, **trigonal**, **hexagonal**) geben. **Blättrige** Ausbildung liefert häufig Hinweise auf eine Schichtstruktur (z.B. Graphit, Molybdänglanz, Glimmer) während extrem gestreckte Kristalle (**strahlig**, **spießig**, **nadelig**, **faserig**) auf kettenartigen Aufbau (z.B. Pyroxene, Amphibole, Antimonit) schließen lassen. Beachte den Unterschied zwischen der Morphologie gewachsener Kristalle und jener von Kristallspaltstücken (siehe auch "Spaltbarkeit")!



blättrig



tafelig



isometrisch
(körnig)



säulig
stengelig



strahlig
spießig
faserig

Die **Tracht** bezeichnet die Summe aller Formen am Kristall, wobei durch den **Habitus** auch noch Unterschiede in ein und derselben Tracht ausgedrückt werden können. Da diese Begriffe mineralspezifisch sind (z.B. Tessiner Habitus bei Bergkristall), werden sie bei den jeweiligen Mineralen erwähnt. Auch typische Zwillingsbildungen werden dort genannt.

- Aufgabe:**
- Weise den ausgelegten Mineralen eine Art der Ausbildung zu (siehe Bild).
 - Versuche, Argumente für eine bestimmte Symmetrie zu finden.

(B) Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Minerale umfassen **Härte**, **Spaltbarkeit** und **Bruch**, sowie in einigen Fällen erkennbare **elastische** und **plastische Deformierbarkeit**. Diese Eigenschaften haben auch eine starke Auswirkung auf die mechanische Aufbereitung.

(1) Üblicherweise wird die **Ritzhärte** von Mineralen **nach Mohs** angegeben und zur Mineralidentifikation benutzt. Sie drückt aus, wie hart ein Mineral im Vergleich zu den 10 ausgewählten Mineralen dieser Härteskala ist. Eine grobe HärteEinstufung kann mit einfachen Mitteln erfolgen: Bis Härte 2 läßt sich die Probe mit dem Fingernagel ritzen, zwischen 2 und 6 mit einem Taschenmesser, und über 6 ritzen die Minerale Glas. Die genaue Bestimmung erfolgt im direkten Härtevergleich (durch Ritzen) zwischen der Probe und den Mineralen der Härteskala. Ritzt eine scharfe Kante der Probe eine glatte Fläche des Vergleichsminerals so ist erstere härter als letztere.

1	Talk
2	Steinsalz
3	Kalkspat
4	Flußspat
5	Apatit
6	Feldspat
7	Quarz
8	Topas
9	Korund
10	Diamant

Durch umgekehrten Test (ritzt Vergleichsmineral

die Probe?) und Verwendung verschiedener Vergleichsminerale läßt sich die Härte auf $\pm 1/2$ Härtestufe recht gut einengen. Feinkörnige Proben sind zur Bestimmung ungeeignet!

- Aufgabe:**
- Überprüfe die Härte der Minerale in der Mohs'schen Härteskala.
 - Bestimme die Ritzhärte der ausgelegten Mineralproben.
 - Welches der Minerale zeigt eine starke Härte-Anisotropie, d.h. unterschiedliche Härte in unterschiedlichen Ritz-Richtungen?
 - Bestimme auch, um welches Mineral es sich handeln könnte, wenn die Härte einen sehr auffälligen (sehr hohen /niedrigen) Wert erreicht.

(2) Die **Spaltbarkeit** und der **Bruch** hängen eng mit dem strukturellen Aufbau der Minerale zusammen. Erfolgt bei mechanischer Beanspruchung (z.B. Schlag mit dem Hammer) ein Zerschneiden nach ebenen, rational (meist niedrig) indizierbaren Flächen, so spricht man von **Spaltbarkeit**. Je nach Ausprägung wird von **vorzüglicher** (sehr guter) bis zu **schlechter** Spaltbarkeit klassifiziert. Der **Bruch** beschreibt die Art des Auseinanderbrechens abseits der Spaltrichtungen (falls vorhanden). Er wird mit Eigenschaften wie **muschel**ig, **uneben**

oder **hakig** bezeichnet. Achtung: Spaltbarkeit und Bruch schließen einander nicht aus und können gleichzeitig an einem Mineral beschrieben werden!

Aufgabe: Bestimme die Spaltbarkeit (Ausbildung, und wenn möglich auch Richtungen) und den Bruch der ausgelegten Mineralproben (eventuell auch unter Verwendung des Stereomikroskopes).

- (3) **Elastische Deformierbarkeit** (d.h. Verformung bleibt nicht erhalten) findet sich bei einigen Schichtsilikaten, z.B. Glimmer (Muskovit, Biotit), Serpentin (Chrysotil-Asbest). **Plastische Deformierbarkeit** (d.h. Verformung bleibt erhalten) beobachtet man bei vielen Metallen (Au, Ag, Cu, etc.), in Form von Druckzwillingen bei Calcit, als verbogene Kristalle von Antimonit, Gips und Steinsalz, sowie bei Chlorit.

Aufgabe: Untersuche bzw. beobachte, ob eine sichtbare Deformierbarkeit (elastisch, plastisch) an den ausgelegten Mineralproben besteht.

- (4) Die **mechanische Aufbereitung**, welche den chemischen Bestimmungsverfahren vorausgehen muß, wird von den oben angeführten mechanischen Eigenschaften wesentlich beeinflusst. Der Aufbereitungsprozeß im Praktikum beginnt mit der Grobzerkleinerung, d.h. Abschlagen eines kleinen Mineralstückes, Zerkleinern mit dem **Mörser**, und endet mit dem Feinmahlen mit dem **Pistill** in der Keramik-**Reibschale**. Das erhaltene Mineralpulver muß "Puder-Qualität" aufweisen, d.h. es darf auf der Haut, bzw. zwischen den Fingernägeln nicht mehr kratzen! Der Sinn des Verfahrens liegt darin, eine große reaktive Oberfläche für chemische Reaktionen zu schaffen.

Aufgabe: Verarbeite durch Mörsern und Mahlen die ausgelegte Mineralprobe zu Pulver!

Diese Aufgabe ist jedoch nicht jetzt, sondern im zweiten Teil des Praktikums vor jeder chemischen Analyse eines Minerals durchzuführen!

Äußere optische Kennzeichen

Zu den äußeren optischen Kennzeichen gehören der **Glanz**, die **Farbe**, und der **Strich** (= Strichfarbe) eines Minerals. Darüber hinaus sind manchmal besondere Eigenschaften wie **Lumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)** zu beobachten.

(1) Der **Glanz** eines Minerals beschreibt sein äußeres optisches Erscheinungsbild bezüglich der Lichtreflexion. **Metallglanz** zeigt sich an den Erzmineralen mit starker Lichtreflexion. Diese sind auch in dünnen Schichten undurchsichtig (z.B. Gold, Bleiglanz, Pyrit). Demgegenüber ist **gemeiner Glanz** an durchsichtigen oder durchscheinenden Mineralen mit schwacher Lichtreflexion leicht zu unterscheiden (z.B. Calcit, Quarz, Feldspat). Schwieriger ist die Feststellung von **halbmetallischem Glanz**, welcher bei einigen intensiv gefärbten Mineralen mit mittelstarker Reflexion auftritt. Beispiele sind Rutil, Wolframit, Zinnstein, Zinkblende. Diese drei Glanzbezeichnungen können auch noch weiter abgestuft werden, um ein Mineral noch treffender zu charakterisieren, z.B. lebhafter Metallglanz (Bleiglanz), stumpfer Metallglanz (Magnetit), bzw. bei gemeinem Glanz: Glasglanz (Quarz), Seidenglanz (faserige Minerale), Fettglanz (Cordierit), Perlmutterglanz (Talk).

(2) Die **Farbe** spielt für die Bestimmung der Minerale eine wichtige Rolle. Dies gilt in besonderem Maße für Minerale mit **Eigenfarbe**, welche von der chemischen Zusammensetzung abhängt, z.B. Malachit (grün durch Cu^{2+}). Diese Minerale zeigen auch eine deutliche Strichfarbe (Farbe des Pulvers). Die Minerale mit **Fremdfarbe** sind durch geringe Mengen anderer Elemente gefärbt, während das chemisch reine Mineral farblos ist, wie z.B. Farbvarietäten von Beryll, Korund. Diese Minerale zeigen meist schwächere Farben, das Pulver bzw. der Strich sind weiß. Auch Bestrahlung und Einschlüsse anderer Minerale können zu Fremdfarbe führen. Da Anlauffarben an der Oberfläche die eigentliche Farbe überdecken können (besonders bei Erzmineralen, z.B. Bornit), muß die Farbbestimmung stets an frischen Flächen eines Mineralen erfolgen.

(3) Die **Strichfarbe** bezeichnet die Farbe des feinstgemahlten Mineralpulvers, bzw. des Abriebes, den man mit dem Mineral auf einem Keramikplättchen, bzw. einer keramischen E-Sicherung erzeugen kann (Mineral muß weicher als Keramik sein!). Man verreibt dazu das Mineral (unter Umständen sehr kräftig) auf der Keramikoberfläche und betrachtet die Färbung. Eigenfarbige Minerale inkl. Erzminerale erzeugen einen deutlich gefärbten bzw.

dunklen Strich, während fremdfarbige Minerale nur einen sehr blassen Strich ergeben. Es ist überflüssig, den Strich weißer oder farbloser Minerale zu prüfen. Weiters ist es wichtig, eine frische, unverwitterte Stelle des Minerals zu prüfen (eisenhaltige Minerale zeigen sonst häufig die braune Verwitterungsfärbung durch Limonit an).

Aufgabe (1,2,3): Bestimme den Glanz, die Farbe (eher Eigen- oder Fremdfarbe?) und die Strichfarbe der ausgelegten Mineralproben und trage sie in die Tabelle am Ende des Skriptums ein.

(4) **Lumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)** tritt nur an wenigen Mineralen auf. Fluoreszierende Minerale wie der **Fluorit** (CaF_2) und der **Scheelit** (CaWO_4) leuchten im UV-Licht. Auch Uran-Sekundärminerale (nicht im Praktikum vorhanden) lassen sich durch diese Eigenschaft zur Prospektion verwenden. Häufig werden Fluoreszenz sowie Phosphoreszenz ("Nachleuchten") durch Spurenelemente in der Struktur bedingt.

Aufgabe: Finde mit Hilfe der UV-Lampe die Scheelit- und Fluorit-führenden Partien in den ausgelegten Gesteinsproben und fertige eine einfache Skizze davon an. Beobachte die Lumineszenz an der ausgelegten Calcitprobe.

Magnetismus

Ferromagnetismus tritt nur an zwei häufigen Mineralen auf: An **Magnetit** (Fe_3O_4) und oft an **Magnetkies** (= **Pyrrhotin**, $\sim\text{FeS}$). Diese Eigenschaft läßt sich leicht mit einem kleinen Magneten feststellen. Beachte auch die Mineralnamen!

Aufgabe: (a) Finde Magnetit- bzw. Magnetkieskörner mit Hilfe des Magneten aus den Mineral-Streupräparaten heraus. Wie unterscheiden sie sich von den umgebenden nicht-magnetischen Mineralen.

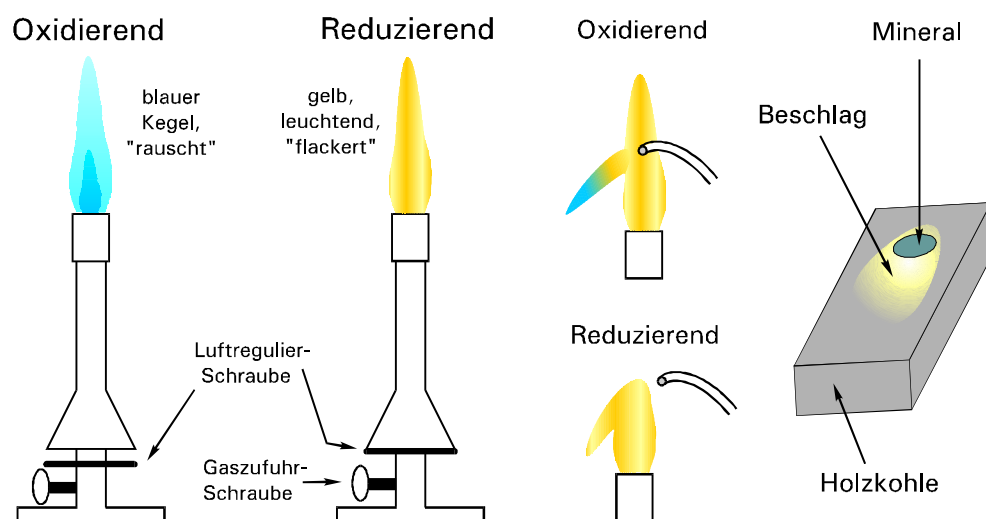
(b) Wodurch sind die magnetischen Minerale Magnetit und Magnetkies zu unterscheiden?

(C) Pyrochemische Nachweise

Die **pyrochemischen Nachweise** mit dem **Lötrohr** auf einem Stück **Holzkohle** stellen eine alte Form der einfachen Mineralanalyse dar. Mit dieser Methodik können Minerale auf **Brennbarkeit**, **Schmelzbarkeit**, **Verflüchtigung** und **Beschläge** geprüft werden, aber auch **Reduktionsreaktionen** (Darstellung des reinen Metalls, Spinellbildung, Heparprobe) können durchgeführt werden.

Bei allen Arbeiten mit dem Lötrohr wird der Bunsenbrenner mit ca. 5 cm hoher und reduzierender Flamme (d.h. Luftregulierschraube geschlossen) betrieben. Durch beständiges Blasen mit dem Lötrohr wird ein kontinuierlicher Luftstrom erzeugt, mit dem die reduzierende Flamme des Bunsenbrenners schräg nach unten auf die Holzkohle gelenkt wird. Je nach der Position der Lötrohrspitze in der Flamme wird eine heiße, oxidierende oder eine weniger heiße, reduzierende Flamme erzeugt (siehe Abbildung). Das Mineralpulver wird zuvor in eine kleine, flache Grube der Holzkohle (mit Münze oder Spatelspitze herstellen) gegeben und anfangs mit einem Tropfen Wasser fixiert.

Aufgabe: Erzeuge mit dem Lötrohr eine kontinuierliche Oxidations- bzw. Reduktionsflamme. (=> Diese Aufgabe wurde schon in der Einführungsstunde absolviert!)



(1) **Brennbarkeit** kann nur bei ganz wenigen Mineralen beobachtet werden. Wenn die heiße Lötrohrflamme (egal ob oxidierend oder reduzierend) auf das zu untersuchende Mineralpulver gelenkt wird, beginnen die meisten Minerale bloß zu glühen. Elementarer **Schwefel** (S_8) verbrennt jedoch mit blauer Flamme, **Graphit** (C), **Pyrit** (FeS_2) und **Markasit** (FeS_2) verbrennen in Form von verglühenden Funken.

Aufgabe: Untersuche **Schwefel** auf Brennbarkeit.

(2) Die **Schmelzbarkeit** zeigt sich daran, daß das Mineralpulver auf der Kohle zu einer glasartigen Masse schmilzt. Oft erfolgt das Schmelzen auch unter Zersetzung der Substanz. Bei schlecht schmelzenden Mineralen (z.B. Kupferkies) kann man auch einen kleinen Mineralsplitter auf einer Keramikrinne direkt in die heiße, oxidierende Flamme des

Bunsenbrenners halten, und das Verhalten an dünnen Kristallkanten beobachten: Bei Schmelzbarkeit wird die Kante stumpf oder "rollt" sich etwas ein.

Aufgabe: Überprüfe die Schmelzbarkeit von **Steinsalz** (NaCl) und **Kupferkies** (CuFeS₂).

- (3) Beim Erhitzen von gewissen Mineralen (meist Erzminerale oder deren Sekundärminerale) auf der Holzkohle kann beobachtet werden, daß ein Bestandteil des Minerals in Form von Rauch verdampft (**Verflüchtigung**), beziehungsweise sich in konzentrischen Zonen auf den kälteren Stellen der Kohle wieder absetzt (**Beschlag**). Gleichzeitig kann ein charakteristischer Geruch auftreten. Da die Dämpfe jedoch GIFTIG sind, ist ein intensives Einatmen zu vermeiden; die Versuche sind unter dem ABZUG durchzuführen! Folgende häufige Elemente werden an Verflüchtigung und Beschlägen erkannt:

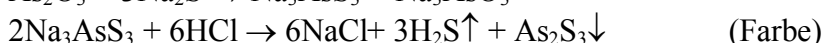
Element	Dampf - Geruch	Beschlag - Farbe, sonstiges
Arsen (As)	Knoblauch	weiß, sehr leicht verflüchtigbar
Antimon (Sb)	(fauler) Kren	(bläulich)weiß, leicht verflüchtigbar
Blei (Pb)	-----	gelb (heiß), weiß (kalt)
Zink (Zn)	-----	schwach gelb (heiß), weiß (kalt)

Häufig läßt sich beim Erhitzen von Sulfiden ein stechender Geruch feststellen, der von entweichendem Schwefeldioxid (SO₂) herrührt. Auch Quecksilber verdampft aus Hg-hältigen Mineralen, dies wird jedoch im Glaskölbchen bestimmt (siehe "Spezielle Nachweisverfahren").

Aufgabe: Bestimme die Elemente (a) **Arsen**, (b) **Antimon** und (c) **Blei** in den Mineralen **Auripigment** (As₂S₃), **Antimonit** (Sb₂S₃) und **Bleiglanz** (PbS) anhand der Verflüchtigung und Beschläge auf der Kohle. Verfahre dazu wie unten angegeben.

(a) **ARSEN:**

Mineralpulver auf der Kohle erhitzt, ergibt einen weißen, nach Knoblauch riechenden Rauch und auf der Kohle einen weißen, mit der Flamme sehr leicht vertreibbaren Beschlag von Arsentrioxid. Der weiße Beschlag ist leicht in wässriger Natriumsulfidlösung löslich. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt **hellgelbes** Arsentrisulfid aus (Unterschied zu Antimon !)



(b) **ANTIMON:**

Mineralpulver auf der Kohle erhitzt, ergibt einen weißen, nach (faulem) Kren riechenden Rauch und auf der Kohle einen (bläulich)weißen, mit der Flamme leicht vertreibbaren Beschlag von Antimontrioxid. Der weiße Beschlag ist leicht in wässriger Lösung von

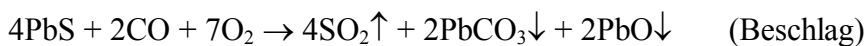
Natriumsulfid (Na₂S) löslich. Beim vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt **orangerotes** Antimontrisulfid aus (Unterschied zu Arsen!).

VARIANTE: **Antimonit**pulver ist selbst auch in Na₂S-Lösung löslich. Mit HCl fällt orangerotes Sb₂S₃ wieder aus. Auch der umgekehrte Weg ist möglich, d.h. Auflösen in HCl und Fällern mit Na₂S-Lösung.



(c) BLEI:

Mineralpulver auf der Kohle erhitzt ergibt einen gelben, beim Abkühlen verblassenden, nicht so leicht vertreibbaren Beschlag von Bleioxid und Bleikarbonat. Das Mineralpulver mit etwas Schwefel und Kaliumjodid (KJ) auf der Kohle zusammengesmolzen, ergibt einen gelben Beschlag von Bleijodid. (Im Falle von Wismut, Bi, wäre dieser rot!)



- (4) Die **reduzierende Wirkung** der Holzkohle macht man sich nicht nur beim Verhüttungsprozeß der Erzminerale zunutze, auch mit dem Lötrohr (reduzierende Flamme) lassen sich manche Minerale auf der Kohle bis zum reinen Metall reduzieren.

Aufgabe: Reduziere das Mineral **Cerussit** (PbCO₃) zu metallischem Blei. Dazu das Mineralpulver auf der Kohle mit der reduzierenden Lötrohrflamme kräftig erhitzen. Beobachte folgende Erscheinungen: gelber **Beschlag** durch Bleioxid, **Zersetzung** und **Reduktion** zum reinen Metall. Die verbleibende, glänzende Bleikugel kann mit dem Fingernagel geritzt oder mit dem Hammer flachgedrückt werden.

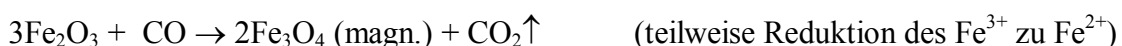


- (5) Die reduzierende Wirkung der Holzkohle hat aber auch einen wesentlichen Einfluß auf Mineralreaktionen, die unter Einwirkung der direkten Flamme zur **Spinellbildung** führen. Mit diesen Reaktionen lassen sich die Elemente **Eisen**, **Aluminium** und **Zink** mit Lötrohr und Holzkohle bestimmen.

Aufgabe: Bestimme durch Spinellbildung die Elemente (a) **Eisen**, (b) **Aluminium**, (c) **Zink** in den Mineralen **Hämatit** (Fe₂O₃), **Korund** (Al₂O₃) und **Zinkblende** (ZnS). Verfahre dazu wie unten angegeben.

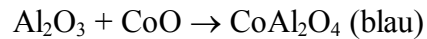
(a) EISEN:

Mineralpulver auf Kohle längere Zeit erhitzt (reduzierende Lötrohr-Flamme), zeigt bei Anwesenheit von Eisen infolge Bildung von Magnetit (Fe₃O₄) Ferromagnetismus, d.h. das geglühte Mineralpulver wird magnetisch, was mit einem kleinen Magneten getestet wird.



(b) ALUMINIUM:

Das Mineralpulver auf der Kohle lange rösten. Danach mit nur einem (wichtig!) Tropfen Kobaltnitratlösung befeuchten und abermals rösten. Wenn Aluminium vorhanden ist, kommt eine blaue Färbung (Thenard's Blau) zustande. Chemische Reaktion: Beim Erhitzen der Kobaltnitratlösung unter direkter Flammeneinwirkung auf der Kohle bildet sich ein Gemisch von Kobaltoxiden, besonders CoO und Co₂O₃. Dieses reagiert beim Erhitzen mit Al-Verbindungen zu einem blauen Kobaltaluminiumspinell.

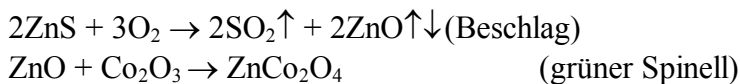


VARIANTE: Das Mineralpulver mit Soda auf der Kohle zusammenschmelzen, dann Schmelzkuchen mit Kobaltnitratlösung befeuchten. Bleibt die so entstandene Blaufärbung auch nach abermaligem Zusammenschmelzen bestehen, so ist Al vorhanden.

ACHTUNG: Größere Mengen Eisen und Mangan stören, da sich dunkle Eisen- und Mangankobaltspinelle bilden. Ebenso stört ein zu großer Überschuß oder eine zu starke Konzentration an Kobaltnitrat, da dann beim Erhitzen ein schwarzer Co²⁺-Co³⁺-Spinell (ähnlich dem Magnetit) entsteht.

(c) ZINK:

Mineralpulver auf der Kohle erhitzt, ergibt einen in der Hitze schwach gelben, in der Kälte weißen, nicht vertreibbaren Beschlag von Zinkoxid, der sich in der Flamme durch starkes Leuchten bemerkbar macht. Der weiße Beschlag wird mit einigen Tropfen verdünnter Kobaltnitratlösung beträufelt und färbt sich nach abermaligen Anblasen mit der Flamme grasgrün (Rinnmanns Grün). Kleine Mengen Fe stören!

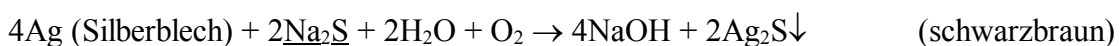
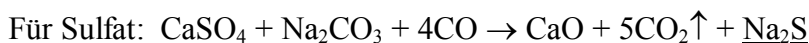
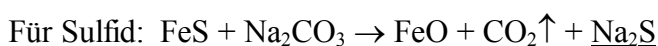


- (6) Die **Heparreaktion** ist das wichtigste Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Mineralen. Es kann elementarer Schwefel (S⁰), Sulfid- (S²⁻) und Sulfatschwefel (S⁶⁺) bestimmt werden, da während der Reaktion auf der Kohle alle Schwefelverbindungen zu Sulfid reduziert werden.

Aufgabe: Führe den Schwefelnachweis mit der Heparreaktion an **Gips** (CaSO₄·2H₂O) oder **Pyrit** (FeS₂) durch. Verfahre wie unten angegeben.

SCHWEFEL:

Das Mineralpulver wird mit der 3- bis 4-fachen Menge (entwässertem) Soda (Na₂CO₃) und ein wenig Holzkohlepulver auf der Kohle zusammenschmolzen. Der Schmelzkuchen wird auf ein Silberblech gebracht und mit einem Tropfen Wasser befeuchtet. Bei Anwesenheit von Schwefel bildet sich ein Leber- bis schwarzbrauner, nicht abwaschbarer Fleck von Silbersulfid (Unterschied zu As und Sb, die sich leicht abwaschen lassen !).



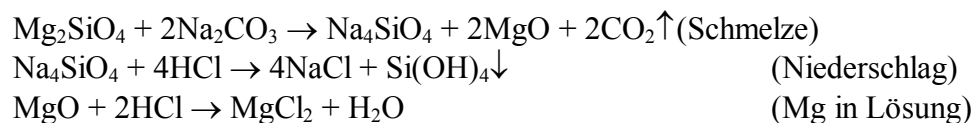
(D) Lösen von Mineralen und Fällungsreaktionen

Da Minerale Festkörper sind, viele Elementnachweise aber auf Ionenreaktionen in wäßriger Lösung beruhen, müssen die zu bestimmenden Minerale durch geeignete Behandlung **aufgeschlossen** werden. Dies geschieht vor allem durch **Lösen** in Wasser (z.B. Salzminerale), **Zersetzen** in Säuren (z.B. Karbonate), manchmal aber auch in Laugen (z.B. Arsen- und Antimonsulfide). Wenn die genannten **Naßaufschlußverfahren** keinen Erfolg zeigen, muß (z.B. bei vielen Silikaten) ein vorhergehender **Schmelzaufschluß** (z.B. mit Soda) durchgeführt werden.

Nachdem das Mineral aufgelöst wurde, können Ionen in der Lösung durch charakteristische **Fällungsreaktionen** nachgewiesen werden. Diese können einerseits durch pH-Wert-Änderung (sauer → basisch; Ausfällen von **Hydroxiden**) oder durch Zugabe eines Fällungsmittels, welches mit dem nachzuweisenden Ion eine schlechtlösliche oder unlösliche Verbindung eingeht, durchgeführt werden. Ionen können aber auch durch **Komplexreaktionen** oder direkt als Ionen durch **Flammenfärbung** (z.B. Alkalien und Erdalkalien) nachgewiesen werden (siehe dort).

- (1) Während **Schmelzaufschlüsse** für die quantitative Analyse im Platintiegel über dem Bunsenbrenner durchgeführt werden, reicht für unsere Zwecke (qualitativer Nachweis) der Aufschluß auf der Holzkohle (mit dem Lötrohr) oder auf der Keramikrinne über dem Bunsenbrenner.

Aufgabe: Führe einen Schmelzaufschluß von **Olivin**, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, mit (entwässertem) Soda (Na_2CO_3) durch. Olivinpulver wird dazu kräftig mit Soda in der Reibschale verrieben und anschließend auf der Holzkohle oder Keramikrinne zusammenschmolzen. Der Schmelzprozeß muß zur Lösung des Silikates einige Zeit aufrechterhalten werden. Anschließend wird der Schmelzkuchen in der Reibschale gepulvert und in einer Epruvette in HCl zersetzt, wobei die Kieselsäure als weißer Niederschlag zurückbleibt. Die klare Lösung wird in eine andere Epruvette dekantiert und für einen weiteren Versuch aufgehoben.

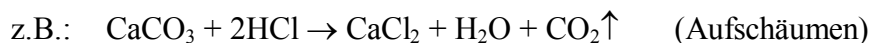


- (2) Zum **Säureaufschluß** wird üblicherweise Salzsäure (HCl) verwendet, wobei sich die Minerale als Chloride lösen. Bei vielen Sulfiden und Phosphaten funktioniert der Aufschluß besser mit oxidierender Salpetersäure (HNO_3). Für besonders hartnäckige Fälle kann auch die Mischung $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$ (Königswasser) verwendet werden. Bei den letzten beiden lösen sich die Verbindungen in Form von Nitraten. Gleichzeitig entweichen rotbraune Stickoxide (VORSICHT!), sulfidischer Schwefel wird zu elementarem Schwefel oxidiert, welcher als Klümpchen in der Lösung (häufig an der Oberfläche) schwimmt.

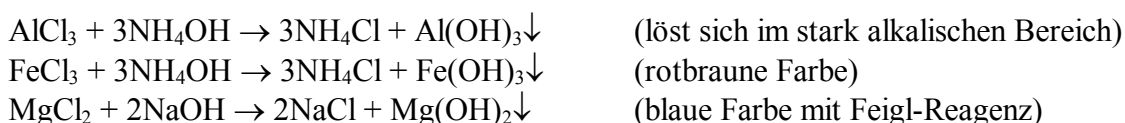
Aufgabe: Untersuche das Lösungsverhalten der folgenden Minerale (Pulver) in Salzsäure: **Calcit** (CaCO_3), **Dolomit** ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$), **Magnesit** (MgCO_3), und **Siderit** (FeCO_3). Dazu wird eine Spatelspitze des Mineralpulvers in eine Epruvette

gegeben und ca. 2 cm hoch mit Säure bedeckt. Die Karbonate lösen sich unter Aufschäumen (CO₂ – Entwicklung => CO₂ – Nachweis!) in der Säure und es entsteht eine klare Lösung ohne Bodensatz.

HINWEIS: Die angegebenen Karbonate haben unterschiedliche Säurelöslichkeit. **Calcit** löst sich bereits in kalter, 1-n Salzsäure, **Dolomit** in heißer verdünnter, **Siderit** und **Magnesit** erst in heißer konzentrierter Salzsäure. Die Lösung von **Siderit** ist durch Fe-Ionen intensiv gelb gefärbt. Die Lösungen sind für den nächsten Versuch aufzubewahren.



- (3) Durch Zugabe von Laugen (Ammoniaklösung, NH₄OH; Natronlauge, NaOH) fallen bei pH-Erhöhung aus den sauren Lösungen **Hydroxide** von Be, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Zr aus. Eine Unterscheidung der Niederschläge ist folgendermaßen möglich: **Beryllium-** und **Aluminiumhydroxid** fallen nur im schwach alkalischen Bereich aus (NH₄OH, eventuell durch Zugabe von Ammoniumchlorid puffern) und lösen sich im stark alkalischen Bereich wieder auf. **Eisenhydroxid** ist entweder grünblaugrau (Fe²⁺) oder rotbraun (Fe³⁺) gefärbt, **Manganhydroxid** eher braunschwarz. Der weiße Hydroxidniederschlag von **Magnesium** fällt nur im stark alkalischen Bereich aus (mit NaOH) und läßt sich durch Zugabe von Feigl-Reagenz hellblau anfärben. Beispiele für Reaktionsmechanismen:



Aufgabe: Fälle aus den chloridischen Lösungen vom vorhergehenden Versuch die Kationen (Ca, Mg, Fe) durch pH-Erhöhung als **Hydroxide** aus. Dazu wird in die Epruvette mit der Lösung Ammonik bzw. Natronlauge zugegeben, bis die Lösung alkalisch ist (riecht nach Ammonik, bzw. Niederschlag fällt aus). VORSICHT ! - Die freiwerdende Reaktionswärme kann die Flüssigkeiten zum Sieden bringen und aus der Epruvette schleudern! Daher: Langsam mischen, unter kaltem Wasser kühlen, ev. vorher verdünnen!

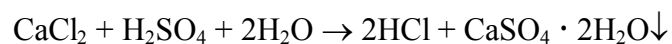
- Fälle den Calciumhydroxid-Niederschlag mit NaOH aus der Lösung des Calcits und zeige, daß dieser nicht durch Feigl-Reagenz anfärbbar ist.
- Fälle den Magnesiumhydroxid-Niederschlag mit NaOH aus der Lösung des Magnesits und färbe ihn mit Feigl-Reagenz blau an.
- Die Lösung des Dolomits enthält Ca- und Mg-Ionen. Fälle mit Natronlauge beide Hydroxide und zeige, daß auch Magnesium neben Calcium durch Zugabe von Feigl-Reagenz und Blaufärbung nachweisbar ist.
- Da nur der rotbraune Hydroxidniederschlag von Fe³⁺ charakteristisch ist, wird die Lösung des Siderits zur Oxidation von Fe²⁺ mit wenigen Tropfen Salpetersäure versetzt und erwärmt. Dabei beobachtet man einen Farbwechsel von gelb über blau-schwarz (wenn Fe²⁺ und Fe³⁺ gleichzeitig vorhanden sind) zu dunkelgelb oder orange. Erst dann wird das Hydroxid mit Ammoniaklösung gefällt.
- Weise Fe (wenig) und Mg in der Lösung des Olivins nach (?Strategie?).

(4) In Lösung befindliche Ionen können auch dadurch nachgewiesen werden, daß sie mit einem geeigneten **Fällungsmittel** charakteristische Niederschläge ergeben. Die Ionen des Fällungsmittels bilden dabei mit jenen der zu untersuchenden Lösung eine schwerlösliche oder **unlösliche Verbindung**, die aus der Lösung ausfällt. So bilden die größeren Kationen der Eralkaligruppe, d.h. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , mit Sulfat-Anionen $(\text{SO}_4)^{2-}$ weiße Niederschläge. Diese Verbindungen sind auch in der Natur bekannt, nämlich als **Anhydrit** (CaSO_4) bzw. **Gips** ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), **Coelestin** (SrSO_4) und **Baryt** (BaSO_4). Folgende Ionenpaare bilden ebenfalls charakteristische Niederschläge: Pb - SO_4 , Ag - Cl, P - MoO_4 . Es versteht sich von selbst, daß bei diesen Fällungsreaktionen die kritischen Ionen nicht durch den Säureaufschluß oder andere Verfahren eingeschleppt werden, d.h. bei der Silber / Chlor - Nachweisreaktion darf natürlich nicht mit HCl gelöst werden, sondern es muß HNO_3 verwendet werden. Der Sulfatnachweis kann nur an wasserlöslichen Sulfaten erfolgen, ansonsten wird die Heparprobe (siehe pyrochemische Nachweise) angewendet.

Aufgabe: Führe nach den untenstehenden Anleitungen die Fällungsreaktionen zum Nachweis der Elemente **Calcium** (Ca), **Chlor** (Cl) und **Phosphor** (P) durch.

(a) **CALCIUM:**

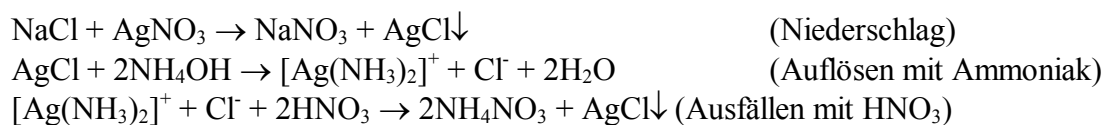
Salzsaure Ca-Lösungen mit Schwefelsäure (H_2SO_4) versetzt, ergeben nach längerem Stehen einen weißen, schlecht löslichen Niederschlag von Gips.



Anleitung: Löse das **Calcit**-Pulver (CaCO_3) in einer Epruvette mit wenig 1-n Salzsäure (1-n HCl) und fälle anschließend mit Schwefelsäure. Der feine Niederschlag muß eventuell mit der Lupe betrachtet werden.

(b) **CHLOR:**

Salpetersäure oder wässrige (neutrale) Cl-Lösungen ergeben, mit Silbernitratlösung versetzt, einen in Säuren unlöslichen, weißen käsigen Niederschlag von Silberchlorid. Dieser ist im Ammoniaküberschuß löslich und mit Salpetersäure wieder ausfällbar.



Anleitung: Löse das **Steinsalz**-Pulver (NaCl) in einer Epruvette mit Wasser auf und fälle anschließend mit Silbernitrat. Löse den entstehenden Niederschlag durch Zugabe von Ammoniak und fälle wieder mit Salpetersäure.

(c) **PHOSPHOR:**

Heiße salpetersäure Lösungen, die PO_4 -Ionen enthalten, ergeben mit wässriger, kalter Ammonium(hepta)molybdatlösung einen feinen, intensiv zitronengelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat.



Anleitung: Löse das **Apatit**-Pulver $[\text{Ca}_5(\text{F,OH})(\text{PO}_4)_3]$ in heißer HNO_3 und fälle danach mit Molybdat. Versuche statt Molybdatlösung auch festes Molybdat (Pulver).

(E) Charakteristische Farbreaktionen

Nachweisreaktionen in der Mineralbestimmung, bei denen charakteristische Farben den entscheidenden Hinweis auf ein Element liefern, werden hier als **Farbreaktionen** zusammengefaßt. Der Farbentstehung nach können **Flammenfärbungen**, **Perlenfärbungen**, sowie **Lösungsfärbungen** durch **Komplexbildung** oder **Reduktion** unterschieden werden.

(1) Die **Flammenfärbungen** stellen eine wichtige Bestimmungsmethode für die **Alkalien** (Li, Na, K) und **Erdalkalien** (Ca, Sr, Ba) dar. Die in Lösung befindlichen Ionen der genannten Elemente (zum Lösen von Mineralen siehe dort) werden beim Verdampfen der Lösung an einem Platindraht oder einem Keramikstäbchen in der nicht leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners thermisch angeregt. Das heißt, die äußeren Elektronen werden in ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Rücksprung in den Grundzustand wird Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert, welche bei den genannten Elementen im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt. Das emittierte Spektrum ist ein Linienspektrum und kann nach seinem Gesamtfarbeindruck, oder mittels eines Handspektrometers nach den Wellenlängen der Emissionslinien analysiert werden (genauere Methode). Da die intensiv gelbe Färbung der Natriumionen den Farbeindruck der anderen Elemente meist überdeckt, sollte die Bestimmung auch durch ein blaues Glas, welches die störenden Na-Linien herausfiltert, vorgenommen werden.

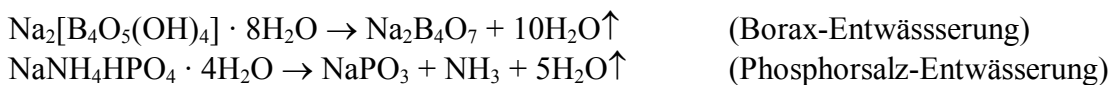
Element	Farbe	Farbe mit blauem Glas	Linien (Wellenlängen)
Li	karminrot-rosa	rot	671 nm
Na	gelb	---- (herausgefiltert)	589, 590 nm
K	fahlviolett	karminrot	767, 770 nm
Ca	orangerot	fahlgrün	554, 582, 605 - 647 nm
Sr	purpur	rot	461, 606, 635 - 686 nm
Ba	gelbgrün	fahl	487, 500 - 534, 603 - 654 nm

Aufgabe: Untersuche die ausgegebenen Lösungen auf ihre Flammenfärbungen. Der verwendete Platindraht oder das Stäbchen müssen vor dem Versuch durch abwechselndes Glühen und Eintauchen in konzentrierte HCl gereinigt werden. **BITTE!** - Nur den Platindraht und nicht den ev. heißen Glasgriff eintauchen!

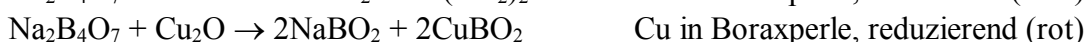
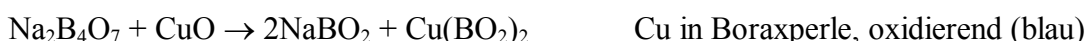
(2) Die **Perlenfärbungen** werden durch die Lichtabsorption der Übergangsmetalle in einer Schmelze oder einem Glas hervorgerufen und können daher zu deren Bestimmung herangezogen werden. Zu diesem Zweck wird ein wenig feinstes Mineralpulver mit oxidierender oder reduzierender Flamme in einer Schmelzkugel aus Borax oder Phosphorsalz aufgeschlossen. Oxidations- und Reduktionsperle haben durch die unterschiedlichen Wertigkeitsstufen der enthaltenen Metallionen oft unterschiedliche Farben.

Um eine Schmelzkugel (Borax oder Phosphorsalz) herzustellen, wird zuerst ein Keramikstäbchen an einem Ende in der Flamme auf Rotglut erhitzt und damit in das Pulverglas eingetaucht. Das anhaftende Pulver wird in der Flamme behutsam unter Entwässerung (Aufblähen!) zu einem klaren Schmelztropfen zusammengeschmolzen. Der

Vorgang kann wiederholt werden, bis der Tropfen entsprechend groß ist. Die Reaktion lautet:



Mit dem heißen, flüssigen Schmelztropfen wird anschließend ein wenig Mineralpulver aufgenommen und mit der oxidierenden oder reduzierenden Flamme in der Schmelze gelöst. Während zur Erzeugung der reduzierenden Flamme das Lötrohr verwendet werden muß, kann als oxidierende Flamme direkt die oxidierende Flamme des Bunsenbrenners verwendet werden (siehe pyrochemische Nachweise). Beispiel einer Aufschlußreaktion:



Element	Boraxperle		Phosphorsalzperle	
	oxidierend	reduzierend	oxidierend	reduzierend
Ti	farblos	farblos - gelb	farblos	<u>violett</u> ⁺
V	farblos - gelb	gelb - grün	farblos - gelb	gelb - grün
Cr	<u>grün</u>	<u>grün</u>	<u>grün</u>	<u>grün</u>
Mo	farblos	farblos	farblos	<u>hellgrün</u>
W	farblos	gelb	farblos	<u>himmelblau</u> ⁺
Mn	<u>violett</u>	farblos - rosa	<u>violett</u>	farblos - rosa
Fe	gelb	<u>flaschengrün</u>	gelb	<u>flaschengrün</u>
Co	<u>blau</u>	<u>blau</u>	<u>blau</u>	<u>blau</u>
Ni	braun	farblos	braun	farblos
Cu	<u>grün - blau</u>	<u>rot</u>	<u>grün - blau</u>	<u>rot</u>

⁺ Wenn Eisen anwesend ist: blutrot
Charakteristische Farben markiert !

Aufgabe: Stelle Perlen mit den **charakteristischen** Farben der Übergangselemente von untenstehenden Mineralen her:

(a) **Chromit** (FeCr_2O_4)

(b) **Pyrolusit** (MnO_2)

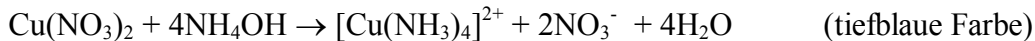
(c) **Chalkanthit** (Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

(3) **Komplexfärbungen** spielen bei der naßchemischen Identifizierung von **Kupfer** und **Nickel** eine wesentliche Rolle. Nach Zugabe eines **Komplexbildners**, der das Ion in alkalischer Lösung umgibt, färbt sich die Lösung in charakteristischer Weise blau bzw. rot.

Aufgabe: Weise Kupfer und Nickel mit untenstehenden Komplexreaktionen nach.

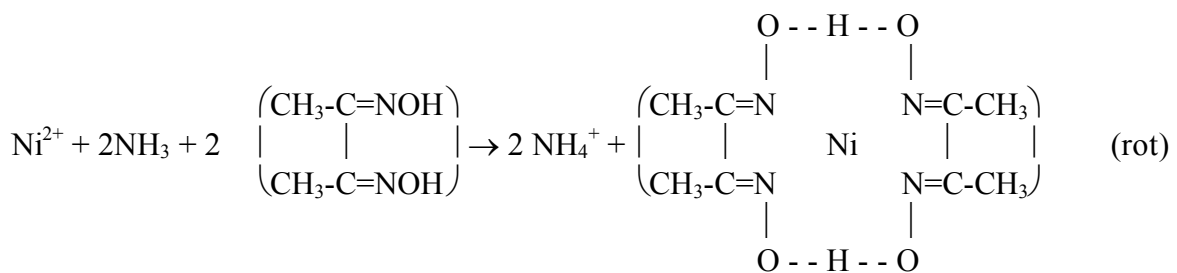
(a) KUPFER:

Saure Cu-Lösungen (löse dazu den ausgelegten **Kupferkies**, CuFeS₂, mit Salzsäure und Salpetersäure auf) mit Ammoniak im Überschuß versetzt (Vorsicht, starke Erwärmung !) bilden einen tiefblau gefärbten Cu-Tetramminkomplex. Gegebenenfalls ausgefallene Hydroxide (z.B. Fe³⁺ - charakteristische rotbraune Färbung) absetzen lassen und Farbe der darüber stehenden Lösung beobachten!

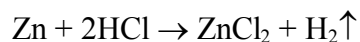


(b) NICKEL:

Saure Ni-Lösungen (löse dazu den ausgelegten **Rotnickelkies**, NiAs, mit Salzsäure auf) werden mit Ammoniaklösung bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion versetzt. (Vorsicht, Erwärmung !) Anschließend werden wenige Tropfen einer 1%-igen alkoholischen Diacetyldioximlösung hinzugefügt. Es entsteht ein prächtiger, himbeerroter Niederschlag eines inneren Ni-Komplexes; bei Vorhandensein von wenig Ni (unter 0,1 %) Ausbildung von nur wenigen, roten Flocken, bzw. deutlich rosa Farbe der Lösung.



(4) Die **wechselnden Färbungen**, die durch **Reduktion** eines Übergangsmetalls in Lösung hervorgerufen werden, können zur Bestimmung von **Titan**, **Vanadium** und **Wolfram** herangezogen werden. Als Reduktionsmittel wird **naszierender** (d.h. frisch entstehender, atomarer) **Wasserstoff** verwendet, welcher durch Zugabe und Auflösen einiger Zinkgranalien oder -späne in der salzsauren Lösung erzeugt wird.



Durch Lichtabsorption an den Kationen mit wechselnden (abnehmenden) Wertigkeiten kommen die beobachteten Farbwechsel zustande.

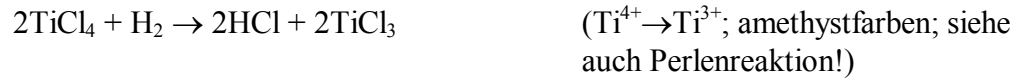
Die Nachweisreaktion von **Zinn** (Sn) nützt zwar nicht die Lösungsfärbung, macht sich aber ebenfalls die reduzierende Wirkung des naszierenden Wasserstoffes zur anschließenden Farbreaktion (Lumineszenz in der Flamme) zunutze.

Aufgabe: Bestimme die Elemente V und W anhand der Lösungsfärbungen bei Reduktion nach untenstehender Anleitung. Führe den Zinn-Nachweis durch.

Wegen des aufwendigen Aufschlußverfahrens für TiO₂ ist der Versuch für Ti nicht durchzuführen! Die Methode mit der Perlenfärbung (S. 16) ist effizienter.

(a) TITAN:

Saure Ti^{4+} -Lösungen lassen sich durch naszierenden Wasserstoff bis zu Ti^{2+} reduzieren. Dabei färbt sich die Lösung amethystartig. Zur Herstellung einer löslichen Ti^{4+} -Verbindung wird das Mineralpulver (z.B. gepulverter **Rutil**, TiO_2) in der Keramikrinne mit der 3-4-fachen Menge Soda sorgfältig (wichtig!) aufgeschlossen.



(b) VANADIUM:

Saure $(VO_4)^{3-}$ -Lösungen (löse dazu den ausgelegten **Vanadinit**, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, in HCl) lassen sich durch naszierenden Wasserstoff bis zu V^{2+} reduzieren. Während der Reaktion schlägt der Farbton der Lösung mehrmals um, bis zuletzt violett bleibt.



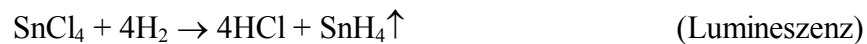
(c) WOLFRAM:

Saure $(WO_4)^{2-}$ -Lösungen (löse dazu den ausgelegten **Wolframit**, $(Fe,Mn)WO_4$, in HCl) lassen sich durch naszierenden Wasserstoff über W^{5+} bis zu W^{4+} reduzieren. Dabei wechselt die Farbe der Lösung über blau nach grün bis braun.



(d) ZINN:

Saure Sn^{4+} -Lösungen (versuche den ausgelegten **Zinnstein**, SnO_2 , in konzentrierter HCl zu lösen) lassen sich durch naszierenden Wasserstoff eventuell zu Sn^{2+} reduzieren. Dabei entstehender Zinnwasserstoff zeigt blaue Lumineszenz: Eine mit Wasser gefüllte, außen trockene Epruvette in das Reaktionsgemisch tauchen und danach in die oxidierende Bunsenbrennerflamme halten. Bei Anwesenheit von Sn bildet sich ein deutlicher, mit blauer Farbe fluoreszierender Saum. Versuch eventuell mehrmals durchführen !



(F) Spezielle Nachweisreaktionen

Hier finden sich alle jene Nachweisreaktionen, die nicht einer größeren Reaktionsgruppe zugeordnet werden können, und die besonderes Vorgehen erfordern. Die damit zu bestimmenden Elemente und Moleküle sind **Quecksilber** (Hg), **Wasser** (H₂O), **Kohlendioxid** (CO₂), **Bor** (B), **Fluor** (F) und **Silizium** (Si). Einige der Nachweise sind sehr einfach durchzuführen, z.B. Verdampfen und Kondensation von Wasser oder Quecksilber, andere sind eher aufwendig und verlangen vorhergehende Aufschlußverfahren, z.B. der **Silikat**nachweis.

Aufgabe: Führe nach den unten beschriebenen Vorgangsweisen folgende Versuche durch:

- Bestimme Hg in **Zinnober** (HgS).
- Bestimme H₂O in **Gips** (CaSO₄ · 2H₂O).
- CO₂ – Nachweis. Dieser wurde bereits in Kapitel D (siehe S.13) durchgeführt.
- Führe den B-Nachweis an **Borax** (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) durch.
- Bestimme F in einem **Flußspat** (= **Fluorit**, CaF₂)
- Weise Si im **Chlorit**, (Mg,Fe,Al)₆(OH)₈[(Si,Al)₄O₁₀] nach.

(a) QUECKSILBER:

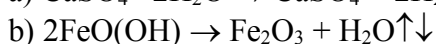
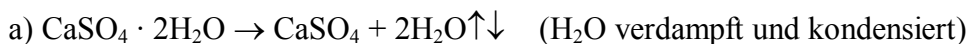
Mineralpulver im Glühkölbchen erhitzen. Es bildet sich durch **Sublimation** und **Kondensation** ein grauer Beschlag, bzw. ein metallisch grau glänzender Hg-Spiegel, selten auch Hg-Tröpfchen, die sich an den kälteren Stellen des Röhrchens absetzen. Glühkölbchen waagrecht halten!

(VORSICHT, Hg-Dämpfe sind GIFTIG! Versuch daher unter dem Abzug durchführen!)



(b) WASSER:

Mineralpulver im Glühkölbchen erhitzen (heiße, oxidierende Flamme des Bunsenbrenners verwenden, Glühkölbchen waagrecht halten!). Es kommt zur Abgabe von **Wasserdampf**, der an den kälteren Stellen des Kölbchens (im Hals) als Feuchtigkeitsbeschlag oder Wassertröpfchen **kondensiert**. Das Verfahren weist **Wassermoleküle** aber auch **Hydroxylgruppen** (OH⁻) nach.



(c) KOHLENDIOXID:

Das Mineralpulver löst sich unter **Aufbrausen** (CO₂-Entwicklung - Unterscheidung zum Kochen einer heißen Lösung!) unterschiedlicher Stärke in (heißer, konzentrierter) Salzsäure (siehe D "Lösen von Mineralen", S.13).



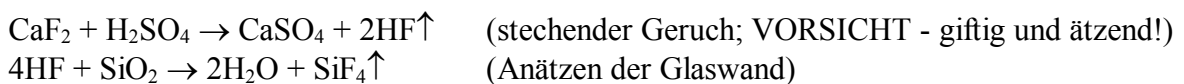
(d) BOR:

(Säure-)lösliche B-Mineralen werden mit ein wenig konzentrierter Schwefelsäure verrührt und mit Methylalkohol überschichtet (Vorsicht! - Versuch erfolgt am besten in Epruvette oder Porzellanschale). Nach dem Anzünden des Gemisches ist eine **grüne Flammenfärbung** durch Bildung des Borsäuretrimethylesters sichtbar. Nicht (säure-)lösliche B-Mineralen werden mit Sodaüberschuß auf der Kohle aufgeschlossen und der Schmelzkuchen wie vorhin behandelt; das Reaktionsgemisch muß man unter Umständen lange brennen lassen !



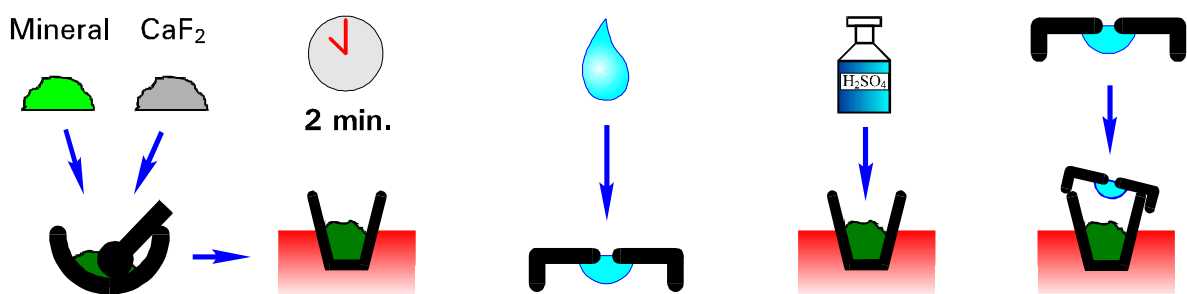
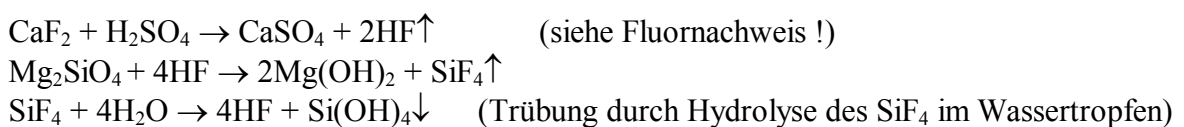
(e) FLUOR:

In einer Epruvette wird konzentrierte Schwefelsäure (H₂SO₄) erwärmt. Beim Schwenken oder Kippen der Epruvette beobachtet man, daß die Schwefelsäure die Epruvettenwand als geschlossener, öliger Film **benetzt**. Bei Zugabe eines F-haltigen Minerals entstehen farblose, stechend riechende Dämpfe von **Fluorwasserstoff**, welche die Glaswand der Epruvette **anätzen** (VORSICHT, Dämpfe sind giftig und ätzend!). Dadurch läßt die Benetzbarkeit der Epruvettenwand merklich nach, d.h. der geschlossene Flüssigkeitsfilm reißt ab, die Schwefelsäure bleibt nur mehr als Tröpfchen an der Glaswand hängen.



(f) SILIZIUM (Kieselsäure, Silikate):

Je eine Spatelspitze Mineralpulver und Fluoritpulver (CaF₂) werden in der Reibschale innig vermischt. Das Gemisch wird in einen sauberen, Fingerhut-förmigen Bleitiegel gefüllt und am dafür vorgesehenen Wasserbad ca. 2 Minuten lang erwärmt. Währenddessen wird in den trockenen Tiegeldeckel mit der Pipette oder Spritzflasche ein Tropfen Wasser gehängt. Danach werden 2-3 Tropfen (Pipette verwenden!) konzentrierte Schwefelsäure in den Bleitiegel hinzugefügt, und der Deckel wird sofort schräg aufgesetzt. Bei Anwesenheit von gelöster Kieselsäure entstehen gasförmiges Siliziumtetrafluorid und kieselfluorwasserstoffsäure Salze. Diese bilden nach ca. 2 Minuten im Wassertropfen (bzw. an dessen Oberfläche) infolge Hydrolyse eine deutliche milchige Trübung bzw. weiße Kruste von wieder ausgeschiedener „Kieselsäure“, welche beobachtet werden kann.



H i n w e i s : Nicht alle Silikate geben sofort obige Reaktion. Einige reagieren erst nach vorherigem Rösten auf der Kohle, manche Silikate müssen vorher mit Soda auf der Kohle

aufgeschlossen werden, wieder andere geben trotz Aufschluß mit Soda keine Reaktion. Dieses Verhalten kann auch zur groben Klassifizierung nach untenstehender Tabelle verwendet werden.

Reaktion erfolgt ohne Vorbehandlung	Reaktion erfolgt nach Glühen	Reaktion nach Soda-Aufschluß	Keine Reaktion nach Vorbehandlung
Amphibole Chlorit-Gruppe Cordierit Diopas Feldspäte Feldspatvertreter Ilvait Kaolinit Hemimorphit Olivin Opal Prehnit Pyroxene (Ortho-) Rhodonit Serpentin Skapolith Titanit Vesuvian Wollastonit Zeolithe Zoisit (schlecht)	Glimmer Pyrophyllit (schlecht) Talk (schlecht)	Beryll Chloritoid (schlecht) Enstatit Epidot SiO ₂ -Varietäten Pyroxene (Klino-) Spodumen Talk Topas Turmalin Zoisit	Andalusit Chloritoid Disthen Garnierit Granat-Gruppe Serpentinasbest Sillimanit Staurolith Zirkon

Tabelle zur Eintragung der äußeren optischen Kennzeichen

Mineral	Formel	Glanz	Farbe	E / F *	Strichfarbe

* Eigenfärbung oder Fremdfärbung