

Sideriet en zoutzuur: minireacties onder de microscoop

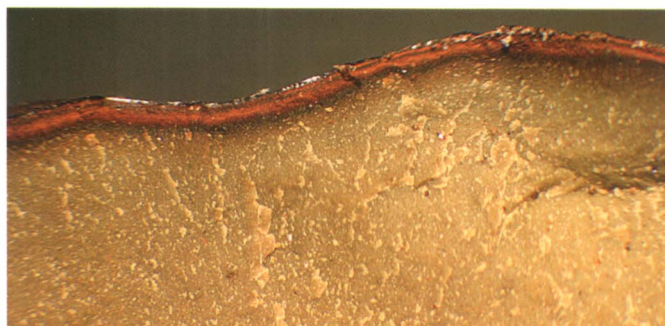
door Piet Stemvers

Voor het artikel 'Siderietconcreties langs de Maas te Venlo' door Willem Scheres in *Gea*, maart 2007, moesten foto's van de knollen worden gemaakt. Bij het doorworstelen van het materiaal dat Scheres ons ter beschikking had gesteld kwam direct de vraag naar voren: Hoe kunnen we bewijzen dat het sideriet is? Bij schatting van het gewicht leek het erop dat de stukken een verschillende samenstelling hadden. Een exacte meting van de dichtheid, vroeger soortelijk gewicht geheten, zou een indicatie kunnen geven.



Afb. 1. De doorgeslagen siderietknol.

Eerst keken we in de literatuur. In Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie vonden we dat sideriet een stof is met een dichtheid van 3,7 tot 3,9. We bepaalde de dichtheid van enkele siderietknollen: 3,35, 3,38, 3,48, 3,96 en 3,97. Het stuk met de dichtheid van 3,97 hadden we van Scheres gekregen om er chemische proeven mee te doen en we mochten het dus 'vernietigen'. Daartoe werd het in mijn zeer sterke bankschroef geklemd, maar het gaf geen krimp. Dat viel zwaar tegen, het bleek technisch



Afb. 2. Detailopname van het breukvlak.

sterk en compact te zijn, bestand tegen grove technische ingrepen. Maar tegen een slag van een moker op een beitel was het toch niet bestand en het spleet in één klap in twee gelijke delen (afb. 1). Direct na de splijting werd een detail opgenomen (afb. 2). Daar zien we de juiste kleur van het interieur en ook dat er een roodbruine coating om de sideriet zit. Misleidend is de kleur van afb. 1. Aanvankelijk was het hele interieur lichter, maar na 14 dagen open gelegen te hebben trad een sterke verdonkering op.

Sideriet is een ijzercarbonaat met als formule: FeCO_3 . Het ijzer wordt in de chemie geschreven als **Fe** en ingewijden zien dat dit ijzer hier 'tweewaardig' is. Carbonaten hebben de eigenschap dat zij onder invloed van zoutzuur ontleiden. Het ijzer wordt dan ijzerdichloride (FeCl_2), dat eerst in oplossing blijft, het carbonaatdeel wordt uiteindelijk koolstofdioxide (CO_2), dat als gas ontwijkt. Een leuke reactie, omdat je aan het bruisen kan zien dat je materiaal carbonaat bevat. Echter niet alle carbonaten bruisen even levenslustig. Sideriet is een slome. In de literatuur staat dat het met zoutzuur met een sterkte van 10% niet bruist bij kamertemperatuur. En zoutzuur van 10% is de enige samenstelling die nog verkrijgbaar is. Geen nood, bij verwarming bruist het wel.

Zoutzuurreactie onder de microscoop

Het bleek dat de Novex stereomicroscoop van Euromex, gecombineerd met de digitale camera EOS 300D van Canon, een goede combinatie is om het verloop van de reactie vast te leggen. Natuurlijk is het ongunstig om bruisend zoutzuur onder je microscoop te leggen, maar het gaat slechts om sporen zuur en de lens is voor 100% te beschermen door er een UV-filter van 48 mm onder te schroeven. Als oculair werd de bij de microscoop geadviseerde PHOT 2.5X gebruikt. De verlichting van deze Novex is zijn tijd ver vooruit geweest, want deze blijkt goed te werken met digitale fotografie. De Novex is primair voor biologische doelen ontworpen, daarom zit in de voet van de microscoop een 'koude' TL lamp met daglichtkwaliteit. Ook het opvallende licht gaat via een blauwfilter van daglichtkwaliteit. Zonder ook maar enige ingreep is de lichtkwaliteit van de opnamen perfect.

Midden in de roos is ook het hele kleine beetje warmte dat door de twee lampen afgegeven wordt. Net genoeg om het zoutzuur zoveel te verwarmen dat het langzaam gaat reageren met de sideriet en tijd overlaat om foto's te nemen. Na de reactie verdamp het water van het 10% zoutzuur in ongeveer een uur, de concentratie van het gevormde ijzerdichloride wordt langzamerhand zo groot, dat het gaat uitkristalliseren. Aan de rand van de druppel het eerst.

Uitvoering

Van het materiaal werd een miniem stukje afgebroken, zodanig dat niets van de coating mee ging (afb. 3). Hierop kwam 1 druppel zoutzuur. Geen dekglasje, zoals gewoonlijk. Eerst gebeurde er niets, daarna af en toe een gasbel tot, na vele minuten, de sideriet leuk ging bruisen (afb. 4). Duidelijk zichtbaar is dat de vloeistof nog kleurloos is. Op afb. 5 bruist de sideriet zo fors, dat het minieme stukje niet meer zichtbaar is. Bovendien is er al wat sideriet opgelost en het ontstane ijzerdichloride heeft de oplossing een wat groene kleur gegeven.

Aan het eind van de reactie is zoveel ijzerdichloride ontstaan dat de oplossing niet alleen een groene kleur gekregen heeft, maar dat ook het ijzerdichloride aan de rand gaat uitkristalliseren (afb. 6). Vanuit de gekristalliseerde rand ruikt de kristallisatie naar het



Afb. 3. Kleine stukjes concretie zonder coating.



Afb. 4. De sederiet begint te bruisen.

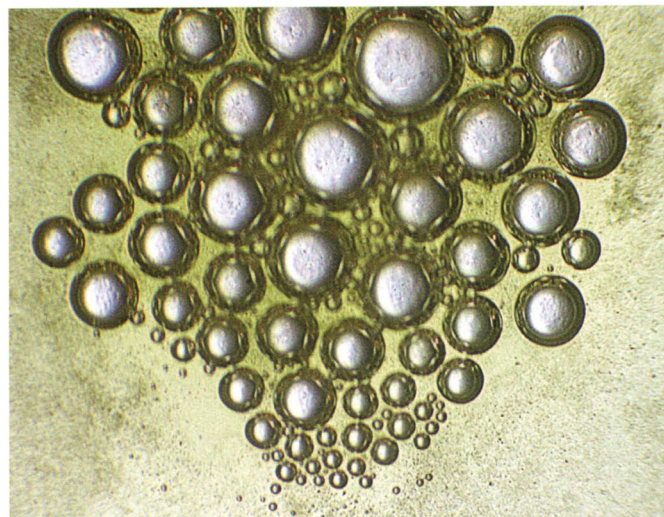
midden op. Tegelijk worden de laatste bellen CO_2 naar het midden gedreven en de vloeistof wordt ontkleurd doordat het ijzerdichloride gaat kristalliseren en daardoor niet meer in de oplossing aanwezig is (afb. 7). Het wachten is nu op het moment dat al het water verdampt is, een mooie gelegenheid om afb. 8 te nemen. Dit is de totale druppel zoutzuur geweest. Aan de buitenrand van de oorspronkelijke druppel zitten prachtige kristallen van ijzerdichloride, dan een tweede kristallisaat en binnenin grover materiaal. De kleur van de ondergrond komt vreemd over. Deze gaat over van kleurloos (links) naar grijs (rechts). Microscopisten zullen dit herkennen als de lichtbreking die optreedt als je niet op een vlak objectglaasje gewerkt hebt, maar op een objectglaasje met een holte voor vloeistof.

Ijzerdichloride in meerdere kristalvormen?

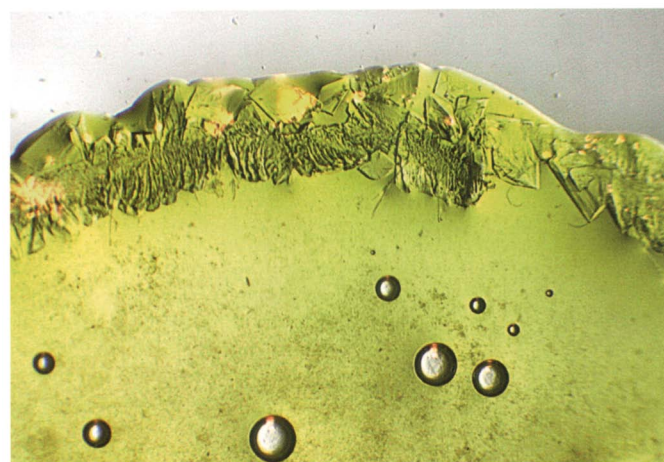
Volgens literatuurgegevens zou het tweewaardige ijzerdichloride gemakkelijk omgezet worden in het driewaardige ijzertrichloride met de formule FeCl_3 . Dit trekt volgens de literatuur uit de lucht

water aan en vervloeit dan. Daar was het wachten op, maar het gebeurde niet. Ook niet na dagen.

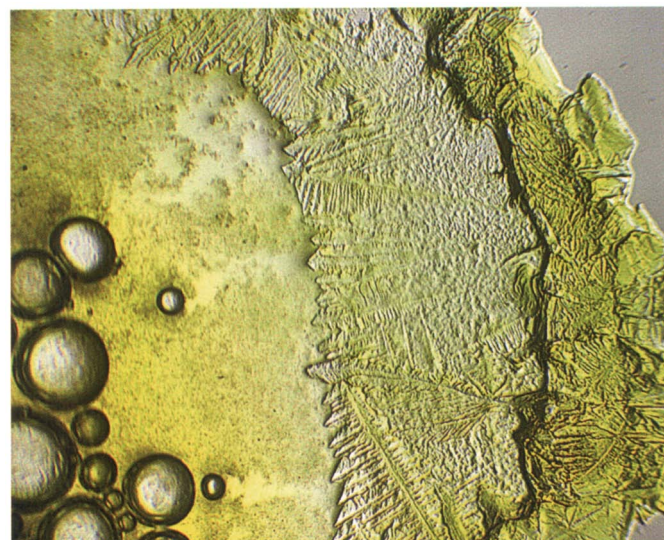
Bij het grondig bestuderen van de foto's 6, 7 en 8 bekwam mij toch een huivering. Het leek erop dat er meerdere stoffen gevormd waren. Bij afb. 6 en 7 is er ook een gele kleur te zien, bij afb. 7 zijn er twee verschillende kristalvormen te onderscheiden en bij afb. 8 zelfs drie.



Afb. 5. De reactie zet door.



Afb. 6. Kristallisatie vanaf de rand van de druppel zoutzuur.

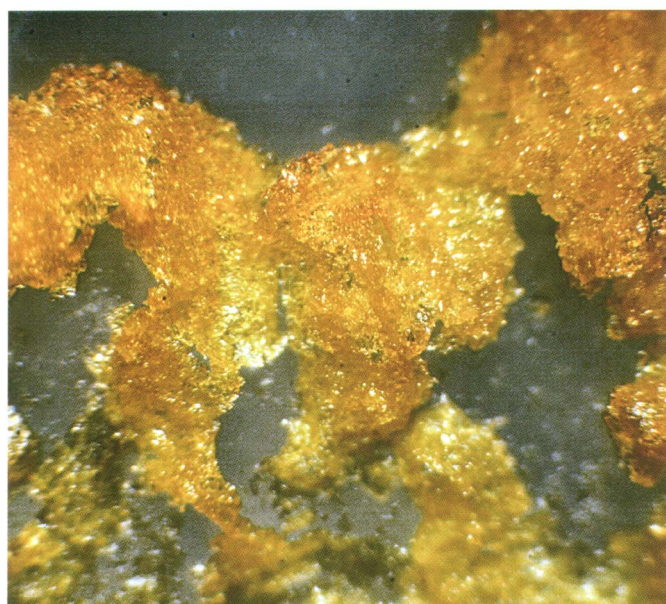


Afb. 7. De bellen worden naar het midden van de druppel gedreven.



Afb. 8. De volledig ingedampte 'druppel' zoutzuur.

We zetten de gegevens nog eens op een rij. De sideriet leek behoorlijk zuiver. Zeker is dat we de sideriet hebben zien reageren met zoutzuur onder ontstaan van CO_2 en dat er geen ijzertrichloride gevormd is, want dat had immers moeten vervloeien. Omdat er wel wat 'technisch vuil' aanwezig was besloten we de proef op grotere schaal buiten de microscoop te herhalen. Nu werd de proef uitgevoerd met 10 druppels zoutzuur bij een temperatuur van ruim 70°C . Het zoutzuur werd aan de lucht verdampt, waarbij een kristallisaat resteerde. Dit werd opgenomen in zuiver water, en hiervan kon makkelijk een helder deel opgezogen worden met een pipet, terwijl de verontreinigingen achterbleven. Deze heldere vloeistof werd bij ruim 70° verdampt en er ontstond een mooi kristallisaat, dat echter niet groen, maar lichtgeel was (afb. 9). Een voor de hand liggende conclusie is dat ijzerdichloride kan uitkristalliseren met verschillende hoeveelheden kristalwater aan boord. De gele kristallen, die bij hoge tem-



Afb. 9. Het kristallisaat, dat niet groen, maar geel is.

peratuur ontstonden, zouden dan het minste water bevatten.

Wie geeft goede informatie? Tegenwoordig hoeft je daar je huis niet meer voor uit want je gaat speuren via Google. Na enige tijd was het raak. Er blijken drie kristaltypen van ijzerdichloride te bestaan:

$\text{FeCl}_2 \cdot 0\text{H}_2\text{O}$. Zonder kristalwater. Kleur: bleek geel tot wit.

$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Met 2 moleculen kristalwater. Kleur: zeer bleek groen

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Met 4 moleculen kristalwater. Kleur: bleek groen.

Aan de hand van wat hierboven beschreven is, durf ik met een redelijke zekerheid te zeggen dat: afb. 9 ijzerdichloride zonder kristalwater weergeeft, afb. 6, 7 en 8 geven aan de buitenrand ijzerdichloride met 4 moleculen kristalwater en afb. 7 en 8 laten als tweede kristallisaat het ijzerdichloride met 2 moleculen kristalwater zien.

Zo kan met een eenvoudig proefje, een geschikte microscoop en digitale fotoapparatuur een interessant chemisch proces worden gevolgd, dat met voor ieder toegankelijke literatuur kan worden verklaard. Dat de onderzochte concretie een siderietknol is, werd intussen duidelijk aangetoond.