

**Inhoud:**

Carbonaat-mineralen: hun determinatie via chemische analyse II . . . . .	37	Het ei van Columbus . . . . .	62
Seismische exploratie van de continentale bovenmantel . . . . .	45	Musea . . . . .	63
De fosfaatmineralen van Blaton (Henegouwen, België) . . . . .	51	Boekbesprekingen . . . . .	64
Plooiën en breuken: een kwestie van buigen of barsten . . . . .	57		

**Carbonaat-mineralen: hun determinatie via chemische analyse II**

door Dr. R. A. Kühnel\*)

In het eerste deel van dit artikel (Gea, maart 1986) werd een indruk gegeven van de mogelijkheden tot determinatie van carbonaatmineralen via eenvoudige chemische analyses. In deze tweede en laatste aflevering zullen we de chemische bepalingen voor de meest voorkomende metalen in carbonaten beschrijven. Bij het beschrijven hielden we het oog gericht op de 26 mineralen, die in Tabel VI van de voorgaande aflevering zijn opgenomen. Deze selectie zal bij benadering de meest algemene voorkomende carbonaatmineralen bevatten. Het is natuurlijk heel goed mogelijk dat u in uw collectie nog andere hebt. Een lijst met gereedschap en hulpmiddelen die bij de proeven gebruikt kunnen worden vindt u op pag. 43; zie ook afb. 4. Ook is een opsomming van de te gebruiken chemicaliën gegeven (pag. 44). Het zal voor de beginnende doe-het-zelver in de chemie vaak een probleem zijn, hoe hij of zij aan zijn reagentia kan komen. Voor tips wat dit betreft verwijzen we naar de Bijlage.

Ten overvloede willen we nog eens wijzen op het verschil tussen oplossen en ontsluiten: bij oplossen komt **dezelfde** stof na indampen weer terug. Bij ontsluiten verandert de stof tijdens het proces en na indampen blijkt een **andere** stof te zijn ontstaan. Wanneer deze nieuwgevormde stof in water oplosbaar is kunnen we deze oplossing voor vele van onze proeven gebruiken. We zullen voor deze oplossing voortaan de aanduiding "zoutoplossing van het mineraal" gebruiken.

Achtereenvolgens zullen de volgende metalen aan de orde komen: 1. calcium, 2. magnesium, 3. ijzer, 4. mangaan, 5. nikkel, 6. zink, 7. kobalt, 8. cadmium, 9. strontium, 10. barium, 11. lood, 12. koper, 13. aluminium, 14. natrium, 15. zeldzame aarden.

Natuurlijk bestaan er nog vele andere proeven dan de hier genoemde. De gegeven selectie is bedoeld voor beginners. Gevorderden zullen waarschijnlijk ook de aan het slot genoemde literatuur willen raadplegen.

**Bepaling van CALCIUM** (chemisch symbool: Ca)

Calcium komt in de volgende carbonaatmineralen van Tabel VI voor:

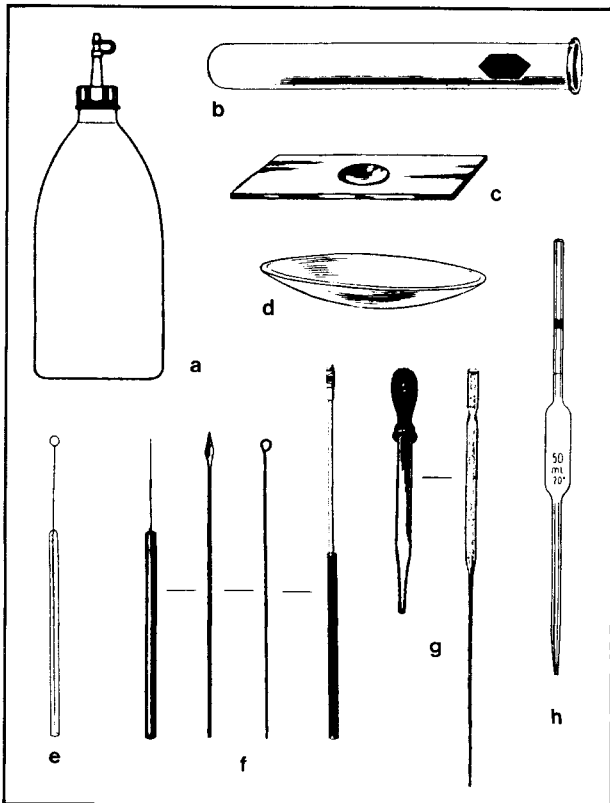
calciet:  $\text{CaCO}_3$ ;  
 aragoniet:  $\text{CaCO}_3$ ;  
 dolomiet:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ;  
 ankeriet:  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ ;  
 barytoalciet:  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ;  
 kutnahoriet:  $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ;  
 manganocalciet:  $(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$ ;  
 en vele andere.

Het bepalen van calcium is niet zo gemakkelijk, omdat veel andere metalen storend kunnen werken of overeenkomstige reacties geven. De beste bepaling, waarbij we dan wel over een microscoop moeten beschikken, is de volgende:

**Kristallochemische test**

Het fijngeveerd mineraal wordt in reactie gebracht met een druppeltje 10% zoutzuur (soms lukt dit pas na verwarmen). Na droogdampen wordt het achterblijvende residu opgelost in gedestilleerd water. Met deze zoutoplossing van het mineraal worden de volgende proeven uitgevoerd. Een druppel van de oplossing wordt op een objectglaasje gebracht, samen met een klein druppeltje 10% zwavelzuur. Direct na deze toevoeging, of tijdens het opdrogen van de druppel, ontstaan gipskristallen ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Soms zijn deze kristallen naald- of latvormig. Bij snelle kristallisatie ontstaan vaak karakteristieke tweelingkristallen, die

\*) Nederlandse bewerking uit het Engels: J.M.A. Zwagemakers en J. Stemvers-van Bemmel. Het eerste deel van dit artikel verscheen in Gea, 1986, nr. 1.



Afb. 4. Enkele voorwerpen uit het chemische instrumentarium. a. polytheen flesje met sluiting; b. reageerbuis; c. voorwerpglasje; d. horlogeglasje; e. öse, 4 cm platina-draad met oogje, ingesmolten in glasstaafje; f. stalen öse met naaldhouder; g. capillairs; h. pipet. De tekeningen zijn niet op schaal. Ze zijn ontleend aan het Tamsonboek, de catalogus voor laboratoriumprodukten van P.M. Tamson b.v. te Zoetermeer.

bekend zijn als "zwaluwstaarten"; deze vormen in veel gevallen radiaalstralige aggregaten. Zie afb. 5 en 6. Uit een verdunde oplossing verloopt de kristallisatie vanaf de rand van de druppel naar het centrum toe.

Hebben we een polarisatiemicroscop dan doven bij gekruiste nicols (polarisatiefilters) de gipskristallen uit bij een hoek van  $37,5^\circ$  of  $52,5^\circ$  ten opzichte van de lengteaas. De reactie wordt verstoord bij een te hoge zuurgraad (in dat geval een lagere concentratie zwavelzuur proberen, b.v. 1%). In een dergelijk geval kan men ook een korreltje natriumacetaat toevoegen. Storend werken ook hoge concentraties ijzer of aluminium. In een dergelijk geval moeten we deze metalen eerst uit de oorspronkelijke oplossing verwijderen. Dit kan door aan de oplossing een klein druppeltje ammoniak toe te voegen. Er ontstaat dan een neerslag van ijzer- (bruin) of aluminium-(wit)hydroxyde. Dit wordt afgefilterd en in het heldere filtraat kan dan de calciumtest uitgevoerd worden op de aangegeven methode.

Wanneer barium of strontium aanwezig is ontstaat direct na het toevoegen van zwavelzuur aan de oplossing een fijn wit neerslag zonder enige opmerkelijke kristalvorm. Later groeien dan uit de resterende oplossing de typische gipskristallen. De gevormde gipskristallen kunnen opgelost worden in een ruimere druppel warm gedestilleerd water terwijl het neergeslagen barium- of strontiumsulfate onoplosbaar blijft.

Als magnesium of andere elementen de zoutoplossing verontreinigen, dan ontstaan bij de calciumtest radiaalstra-

lige aggregaten, zogenoemde "zeeëgels", van gips of anhydriet (afb. 5 en 6. Zie ook afb. 3 in het eerste deel van dit artikel. De daar afgebeelde "zeeëgels" zijn van anhydriet en niet van gips, zoals het bijschrift vermeldt). In het algemeen geldt, dat de mooiste kristallen langzaam groeien.

### Bepaling van MAGNESIUM: Mg

Dit komt voor in de volgende mineralen van Tabel VI: magnesiet:  $MgCO_3$ ; ankeriet:  $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$ ; dolomiet:  $CaMg(CO_3)_2$ ; kutnahoriet:  $Ca(Mn,Mg,Fe)(CO_3)_2$ ; hydromagnesiet:  $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ ; gaspeiet:  $(Ni,Mg,Fe)CO_3$  en vele andere.

Zie voor de calcium- en ijzerhoudende mineralen ook de calcium- en ijzerbepalingen.

In hydromagnesiet vinden we zowel "chemisch gebonden" (OH-groep) als kristalwater ( $H_2O$ -moleculen). Dit kan bepaald worden op de manier zoals op pag. 28 van deel I beschreven is.

### Kristallochemische test

Het mineraal wordt eerst in reactie gebracht met 10% zoutzuur en het reactieproduct wordt drooggedampt. Daarna lossen we het residu op in enige druppels gedestilleerd water. Voeg aan een druppel van de verkregen zoutoplossing enige kleine kristallen ammoniumchloride, enkele kristallen natriumfosfaat en een druppeltje ammoniak toe. Onmiddellijk ontstaan kleine, X-vormige kristallen.

Als we verdunde oplossingen gebruiken verloopt het uitkristalliseren langzamer, maar dan ontstaan grotere, hemimorfe kristallen (boven- en onderkant zijn bij hemimorfe kristallen verschillend). Zie afb. 7.

Om grotere en perfecte kristallen te krijgen is het aan te bevelen geen ammoniak toe te voegen, maar dan moet de zoutoplossing wel neutraal zijn (controleren met pH-papier).

De storende invloed van ijzer (kutnahoriet en ankeriet), aluminium en aardalkali-metalen kan verhinderd worden door een klein kristal of een druppel citroenzuur toe te voegen. (N.B.: De voornaamste aardalkali-metalen zijn calcium, barium en strontium.)

### Bepaling van IJZER: Fe (ferrum)

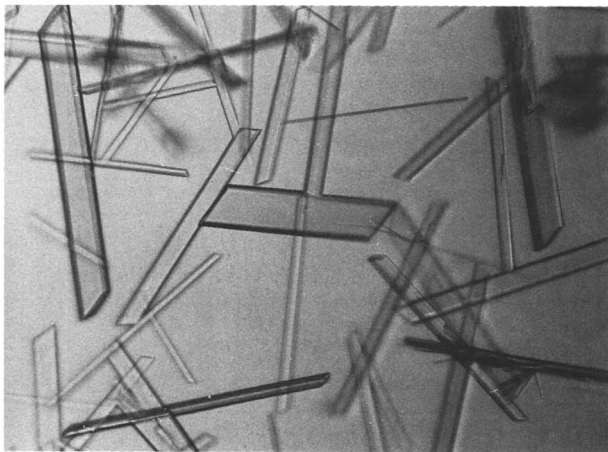
IJzer komt voor in:

ankeriet:  $CaFe(CO_3)_2$  of  $Ca(Fe,Mg)(CO_3)_2$ ; kutnahoriet: in dit geval  $Ca(Mn,Mg,Fe)(CO_3)_2$ ; sideriet:  $FeCO_3$ ; gaspeiet:  $(Ni,Mg,Fe)CO_3$

Zie voor de eerste twee mineralen ook de opmerking, gemaakt bij de calciumbepalingen.

### Wrijftest

Een korreltje van het mineraal wordt samengewreven met een korreltje kalium-bisulfaat ( $KHSO_4$ ). Door op het fijngewreven mengsel een paar maal te ademen wordt het een beetje vochtig gemaakt. Aan dit mengsel wordt dan een klein kristalletje kalium-ferricyanide (rood-bloedloozout) gevoegd en het "malen" begint opnieuw. Bij aanwezigheid van tweewaardig ijzer (zoals dit in bovenstaande mineralen het geval is) zal er een blauw poeder ontstaan. Indien we bovenstaande procedure uitvoeren met in plaats



**Afb. 5. Calciumproef.** Grote latvormige en naaldvormige enkelkristallen van calciumsulfaat-hydraat (synthetisch "gips"),  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Grote kristallen kristalliseren langzaam uit een neutrale oplossing zonder verontreinigingen.



**Afb. 6.** Bij snelle kristallisatie ontstaan radiaalstralige aggregaten van naaldvormige kristallen, de zogenoemde "zeeëgels" van gips.

van kalium-ferricyanide wat dimethylglyoxiem dan zal bij het samenwrijven een rood poeder het resultaat zijn bij tweewaardig ijzer.

IJzer komt ook in driewaardige vorm voor, al is dat niet het geval bij de carbonaten. Een voorbeeld van ijzer in driewaardige vorm geeft strengiet, ijzerfosfaat ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Dit kunnen we op dezelfde manier aantonen als in de eerste wrijftest is aangegeven, alleen moeten we dan in plaats van rood-bloedloogzout wrijven met geel-bloedloogzout of kalium-ferricyanide. Een blauw poeder duidt dan op driewaardig ijzer.

#### Contactafdruk-test

Breng op het oppervlak van het mineraal een druppel 10% zoutzuur, laat dit enige seconden inwerken en druk dan het natte deel van het mineraal op een stukje filtreerpapier. Laten we hierop een druppel van een 1% kalium-ferricyanide-oplossing (dus rood-bloedloogzout) vallen dan wijst een blauwe vlek op de aanwezigheid van tweewaardig ijzer.

Een gemakkelijke variatie van deze test verkrijgt u door

het filtreerpapier vooraf te behandelen met een rood-bloedloogzoutoplossing en dit te laten drogen. Dit aldus behandelde papier blijft lang goed en kan direct, eventueel ook in het veld, gebruikt worden om ijzer in mineralen aan te tonen. Het enige wat we dan hebben te doen is het met zoutzuur nat gemaakte stuk mineraal op dit voorbewerkte papier te houden: de blauwe vlek ontstaat direct bij aanwezigheid van tweewaardig ijzer. Op dezelfde manier kunnen we – bij andere mineralen dan carbonaten – driewaardig ijzer aantonen als we papier nemen dat we met geel-bloedloogzout hebben voorbewerkt.

#### Druppeltest

Voorgaande testen kunnen ook als druppeltesten toegepast worden. In deze gevallen ontsluiten we het mineraal eerst met wat zoutzuur, dampen het reactieproduct droog en lossen deze verbinding op in wat gedestilleerd water. Afhankelijk van de toestand waarin het ijzer zich bevindt ontstaat met een druppeltje van geel- of rood-bloedloogzoutoplossing een blauw neerslag.

Een andere druppeltest is de volgende. Aan een zwakzure zoutoplossing van het mineraal voegen we een druppel van een 1%-ige oplossing van kalium-mercuri-thiocyanide toe. In aanwezigheid van ijzer ontstaat dan een rode verkleuring van de oplossing.

#### Bepaling van MANGAAN: Mn

Mangaan komt voor in:  
 rhodochrosiet:  $\text{MnCO}_3$ ;  
 kutnahoriet:  $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ;  
 manganocalciet:  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$

#### Wrijftest

Het gepoederde mineraal wordt voorzichtig zachtjes verwarmd in een testbuisje met een mengsel van zoutzuur (10%) en salpeterzuur (10%). Na afkoeling wordt een klein deel van het reactieproduct samengewreven met enige korrels zilvernitraat. Voegen we nu een druppeltje ammoniak toe dan ontstaat, bij aanwezigheid van mangaan, een zwarte vlek.

#### Druppeltest

Een korrel van het mineraal wordt ontleed in een druppel 10% salpeterzuur. Aan deze druppel voegt men, ook als het mineraal niet geheel is ontleed, enige korrels natriumbismuthaat toe ( $\text{NaBiO}_3$ ). Rondom de mineraalkorrel en/of het reactieproduct ontstaat nu een violette ring van permanganaat.

#### Pareltest

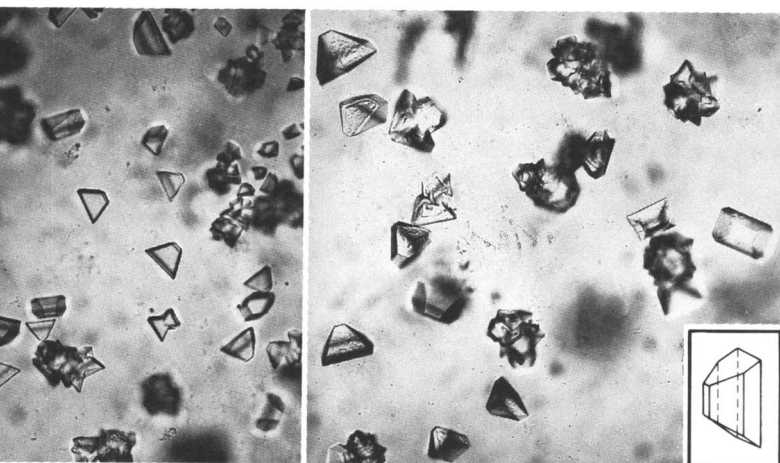
Wrijf een kleine hoeveelheid van het mineraal samen met wat soda. Breng een weinig van dit mengsel in het oogje van de platinaöse en verhit dit in een oxyderende gasvlam (eventueel eerst de platinaöse verhitten en het gloeiende oogje in het mengsel dopen, dan weer verhitten). Mangaanhoudende mineralen geven een prachtige blauw-groene parel wanneer ze samengesmolten worden met soda.

#### Bepaling van NIKKEL: Ni

Nikkel komt voor in het zeldzame mineraal gaspeiet, dat appelgroen gekleurd is.

#### Wrijftest

Wrijf een korrel van het mineraal samen met een korrel  $\text{KHSO}_4$  (kaliumbisulfaat). Voeg een korrel dimethyl-



**Afb. 7. Magnesiumproef.** Twee foto's van de hemimorfe, kleurloze kristallen van magnesium-ammoniumfosfaat-hydraat (synthetische "struviet"):  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , uit hetzelfde preparaat: links geeft een eerder groeistadium weer dan rechts. Inzet: tekening van een hemimorf kristal van deze stof.

glyoxiem en een kleine korrel ammoniumcarbonaat toe en wrijf opnieuw. Een rose-rood poeder wijst op de aanwezigheid van nikkel.

#### Druppeltest

Het fijngevreven mineraal laat men reageren met 10% zoutzuur. Het reactieproduct wordt drooggedampt en opgelost in gedestilleerd water. Deze zoutoplossing van het mineraal dient neutraal te zijn. Doe een druppel ervan op een stuk filtreerpapier. Doe een korrel dimethylglyoxiem in het midden van de vlek. Voeg een druppel alcohol toe en houd het filtreerpapier met de vlek boven een open fles ammoniak. Wanneer er nikkel aanwezig is zal rondom de korrel van het reagens een rode ring verschijnen.

#### Bepaling van ZINK: Zn

De volgende mineralen uit tabel VI bevatten zink: smithsoniet:  $ZnCO_3$ ; hydrozinkiet:  $Zn_5(OH)_3(CO_3)_2$ ; rosasiet:  $(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$  en ook aurichalciet  $(Zn,Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

De laatste twee mineralen worden ook genoemd bij de bepaling van koper; zie hiervoor de druppeltest voor koper en zink samen.

#### Kristallochemische test

Laat het mineraal volledig met 10% zoutzuur reageren, damp droog en los het residu op in gedestilleerd water. Breng een druppel van deze zoutoplossing van het mineraal op een voorwerpglasje (zo mogelijk met uitholling), damp hem droog en voeg een druppel azijnzuur (10%) en een klein druppeltje kalium-mercuri-thiocyanide-oplossing toe. Na korte tijd worden er witte, dendritische (veervormige) kristallen van koper-mercuri-thiocyanide gevormd, zie afb. 8. Een soortgelijke reactie treedt op bij koper en cadmium. Kobalt geeft blauwe, staafvormige kristallen.

#### Bepaling van KOBALT: Co

Kobalt komt voor in sferocobaltiet:  $CoCO_3$ .

#### Kristallochemische test

Het fijngepoederde mineraal laat men reageren met 10% zoutzuur; het reactieproduct wordt drooggedampt en opgelost in gedestilleerd water. Met deze oplossing worden de testen uitgevoerd.

Aan een druppel van de oplossing in een testbuisje wordt een klein beetje azijnzuur toegevoegd en dit geheel wordt verwarmd tot  $50^\circ C$ , bijvoorbeeld in een waterbad van  $55^\circ$ . Dan wordt een druppel van een oplossing van kalium-mercuri-thiocyanide toegevoegd. Er ontstaan goed gevormde blauwe kristallen van kobalt-mercuri-thiocyanide, waarvan de kleur en de vorm kenmerkend zijn voor kobalt. Zie afb. 9.

Kalium-mercuri-thiocyanide geeft ook neerslagen met zink en cadmium, maar de kleur van deze neerslagen is wit. Wanneer koper aanwezig is ontstaan groene kristallen, die eveneens gemakkelijk herkenbaar zijn. Bij aanwezigheid van ijzer wordt het gehele preparaat roodachtig bruin gekleurd zonder dat er een neerslag ontstaat.

#### Bepaling van CADMIUM: Cd

Cadmium komt voor in het vrij zeldzame otaviet:  $CdCO_3$ .

#### Kristallochemische test

1. Een druppel van de zoutoplossing van het mineraal wordt volledig verdampt. Aan het residu wordt een druppel verzadigd rubidiumchloride toegevoegd. Uit de oplossing groeien langzaam rhombische kristallen van cadmium-rubidiumchloride ( $CdCl_2 \cdot 4RbCl$ ). De reactie kan echter verstoord worden door lood, (bismut) en koper.

2. Ook met kalium-mercuri-thiocyanide (zie kobalt en zink) worden kristallen gevormd, deze zijn hemimorf (onder- en bovenkant van het kristal zijn ongelijk). Omdat zink, kobalt en koper de reactie verstoren dienen deze metalen vooraf te worden verwijderd door ze met ammoniak neer te slaan.

#### Bepaling van STRONTIUM: Sr

Strontium komt voor in strontianiet:  $SrCO_3$ .

#### Vlamtest

Dit is een heel eenvoudige en toch zeer duidelijke test voor het aantonen van strontium. Het fijngepoederde

**Afb. 8. Zinkproef.** Dendritische kristallen van zink-mercuri-thiocyanide:  $Zn(CNS)_2 \cdot Hg(CNS)_2$ .



mineraal wordt nat gemaakt met 10% zoutzuur en opgebracht in het oogje van een platinadraad of grafietaafje. In contact met de oxyderende vlam ontstaat nu een dieprode kleur.

#### Kristallochemische test

Het mineraal laten we reageren met 10% zoutzuur en het reactieproduct wordt volledig drooggedampt. Het residu wordt opgelost in een druppel gedestilleerd water. Aan deze druppel, die neutraal moet zijn, wordt een druppel 10% ammoniumtartraat-oplossing toegevoegd. Uit deze vloeistof groeien tetragonale kristallen met vierkante of rechthoekige vormen. Dit zijn strontiumtartraat-kristallen. Op dezelfde wijze kunnen evenwel ook bariumtartraat-kristallen ontstaan. Deze laatste zijn echter monoklien en vertonen veel scheve vormen. In geval van twijfel is het aan te bevelen de vlamtest uit te voeren. Bariumzouten kleuren de vlam duidelijk groen. (Zie ook bij bariumbepalingen.)

#### Bepaling van BARIUM: Ba

Barium komt voor in barytocalciet:  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  en witheriet:  $\text{BaCO}_3$ .

#### Vlamtest

Het fijngepoederde mineraal wordt nat gemaakt met 10% zoutzuur en een beetje van het reactieproduct wordt op een platinaoese (oogje van platinadraad) of een grafietaafje gebracht. Als we dit in het oxyderende (kleurloze) deel van een glasvlam houden krijgt de vlam een geelgroene kleur.

#### Druppeltest

Een klein beetje van het fijngepoederde mineraal wordt in reactie gebracht met 10% zoutzuur en het geheel wordt drooggedampt. Het drooggedampte residu wordt opgelost in enige druppels 1% zoutzuur. Aan deze oplossing voegen we een klein beetje natrium-acetaat toe om de zuurgraad te verlagen. Aan een neutrale oplossing dient een druppeltje azijnzuur te worden toegevoegd. (De zuurgraad is te bepalen met lakmoes- of pH-papier.)

Vervolgens voegen we een druppel van een 10% kaliumbichromaat-oplossing toe. Als we dit preparaat even laten staan zal langzaam geel barium-chromaat uitkristalliseren. Bij optimale omstandigheden van zuurgraad en verdamping ontstaan er goed gevormde vierkante en rechthoekige gele kristallen, die onder de microscoop gemakkelijk herkenbaar zijn.

Als we aan een zoutoplossing van een bariumhoudend mineraal een druppeltje verdund zwavelzuur (1%) toevoegen, dan zal er een wit neerslag ontstaan van in water onoplosbaar bariumsulfaat.

Dit neerslag ontstaat ook met andere kationen, zoals calcium, maar het neerslag van calciumsulfaat (gips) lost op in veel water bij verwarmen, terwijl dit met bariumsulfaat niet het geval is.

#### Kristallochemische test

Een druppel van de zoutoplossing van het mineraal, zoals deze werd verkregen in de druppeltest, wordt op een voorwerpglasje gebracht. In deze druppel brengen we een klein beetje ammonium-silicium-fluoride. Er ontstaan dan kleurloze, langprismatische kristallen. De oplossing moet wel iets zuur zijn, dus eventueel aanzuren met zeer weinig zoutzuur. Onder licht zure omstandigheden zullen calcium en strontium niet neerslaan. Is de zuurgraad niet



Afb. 9. Kobaltproef. Naaldvormige kristallen van kobaltmercuri-thiocyanide:  $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot \text{Hg}(\text{CNS})_2$ . Deze zijn blauw en doorzichtig.

laag genoeg, dan kunnen calcium en strontium soortgelijke reacties als barium geven. Oppassen is dus geboden. In geval van twijfel altijd de vlamtest uitvoeren; deze geeft alleen met barium een groene vlam, terwijl met strontium een felrode en met calcium een lichtgeelrode vlam ontstaat.

#### Bepaling van LOOD: Pb (plumbum)

Lood komt voor in cerussiet:  $\text{PbCO}_3$  en hydrocerussiet:  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ .

#### Wrijftest

Een kleine hoeveelheid van het mineraal wordt samengewreven met enkele korrels kaliumbisulfaat. Het verkregen mengsel wordt door erover te ademen enigszins vochtig gemaakt. Aan dit mengsel wordt een klein beetje kaliumjodide toegevoegd en het geheel wordt opnieuw samengewreven.

Indien er lood aanwezig is zal het reactieproduct een gele kleur krijgen. Sommige mineralen reageren reeds direct bij wrijven met kaliumjodide zonder dat het kaliumbisulfaat toegevoegd hoeft te worden, dit zal in de regel bij de twee bovenstaande mineralen het geval zijn.

#### Druppeltest

Het mineraal wordt ontleed met 10% salpeterzuur en de verkregen vloeistof wordt verdund met enige druppels gedestilleerd water. Nu kunnen we de volgende twee testen uitvoeren:

a. Aan een druppel van deze zoutoplossing van het mineraal wordt een druppel 10% zoutzuur toegevoegd. Wanneer we een wit neerslag krijgen wijst dit op de aanwezigheid van lood, zilver of kwik in chloridevorm. Wanneer we het buisje waarin de reactie is uitgevoerd verhitten dan zal, als er loodchloride is neergeslagen, deze neerslag weer verdwijnen.

Eventuele neergeslagen chloriden van zilver en kwik reageren niet.

b. Aan een druppel van de zoutoplossing van het mineraal wordt een druppel van een 1% kaliumchromaat-oplossing of een klein kristal kaliumchromaat toegevoegd (een 10% oplossing verdunnen!). Indien lood aanwezig is ontstaat een geel neerslag van loodchromaat.

### Kristallochemische test

Het witte loodchloride dat tijdens de druppeltest is gevormd kan onder de microscoop worden bekeken. Wit loodchloride komt voor in plaatvormige, orthorhombische kristalletjes. Bij snelle kristallisatie zullen dendritische kristallen met een karakteristieke X-vorm zijn ontstaan. N.B. Loodchloride ontstaat ook wanneer we het mineraal laten reageren met 10% zoutzuur en het reactieproduct droogdampen. **Het is onoplosbaar in water.**

### Bepaling van KOPER: Cu (cuprum)

Koper komt in verscheidene carbonaatmineralen voor, zoals:

azuriet:  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ; malachiet:  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ;  
rosasiet:  $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ; aurichalciet:  
 $(\text{Zn,Cu})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ .

Zoals u ziet zijn al deze kopermineralen basische carbonaten, d.w.z. ze bezitten een basische OH-groep of, zoals reeds eerder gezegd, "chemisch gebonden water". Hoe dit bepaald kan worden hebben we al eerder gezien (pag. 28 Gea, maart 1986). De zeer opmerkelijke kleur (blauw of groen) kan bij het verhitten van het mineraal (ontwateren zo u wilt) aanzienlijk bleker worden of zelfs geheel verdwijnen. Een treffend voorbeeld hiervan is chalcantiet ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), geen carbonaat dus, maar een sulfaat. Als we de fraai diepblauwe kristallen verhitten ontwijkt er water en blijft er een zuiver wit poeder achter; maken we dit weer vochtig met wat water dan komt de blauwe kleur terug.

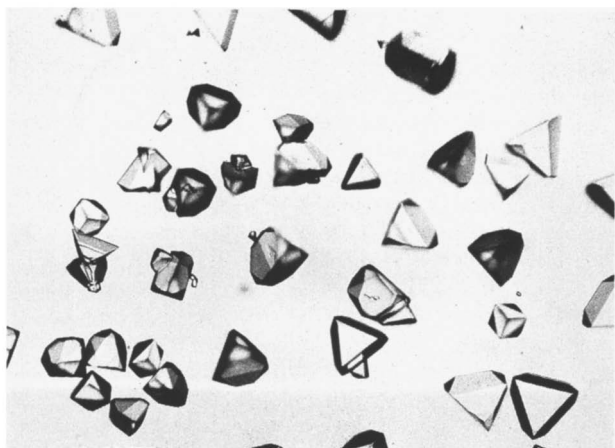
Hoewel de kleur en de vorm van kopermineralen vaak zeer duidelijk is — niemand zal malachiet en azuriet verwisselen — zijn toch een paar testen niet overbodig.

Als we naar de formules van rosasiet en aurichalciet kijken dan zien we dat we hier ook een zinkbepaling moeten uitvoeren, naast de reactie op koper.

### Vlamtest

Dit is een zeer eenvoudige test die een duidelijke indicatie geeft. Wel is het verstandig als men deze test uitvoert eerst eens te kijken naar de overeenkomstige test met bariumionen. Beide metalen (elementen) geven een groene vlam maar die van koper is veel meer blauwachtig groen. Voor de uitvoering mengen we een beetje fijn gepoederd

Afb. 10. Aluminiumproef. Kleurloze, tetraëdrische kristallen van cesium-aluminiumsulfaat-hydraat:  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .



mineraal met een druppel 10% zoutzuur en brengen dit op een platinaöse of grafietstaafje. In contact met de oxyderende vlam ontstaat de opmerkelijke blauwgroene kleurverandering van de vlam.

### Wrijftest

Een kleine hoeveelheid van het mineraal wordt in een mortiertje fijn gewreven met enige korrels kalium-ferrocyanide (geel-bloedloogzout). Na enig wrijven zal er roodachtig-bruin koper-ferrocyanide verkregen worden indien koper in het mineraal aanwezig is.

### Kristallochemische test

Het fijngewreven mineraal laat u reageren met 10% zoutzuur en het reactieproduct wordt drooggedampt. Het residu dat achter blijft wordt nu ontsloten in een weinig verdund (10%) azijnzuur. Als aan deze zure oplossing een druppel van een kalium-mercuri-thiocyanide-oplossing wordt toegevoegd zullen er geelachtig groene kristallen ontstaan met een langgerekte vorm. Bij een hoge concentratie van koper zullen de kristallen aggregaten vormen. Indien wij deze test uitvoeren met aurichalciet of rosasiet, mineralen die naast koper ook zink bevatten, wacht ons een verrassing. In plaats van de geelachtig groene kristallen ontstaat nu een diepviolet gekleurd kristallijn neerslag door de vorming van een complexe verbinding, die uit zink-, koper- en kwik-(mercuri)-thiocyaniden bestaat.

### Bepaling van ALUMINIUM: Al

Aluminium komt voor in dawsoniet:  $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

### Wrijftest

Een kleine hoeveelheid van het mineraal wordt samengeveven met een klein beetje alizarine-S. Na ongeveer een minuut wordt het mengsel nat gemaakt met een druppel ammoniak. Een rood gekleurd produkt geeft de aanwezigheid van aluminium aan. Het is ook hier aan te bevelen een blanco test mee te nemen. Indien er geen aluminium aanwezig is blijft de proef namelijk violet gekleurd. Deze methode is minder geschikt voor sterkgekleurde aluminiumhoudende mineralen omdat de achtergrondkleur dan te veel interveniëert. Dit is natuurlijk niet het geval bij dawsoniet, dat wit of kleurloos is.

### Kristallochemische test

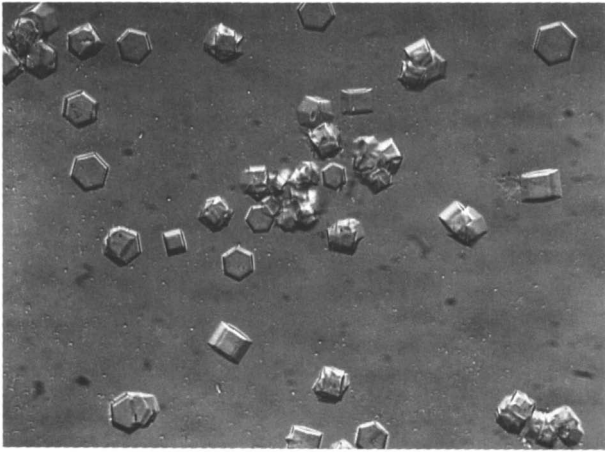
Het mineraal wordt in reactie gebracht met 10% zoutzuur; het reactieproduct wordt drooggedampt. Het residu wordt opgelost in een paar druppels gedestilleerd water. Een druppel van deze oplossing wordt op een voorwerpglasje gebracht en gemengd met een klein kristal cesiumsulfaat. Er zullen dan goedgevormde, vlakkenrijke, kubische kristallen ontstaan van het cesium-aluminium-dubbelsulfaat:  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Zijn de concentraties te hoog dan ontstaan dendritische kristallen. Afb. 10.

### Bepaling van NATRIUM: Na

Natrium komt voor in natron (soda):  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en dawsoniet:  $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

### Oplostest

In het geval van natron is het al heel eenvoudig. Dit is namelijk het enige carbonaatmineraal dat in water oplost. De oplossing voelt zeepachtig aan zoals iedereen die wel eens soda voor huishouddoeleinden opgelost heeft weten zal. Voegen we aan deze oplossing een druppel 10% zoutzuur toe dan zal onder hevig bruisen  $\text{CO}_2$ -gas vrijkomen.



Afb. 11. Natriumproef. Pseudohexagonale kristallen van natrium-silicium-fluoride:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Deze schijnbaar hexagonale kristallen zijn kleurloos.

\*

De vergrotingsfactor is bij alle foto's van kristallochemische proeven 120 x.

\*

#### Vlamtest

Het fijngepoederde mineraal wordt nat gemaakt met 10% zwavelzuur. Hebben we met natron te doen dan zal een hevig bruisen het gevolg zijn. We brengen nu een weinig van het reactieproduct op een platinaoese of grafietstaafje en brengen dit in een oxyderende vlam. In aanwezigheid van natrium zal de vlam zich sterk geel kleuren.

#### Kristallochemische test

Het mineraal wordt in reactie gebracht met 10% zoutzuur. Het reactieproduct wordt in gedestilleerd water opgelost. Een druppel van deze oplossing wordt op een voorwerp-glaasje gebracht. De oplossing moet zwak zuur zijn; dit is te controleren met lakmoespapier, dat naar blauw zal omslaan – zo niet, dan iets aanzuren met zoutzuur. Dicht bij de rand van de druppel wordt een klein kristal ammonium-silicium-fluoride,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , aangebracht. Na enkele minuten ontstaan in het midden van de druppel goed gevormde prismatische of tabulaire kristallen van natrium-silicium-fluoride. Bij een hoge concentratie ontstaan kristalskeletten in hexagonale stervorm. Afb. 11.

#### Bepaling van zeldzame aarde-mineralen: Z.A.

De zeldzame aarde-elementen cerium en lanthanum komen o.a. voor in het carbonaatmineraal bastnäsiet:  $(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$ .

Helaas zijn voor de zeldzame aarde-elementen geen specifieke microchemische bepalingen voorhanden. Hun determinatie is voor amateurs nauwelijks weggelegd en zal doorgaans in een geologisch laboratorium moeten gebeuren. We kunnen niet meer dan een vuistregel geven. Bastnäsiet is rose-rood. Andere carbonaatmineralen die rose kunnen zijn bevatten calcium, magnesium, ijzer, mangaan of kobalt: rhodochrosiet met Mn; manganocalciet met Ca en Mn; sideriet met Fe; dolomiet met Ca en Mg; sferocobaltiet met Co. Wanneer Ca, Mg, Fe, Mn, Co niet kunnen worden aangetoond, kan men sterk aan bastnäsiet gaan denken. Dit geldt vooral als het materiaal

uit Zweden (Bastnäs!) komt. Maar bastnäsiet kan ook elders voorkomen, en is dan wellicht niet als zodanig herkend.

#### Goede raad bij microchemische proeven

1. Houd uw gereedschap schoon en uw chemicaliën zuiver.
2. Analyseer alleen zuivere mineraalkorrels.
3. Oefen op bekende (standaard)mineralen.
4. Volg de voorschriften precies op.
5. Herhaal de determinaties verscheidene keren.
6. Pas, als het kan, verschillende proeven toe.
7. Geloof niet, dat een grote hoeveelheid en/of hoge concentraties betere resultaten geven.
8. Houd een logboek bij van alle monsters en bepalingen.
9. Raadpleeg handboeken als dit nodig is.
10. Trek geen voorbarige conclusies.

#### Samenvatting

Microchemische proeven zijn sterke werktuigen in de handen van geduldige personen. In zeer korte tijd, met weinig gereedschap en chemicaliën, is het mogelijk inzicht te krijgen in de mineralenwereld, in dit geval: de carbonaten.

Na enige aanpassing kunnen enkele proeven worden gebruikt voor de determinatie van mineralen uit de andere mineralengroepen. Microchemische proeven geven aan **wat** erin zit, niet: **hoeveel** erin zit, zodat de chemische bepaling vaak niet het laatste woord bij de determinatie geeft.

Elk mineraal is een getuige van de een of andere gebeurtenis in de lange geschiedenis van de Aarde. Mineralogen bekijken deze stenen pagina's van de Natuur en proberen het verborgen schrift te ontcijferen door observering, analysering en interpretatie van afzonderlijke tekens: mineralen. Ons begrip van de Natuur en haar geschiedenis wordt dagelijks vergroot door het vinden van meer en nieuwe mineralen.

Ik wens alle verzamelaars bij het microchemisch analyseren veel genoegen en welverdiende voldoening.

#### Literatuur

- Brush G.J.: Manual of Determinative Mineralogy (met o.a. een inleiding tot de blaaspijpanalyse); J. Wiley, New York, 1914.  
 Feigl F.: Spot tests; Elsevier, Amsterdam, 5e druk, 1958.  
 Geilmann W.: Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe; Verlag Chemie, Weinheim, 1969.  
 Isakov P.M.: Analyse chimique qualitative des minéraux en minéraux par la méthode de broyage des poudres; Moscou, 1955.  
 Van Nieuwenburg C.J., en J.W. van Ligten: Kwalitatieve chemische analyse; D.B.Centen's, Amsterdam, 1956.

#### Lijst van gereedschap en hulpmiddelen bij de microchemische proeven

hamer en beitel (of andere "stenenkraker");  
 pincet of naald, in kurk gestoken (als prikker);  
 horlogeglasjes, ca. 20 mm diam.;  
 voorwerp-(=objectief- of microscoop-)glasjes;  
 dekglaasjes;  
 agaten of porseleinen mortiertje\*);  
 glas- (evt. plastic) staafjes;

	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Zi	Co	Cd	Sr	Ba	Pb	Cu	Al	Na	Z.A.
<b>VLOEIBARE CHEMICALIËN</b>															
10% zoutzuur	I,X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
1% zoutzuur										X	X	X	X	X	
10% zwavelzuur	X														X
1% zwavelzuur	X									X					X
10% salpeterzuur				X							X				
10% azijnzuur						X	X			X		X			
citroenzuur		X													
10% ijzer <sup>III</sup> -chloride	I	I													
10% kopersulfaat	I	I													
10% zilvernitraat	I	I													
10% kaliumchromaat	I	I									X				
10% kaliumbichromaat										X					
ammoniak, geconcentr.	X	X		X	X			X					X		
96% alcohol					X										
gedestilleerd water	X	X	X		X	X	X	X	X		X		X	X	
<b>VASTE CHEMICALIËN</b>															
difenylcarbide		I													
kobaltnitraat	I														
ijzer(ammonium)sulfaat	I														
ammoniumcarbonaat					X										
ammoniumchloride		X													
ammoniumtartraat									X						
ammoniumsiliciumfluoride										X					X
alizarine-S													X		
cesiumsulfaat													X		
dimethylglyoxiem			X		X										
kalium-mercuri-thiocyanide			X			X	X	X				X			
kalium-ferrocyanide (geel)			(X)									X			
kalium-ferricyanide (rood)			X									X			
kaliumbisulfaat			X		X						X				
kaliumjodide					X						X				
natriumacetaat	X									X					
natriumfosfaat		X													
natriumbismuthaat				X											
natriumcarbonaat (soda)				X											
rubidiumchloride								X							
zilvernitraat				X											
Lijst van vloeibare en vaste chemicaliën, te gebruiken bij de microchemische proeven in "Carbonaat-mineralen, hun determinatie via chemische analyse". De met I gemerkte stoffen werden vermeld in deel I, die met X in deel II van dit artikel.															

reageerbuisjes, of andere glazen buisjes;  
 capillairs en/of pipetten;  
 flesjes (plastic of glas) voor de vloeistoffen;  
 vergrootglas, liefst microscoop;  
 grafietstaafjes of stalen, evt. platina draad, al of niet met oogje (öse);  
 bunsenbrander of hobbyflame;  
 theelichtje of electrisch warmteplaatje;  
 filtreerpapier (bijv. koffiefilters);  
 pH-papier;  
 plaketiketten of vochtbestendige schrijfstift;  
 aantekenboek, voor het nauwkeurig bijhouden van de proeven;  
 (bescherm)bril, plastic handschoen of vingers.

\*) Een beschrijving hoe een micromortier eenvoudig is te maken vindt u in deel I van dit artikel (Gea 1986, nr. 1, pag. 33).