

Inhoud:

Het kweken van kristallen: een hobby op zichzelf 105

Pyriet en markasiet aan de Atlantique: zwavelijzer
aan de Middenfranse kalkkusten 111

Brachiopoden, deel IV: Devoon - Trias 116/117

De systematiek van mineralen: VI Sulfaten,
Chromaten, Molybdaten, Wolframaten 125

Geologische ervaringen van een Gea-lezer:
Lake District en Northern Pennines (GB) 128

Een onbekende ammoniet uit het Boven-
Valanginien (Onder-Krijt) van ZO-Frankrijk 129

Celestien uit Winterswijk 131

De Gea-pioneer: De drie gesteententypen 133

Boekbesprekingen 136

Het kweken van kristallen: *een hobby op zichzelf*

door Hugo Perdeck

Vaste stoffen zijn vrijwel zonder uitzondering kristallijn. Goed gevormde kristallen ontstaan echter alleen als ze vrij kunnen groeien in een damp, smelt of oplossing. Als wij ons beperken tot stoffen die in water oplosbaar zijn, dan kunnen wij thuis zelf kristallen kweken, van een grootte en kwaliteit, zoals we die bij de natuurlijke mineralen niet gauw zullen vinden. Toch verschillen gekweekte kristallen daarvan niet principieel. Ze groeien volgens dezelfde natuurwetten, alleen zorgen wij voor de ideale omstandigheden. Bijna alle aanbevolen stoffen komen, in opgeloste vorm, wel in de natuur voor. Een aantal ervan is ook als mineraal bekend, vooral uit droge mijnschachten en mijnstorten en als evaporieten.

Het zelf kweken van kristallen is een hobby-op-zich, die vele raakvlakken met de kristallografie en de mineralogie heeft. We kunnen dan ook verscheidene uit de mineralogie bekende (maar eigenlijk fysisch/chemische) verschijnselen aantreffen, zoals mengreeksen, polymorfie, tweelingen, dubbelbreking en pleochroïsme.

Na talloze experimenten ken ik tientallen stoffen, die mooie en/of interessante kristallen vormen. Er staan nog ongeveer evenveel kansrijke kandidaten op de wachtlijst; tips zijn welkom! Op grond van mijn ervaring heb ik vooral de goed houdbare, gemakkelijk groeiende en niet extreem giftige stoffen geselecteerd, genoeg voor jaren werk. Veel stoffen zijn zo te koop of door simpel mengen te verkrijgen. Sommige zijn heel goedkoop zelf te winnen uit kunstmest, oude metalen of carbonaatmineralen. Met enige

kennis van scheikunde zijn gemakkelijk nog andere en alternatieve recepten te bedenken.

Als kweekpotten en vaatwerk voor het maken van oplossingen voldoen artikelen, die we ook in het huishouden aantreffen: glazen theepotten, flessen, potten, schalen etc. (waar nodig de hittebestendigheid testen). Ook emaille en plastic zijn tegen de door ons gebruikte stoffen bestand. Voor de kristalkwekerij nemen we natuurlijk wel spullen die voor dat doel gereserveerd blijven. Niet 's middags roodbloedloogzout oplossen in de koffiepot en er 's avonds weer koffie in zetten!

De kwekerij kan het beste op een stof- en trillingsvrije plaats met een zo constant mogelijke temperatuur worden uitgevoerd. Zelf heb ik voorkeur voor vrij compacte enkelkristallen van, als het even kan, toch minstens 1 cm. Dat lukt bij vele genoemde stoffen gemakkelijk. Nog gemakkelijker en sneller gaat het kweken van kristalgroepen op een brokje steen. Geen kalk, maar kwartsiet, graniet, basalt etc. Vooral de wat kleinere kristallen zijn zo toch vaak heel mooi. Ook de stoffen die kleurloze zuilen, naalden of dendrietvormen komen als groep het best tot hun recht.

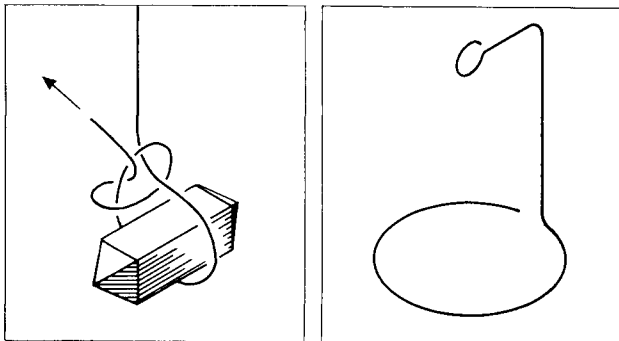
Vorbereitung

Voor het kweken van kristallen worden hieronder twee methoden beschreven: de verdampingsmethode en de afkoelingsmethode, die eventueel gecombineerd kunnen worden. Bij het maken van kristalgroepen kunnen sommige handelingen gewoon vervallen. Deze methoden berusten op het volgende. In een gegeven hoeveelheid water lost, bij een bepaalde temperatuur, van de meeste stoffen maar een beperkte hoeveelheid op; de oplossing raakt verzadigd. Als hieruit water verdampt, of als de temperatuur van de oplossing wordt verlaagd, raakt de oplossing oververzadigd. Er is meer opgelost dan is "toegestaan". Het teveel aan stof zal direct

of na enige tijd kristalliseren op stoffes, krasjes in het vaatwerk of op opzettelijk ingebrachte kiemen, zoals een jong kristal of een brokje steen.

Beide kweekmethoden beginnen met een verzadigde oplossing, die we kunnen maken door aan een bekende of geschatte hoeveelheid vaste stof water toe te voegen en gedurende enkele dagen af en toe goed te roeren. Als alles oplost kunnen we wat water laten verdampen of wat meer stof toevoegen en verder roeren. In verreweg de meeste gevallen verloopt het oplossen veel sneller als we wat verwarmen. Jampotten daarbij nooit direct op het gas, maar in een pan water; theepotten op een gaasje of vlamverdeler. Sommige oplossingen kunnen zeer abrupt en onstuimig gaan koken. Voeg daarom z.g. kooksteentjes, schoon zand of steengruis toe, als er flink moet worden verhit (hetgeen echter maar zelden nodig is).

Voor kristallen van redelijke afmetingen hebben we minstens 1 dl oplossing nodig, liefst in gedestilleerd of gedemineraleerd water. Als alles is opgelost zetten we de pot weg op de kweekplaats en hangen er een kiem in (misschien krijgen we nu al iets moois) of we voegen nog wat vaste stof toe. Als het goed is hebben we nu een oververzadigde oplossing en kristalliseert de overmaat binnen 1-2 dagen uit, waarbij de oplossing bij de heersende temperatuur precies verzadigd wordt. Zo niet, dan weer water verdampen of meer vaste stof oplossen. Een eventuele werkvoorraad, met wat vaste stof op de bodem, bewaren we bij dezelfde temperatuur en schudden we af en toe.



Afb. 1. Verschuifbare knoop om het kiemkristal vast te knopen. Het losse eind van de draad zo kort mogelijk afknippen. Rechts een z.g. "cobra" van buigbaar montage draad.

Kiemkristallen zijn gewoon kleine, maar goed gevormde kristallen. We vinden ze vaak als bijproduct op de bodem van de kweekpot of aan het draadje waaraan een andere kiem hing. Hebben we dit geluk niet of beginnen we pas, dan laten we wat verzadigde oplossing rustig indampen op een bord. De afkoelingsmethode (zie onder) werkt ook hier sneller. Slecht gevormde kiemen groeien uit tot kneusjes; ga dus niet overhaast over naar de volgende fase. Het beste kan men beginnen met meerdere kiemen tegelijk, om al selecterend te eindigen met enkele mooie kristallen. Kiemkristallen hang ik met dunne draadjes (kunstvezels kunnen veel hebben) aan een z.g. "cobra", zodat ze volledig kunnen uitgroeien (afb. 1). Kristallen op de bodem blijven platter en krijgen een hol ondervlak. De hele hangconstructie kan, zeker bij de verdampingsmethode, het beste onder "water" blijven. Koperen montage draad is tegen de door ons gebruikte oplossingen bestand, behalve die van bloedloozgout en zilverzouten. Draadloze kristallen zijn in gelei te kweken, maar daarmee heb ik nog weinig succes gehad.

Kweken op kleine schaal

Zeer eenvoudig en snel gaat het laten opdrogen van enkele druppels oplossing op een diagraasje. Dit kan geprojecteerd (niet te lang in verband met de hitte) werkelijk schitterend zijn en lukt ook bij talloze, niet direct aanbevolen, stoffen. Als u de hand kunt leg-

gen op een paar stukjes polarisatiefilter, probeer dan eens het volgende: laat op een stukje polarisatiefilter wat oplossing uitkristalliseren en dek het daarna af met een tweede stukje filter, met de polarisatie-richting gekruist (donkere achtergrond). Dit pakketje tussen twee diagraasjes gemonteerd, levert bij projectie op zijn minst een mooier contrast, maar bovendien vertonen de kristalletjes in veel gevallen de prachtigste interferentiekleuren. Tussen twee glaasjes kan een druppel oplossing zelfs tijdens de projectie drogen, waarbij we (soms) kristallen zien groeien. Omdat we daarbij maar erg weinig gebruiken, komen ook zeer dure of giftige stoffen in aanmerking. Wel oppassen dat het in de projector geen natte smeerbeel wordt. Nadat u enige ervaring hebt opgedaan kunt u zo ook eerst snuffjes van nieuwe stoffen beproeven.

Op grotere schaal

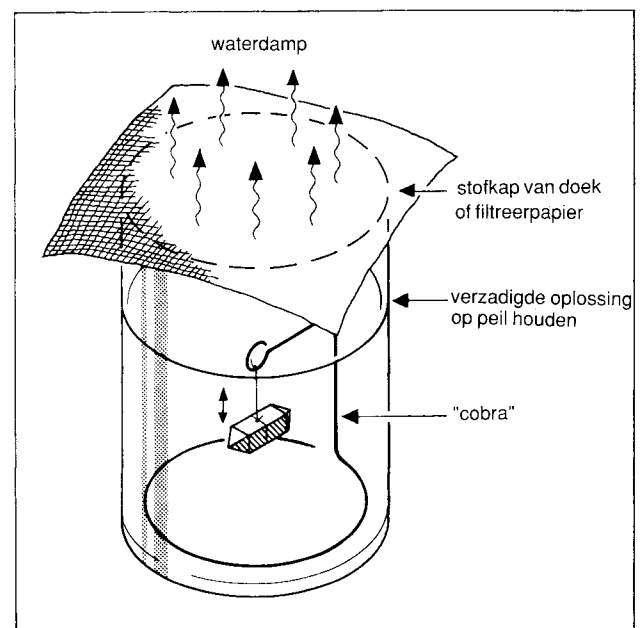
Verdampingsmethode

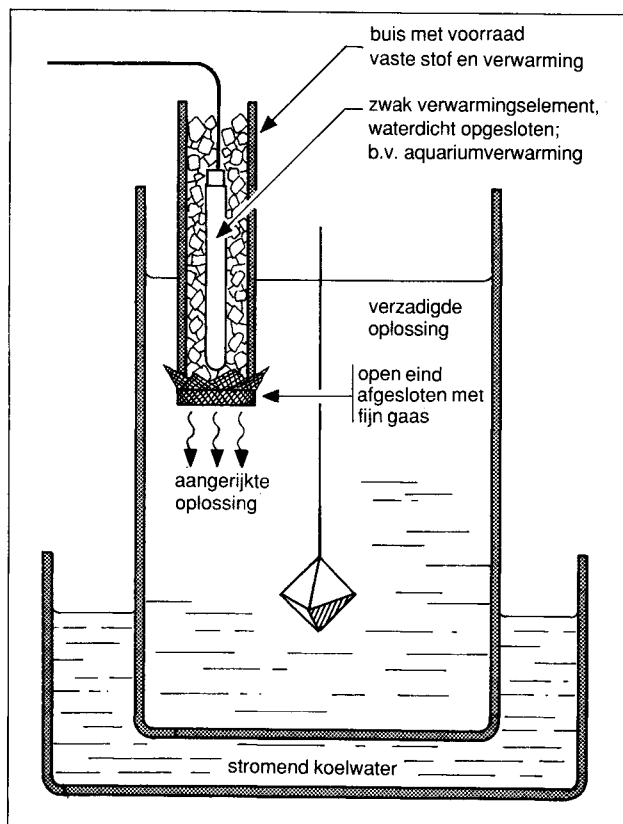
Bij de verdampingsmethode (afb. 2) hangen we een kiemkristal in een pot met een verzadigde oplossing en zetten deze rustig weg. Sluit de pot zodanig af, dat er geen stof in kan vallen, maar dat waterdamp wel kan ontwijken. De kiem groeit, doordat het verdampen van het water voor een voortgaande oververzadiging zorgt. Deze methode is simpel en vraagt weinig aandacht, maar is vrij traag. Kristallen worden echter mooier en groter, naarmate ze langzamer groeien.

De groeisnelheid van het kristal hangt af van de oplosbaarheid van de gebruikte stof, de luchtvochtigheid en de temperatuur in de ruimte, en de maat en vorm van de pot. Een redelijk groot kristal vergt bij mij minstens enkele weken.

Voor stoffen met een geringe oplosbaarheid en/of sterke temperatuursafhankelijkheid is de verdampingsmethode de aangewezen techniek. Na een lange kweektijd kan het nodig zijn de oplossing bij te vullen uit een voorraadje verzadigde oplossing. Soms is filteren nodig. In niet-giftige oplossingen kan, behalve stof, zelfs schimmel komen. Op de bodem van de pot en aan het draadje vormen zich op den duur ook kristallen. Deze meeëters remmen de groei van het hoofdkristal wel, maar groeien vaak uit tot geschikte kiemkristallen, die we oogsten als ze groot genoeg zijn. Als het er echt te veel worden, maken we de pot schoon: de oplossing overschenken, het overtollig kristalmateriaal na droging in de voorraadpot en de kweekpot omspoelen met lauw water. Dit spoelwater niet weggieten; het is lang als zodanig bruikbaar en kan daarna verzadigd of ingedampd worden.

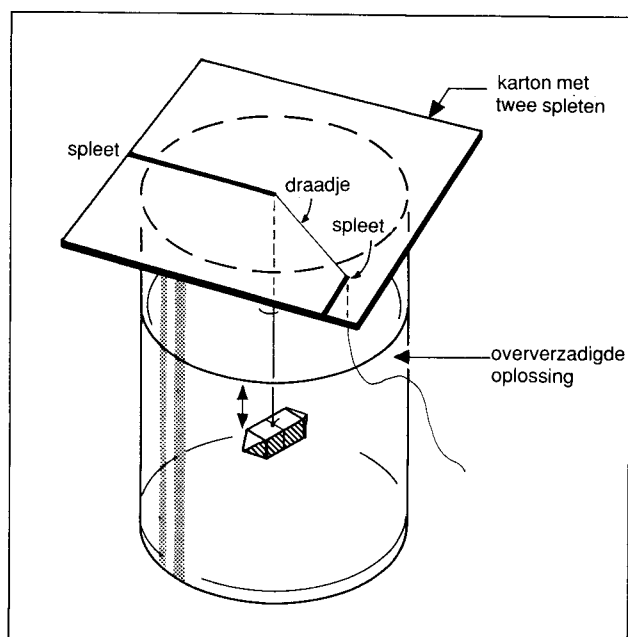
Afb. 2. Opstelling bij de verdampingsmethode.





Afb. 3. Opstelling voor "continu processing", waarbij de oplossing homogeen blijft.

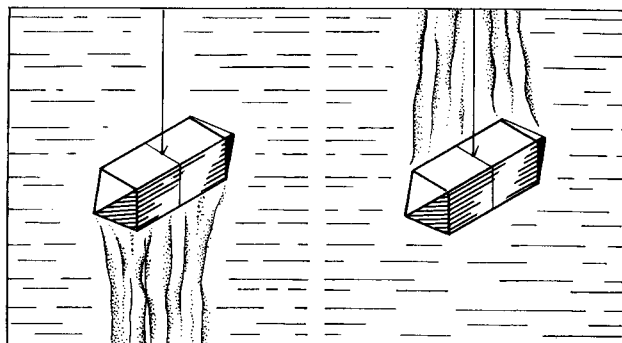
Soms hechten zich nieuwe kristalletjes aan het oppervlak. Als een solitair gewenst is moeten deze "parasieten" tijdig worden verwijderd. Erg grote kristallen moeten soms worden omgedraaid, omdat de onderkant wat sneller groeit. Dat betekent dus een nieuw draadje, wat bij doorzichtige kristallen natuurlijk minder mooi is. Een opstelling waarbij de oplossing homogeen blijft, zoals in afb. 3, is het beste, maar daarmee heb ik niet zelf geëxperimenteerd.



Afkoelingsmethode

Bij de afkoelingsmethode (afb. 4) wordt de oververzadiging op een andere manier bereikt. We verwarmen een verzadigde oplossing, die daardoor onverzadigd raakt. Nu kunnen we nog wat extra stof oplossen. Tijdens het afkoelen raakt de oplossing oververzadigd en zal zich net zoveel stof afzetten, als we extra aan de verwarmde oplossing hadden toegevoegd. Zo kunnen we ook snel kiemkristallen verkrijgen. Door dit te herhalen kunnen kristallen onbeperkt doorgroeien.

De kunst is om het kiemkristal op het goede moment in de oplossing te brengen. Is die te warm, dan lost de kiem op. Is die te koud, dan groeit het kristal te snel. Leuk om eens te zien, maar meestal minder mooi. Voor elke stof en concentratie ligt de grenstemperatuur weer anders, maar gelukkig hebben we bij veel stoffen wel speelruimte. Al snel valt die goed te schatten en kunnen we ons veel meten, wegen, rekenen en boekhouden besparen. Bij doorzichtige oplossingen kunnen we vaak zien wat er gebeurt en zonnig het kristal redden. Als het oplost, wordt de oplossing rondom zwaarder en zien we stroomlijnen neerdalen; bij groei is dat andersom (afb. 5). Heel even oplossen is zelfs wel goed, om microscopisch kleine kiemen van de vlakken te verwijderen. Kristallen kunnen knappen als ze te plotseling in een te hete oplossing komen. Na 1 tot 2 dagen zal het kristal alleen door verdamping van water nog langzaam verder groeien en kunnen we aan de volgende ronde beginnen. Steeds lossen we het kristalgruis van de vorige groeiperiode, meestal nog wat aangevuld uit de voorraad, op in de weer verwarmde oplossing (waarbij we meteen de kweekpot van ongewenste kiemen ontdoen) en hangen na enige afkoeling het kristal weer terug. De groeisnelheid kan men hier zelf regelen door veel of weinig extra stof op te lossen.



Afb. 5. Links: dalende stroomlijntjes; de oplossing is onverzadigd en het kiemkristal lost op. Rechts: het kristal groeit.

Enkele procenten van de totale hoeveelheid werkt meestal goed, maar het blijft een kwestie van proberen. Kristalgroepen en enkelkristallen van zeer gemakkelijke stoffen zijn binnen een week klaar.

Bewaren van de kristallen

De houdbaarheid van veel kristallen is, mits ze niet met vochtige vingers worden gehanteerd, vrijwel onbeperkt. Maar in een doos, lade of vitrine blijft de glans beter (nat afwassen kan niet!). Sommige moeten wel afgesloten worden bewaard, omdat ze hygroscopisch zijn, dehydreren (kristalwater verliezen) of oxyderen. Als extra bescherming kunt u nog zorgen voor droge lucht (met silica-gel) of vochtige, resp. zuurstofarme lucht in het bewaarpotje. Dit laatste bereikt u door een plukje staalwol mee in te pakken. Enigszins gedehydrerde kristallen worden weer mooi na een kuur van enkele dagen in een bad met een verzadigde oplossing.

Afb. 4. Opstelling bij de afkoelingsmethode.

De grondstoffen

Begin wel met een als zeer gemakkelijk bekend staande stof. Zelf heb ik mij jaren kunnen bezighouden met slechts enkele zouten, voordat ik vrij systematisch verwante verbindingen en mengsels daarvan ben gaan proberen. Nog later spoorde ik mogelijke "kandidaten" op in tabellen, daarbij vooral lettend op mooie of nieuwe kleuren en kristalvormen, maar natuurlijk ook op praktische zaken als stabiliteit, oplosbaarheid en prijs.

Bij elke stof in de hiernavolgende lijst is de oplosbaarheid vermeld in grammen (inclusief het normale gehalte kristalwater) per 100 ml lauw water.

De verdunning van zuren in een aantal recepten is vermeld in gewichtsprocenten; de overeenkomstige volumeprocenten zijn wat lager. Begin bij het oplossen van stoffen in zuur altijd met minder zuur dan aangegeven en gebruik niet meer dan nodig is om alles op te lossen (wees geduldig). Giet nooit water in geconcentreerd zwavelzuur (wordt bloedheet en kan spatten), maar meng voorzichtig, door het zuur geleidelijk aan water toe te voegen en gebruik daarbij een koel- en knoeibak. Houd bij het werken met zuren ook altijd een soda-oplossing bij de hand om gemorst zuur te kunnen neutraliseren.

Kalium kan veelal worden vervangen door het veel goedkopere ammonium (NH_4). Bij de verschillende stoffen en recepten is dat aangegeven.

Van de ammoniumversies kunnen we vaak minder tegelijk oplossen, waardoor er minder stof in de oplossing achterblijft en een relatief groter deel in kristallen wordt omgezet.

Verwante verbindingen hebben soms heel andere kleuren, maar meestal wel een vergelijkbare kristalvorm. Zouten met eenzelfde "achtervoegsel", zoals sulfaten, nitraten, acetaten, kunnen onderling onbepaald worden gemengd en kristalliseren dan soms gezamenlijk uit als een mengzout, waarbij de onderlinge verhoudingen niet vast liggen.

Dubbelzouten zijn mengzouten, waarin de verhoudingen wél vastliggen, maar weer kunnen verschillen van die in de oplossing.

A. Uit de handel te betrekken stoffen

1. "KDP" (kalium-diwaterstof-fosfaat), KH_2PO_4 . Onschuldig, erg gemakkelijk. Opl. 40 g/dl. Tetragonale kleurloze dubbelendens. Eveneens tetragonaal zijn "DKP" (dikalium-waterstof-fosfaat), (K_2HPO_4), "ADP" (ammonium-diwaterstof-fosfaat) en "DAP" (diammonium-waterstof-fosfaat). Geschikt lijkt ook het trigonale $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Uit een, per ongeluk gemaakt, mengsel van KDP en ammoniumsulfaat groeiden mooie tetragonale punten.

2. Seignettezout, $\text{KNaC}_2\text{H}_3\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KNa-tartraat. Onschuldig, erg gemakkelijk. Opl. 70 g/dl. Rhombische kleurloze korte zuilen. De kristallen kunnen wel dehydreren, de oplossing blijft soms lang oververzadigd en is temperatuurgevoelig, maar de allergemakkelijkste om mee te beginnen. Een kristal groeit wel enkele cm per dag.

3. Roodbloedloozgout, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, K-hexacyanoferraat(III). Vrij gemakkelijk. Opl. 45 g/dl. Monokliene rode zeshoeken/prisma's. De oude naam, kaliumferricyanide, klinkt gevaarlijk, maar het is geen cyanide en niet bijzonder giftig. Zuiver en opgelost in water is er geen enkel gevaar, maar bij reacties, met metalen bv., kunnen wel cyanides en blauwzuur ontstaan. Een en ander geldt ook voor geelbloedloozgout, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, maar dat is lang niet zo mooi.

4. Aluin/Kaliniet, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KAl-sulfaat. Onschuldig, gemakkelijk. Opl. 15 g/dl. Kubische kleurloze oktaëders. Voor K zijn diverse vervangers mogelijk (tschernigiet is de ammoniumversie), maar ook Al kan worden vervangen door allerlei 3-waardige metalen, zoals Ir (iridium), Rh (rhodium), V (vanadium), Co (kobalt) of Cr (chrom) zoals in nr. 5.

5. Chromaluin, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KCr(III)-sulfaat. Erg gemakkelijk. Opl. 25 g/dl. Kubische zwartviolet oktaëders. Mengten met (veel meer) gewoon aluin (nr. 4) geeft alle tinten violet. "Coaten" van een gewoon aluinkristal met chromaluin en het daarna in gewone aluin weer door laten groeien, geeft een mooi fantoom. Aluin van Fe (ijzer) is ook violet en komt voor als het monokliene krausiet. Voor geel, oranje, rood, groen en blauw zijn aluinen van zeldzamere (dure) metalen nodig.

6. Arcaniet, K_2SO_4 , K-sulfaat. Onschuldig, niet gemakkelijk. Opl. 12 g/dl. Hexagonale kleurloze bipiramide. Deze stof lost pas tegen het kookpunt redelijk snel op (bij de verdampingsmethode hoeft dit maar 1 keer), maar is de grotere moeite zeker waard. Uit geheel zuiver arcaniet vormen zich vrij saai rhombische staaftjes, maar van de zelf uit patentkali gewonnen stof (zie onder "D. Winning") groeiden er mooie kwartsachtige punten! De ammoniumversie mascagniet (NH_4) $_2\text{SO}_4$, geeft rhombische naalden, maar is, net als nr. 7, vooral vermeld als component van dubbelzouten.

7. Mirabiliet, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na-sulfaat, badzout. Onschuldig, gemakkelijk. Opl. 200 g/dl. Bij kristallisatietemperaturen tot 33 °C verschijnen monokliene kleurloze zuilen. Bij hogere temperaturen kan de rhombische kristalwaterrijke vorm verschijnen. Oplossingen kunnen extreem oververzadigd worden, om daarna in sneltreinvaart lange kristallen te vormen. Helaas drogen die snel uit (soda gedraagt zich ook zo). Mirabiliet valt ook te maken uit soda + zwavelzuur-15% (soda toevoegen totdat er geen CO_2 meer ontstaat).

8. Chalcantiet, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Cu-sulfaat. Erg gemakkelijk. Opl. 60 g/dl. Triklieue blauwe rhomboëders. Heel mooi en een van de allergemakkelijkste. De kristallen kunnen dehydreren. Tweelingen zijn niet zeldzaam.

9. Morenosiet, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Ni-sulfaat. Vrij gemakkelijk. Opl. 120 g/dl. Rhombische groene zuilen. Dehydreert, dus goed afgesloten bewaren. Wel heel mooi. Andere (2-waardige) metalen kunnen de plaats van nikkel innemen, zoals in de nrs. 10 t/m 14.

10. Epsomiet, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mg-sulfaat. Onschuldig. Opl. 80 g/dl. Rhombische kleurloze staaftjes, die dehydreren. Epsomiet kan men zelf maken uit magnesiet + zwavelzuur-15% (zie onder "D. Winning", nr. 15).

11. Goslarriet, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Zn-sulfaat. Opl. 110 g/dl. Rhombische kleurloze naalden (naalderts). Zinksulfaat valt goed te maken door zoveel zink als mogelijk op te lossen in zwavelzuur-15%.

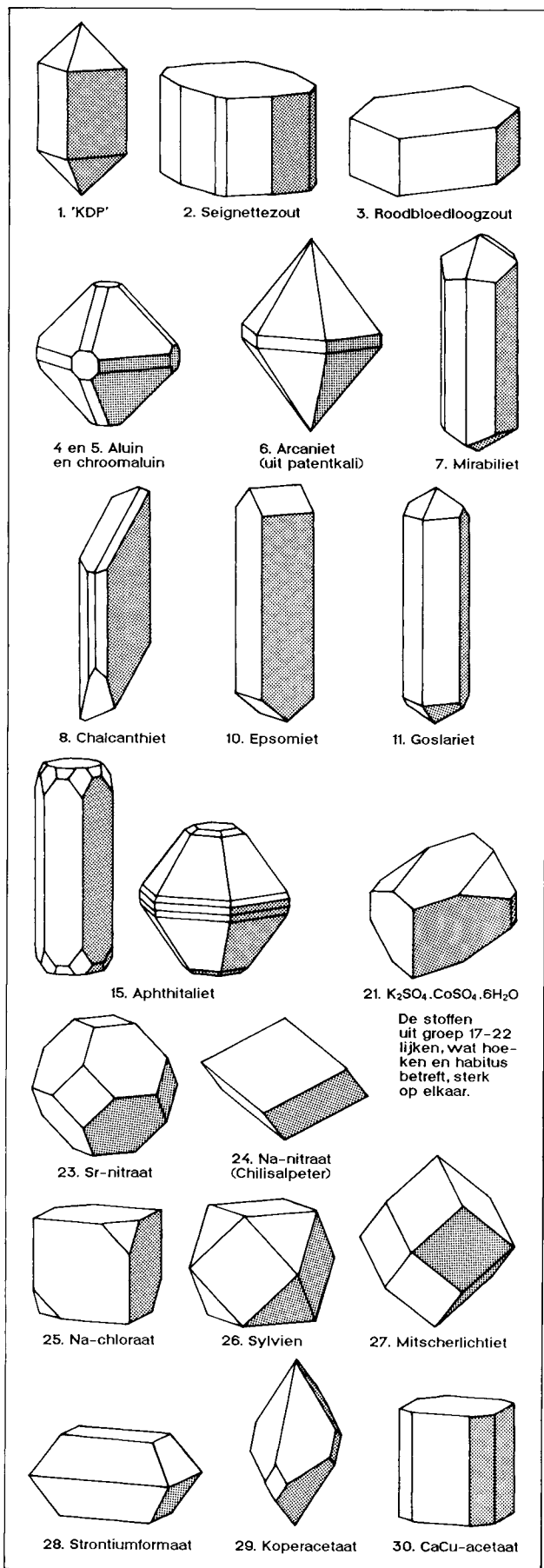
12. Melanteriet, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fe-sulfaat. Opl. 25 g/dl. Monokliene groene prisma's. Oxydeert. Melanteriet zelf te maken door zoveel sideriet of ijzer als mogelijk op te lossen in zwavelzuur-15% (wil nog weleens stinken door fosfor in het ijzer).

13. Bieberiet, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Co-sulfaat. Opl. 70 g/dl. Monokliene rode prisma's. Niet zelf geprobeerd.

14. Mallardiet, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Mn-sulfaat. Erg moeilijk. Opl. 20 g/dl. Monokliene roze prisma's. Dit is de enige door ons gebruikte stof, die beter oplost in kouder water! Te maken uit rhodochrosiet + zwavelzuur-15%.

Opm. bij de nrs. 8 t/m 14: deze stoffen (en andere zouten) kunnen we zelf maken door (hydr)oxyden of carbonaten op te lossen in verdunde zuren. Carbonaten geven dan gasontwikkeling (koolzuur); sommige bruisen flink. Verwarming versnelt de reacties.

Opm. bij de nrs. 10 t/m 14: geen van deze stoffen kristalliseert afzonderlijk erg gemakkelijk. Wel als dubbelzout met kalium of ammonium. Onderling gemengde zouten gaan beter; heel veel combinaties van twee of meer van de stoffen nrs. 8-12 gaven goede kristallen in mooie tussentinten. Ook Co (nr. 13) kan vast wel meedoen. Voorbeelden: pisaniet (Cu,Fe), cupromagnesiet (Cu,Mg), ferrogoslarriet (Fe,Zn) etc. Alle probeersels lukten; soms



Afb. 6. De kristallen van verschillende in de tekst genoemde stoffen.

na enige verandering van de mengverhouding. Twee-waardig Cr en V (blauw en violet) oxyderen nog gemakkelijker dan 2-waardig Fe (ferro) tot de 3-waardige vorm. Om dit te vermijden de oplossingen hooguit lauw maken en de kristallen zoveel mogelijk afsluiten van de lucht. Afsluiten met paraffine of bewaren onder petroleum valt te proberen.

B. Zelf te mengen stoffen

15. Aphthitaliet, $K_2Na(SO_4)_2$, K_2Na -sulfaat. Onschuldig, niet gemakkelijk. Opl. 20 g/dl. Hexagonale kleurloze berylachtige kristallen. Net als arcaniet langzaam oplosbaar, maar zeer de moeite waard.

Houd ca. 1 liter heet water bij de hand; begin met 100 g K-sulfaat (nr. 6) en 62 g Na-sulfaat (nr. 7) in 5 dl water. Voeg alleen meer water toe, als er echt niets meer wil oplossen. Na afkoeling wordt de oplossing verzadigd en kristalliseert aphthitaliet.

Dit kunnen we ook winnen uit patentkali en soda. Zie daarvoor onder "D. Winning".

De dubbelsulfaten $K_2SO_4 \cdot XSO_4 \cdot 6H_2O$ en hun ammoniumversies (nrs. 16 t/m 22) maken we op dezelfde manier als aphthitaliet (Mn en Fe niet heet):

16. Mg. (picromeriet). De ammoniumversie is bekend als boussingaultiet. K-versie gemakkelijk; ammoniumversie zeer gemakkelijk. Opl.ca. 30 g/dl. Mooie kleurloze monokliene prisma's. Samenstelling: 144 g Mg-sulfaat (nr. 10) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat. Voordeliger is zuiveren uit patentkali (zie "D. Winning").

17. Cu. K- en ammoniumversie niet gemakkelijk. Opl. ca. 40 g/dl. De K-versie levert lichtblauwe monokliene prisma's; de ammoniumversie rozen, zoals gips. Samenstelling: 143 g Cu-sulfaat (nr. 8) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat.

18. Ni. K-versie vrij gemakkelijk; ammoniumversie niet gemakkelijk. Opl. ca. 15 g/dl. Donkergroene monokliene prisma's. Samenstelling: 161 g Ni-sulfaat (nr. 9) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat.

19. Zn. K-versie geen ervaring mee; ammoniumversie zeer gemakkelijk. Opl. ca. 20 g/dl. Mooie kleurloze monokliene prisma's. Samenstelling: 165 g Zn-sulfaat (nr. 11) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat.

20. Fe. K-versie gemakkelijk; ammoniumversie niet zo gemakkelijk. Opl. ca. 35 g/dl. Olijfgroene monokliene prisma's. Samenstelling: 159 g Fe-sulfaat (nr. 12) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat. De oplossing niet te sterk verhitten.

21. Co. K-versie geen ervaring mee; ammoniumversie zeer gemakkelijk. Opl. ca. 35 g/dl. Fraaie donkerrode monokliene prisma's. Samenstelling: 161 g Cu-sulfaat (nr. 13) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat.

22. Mn. K-versie geen ervaring mee; ammoniumversie vrij gemakkelijk. Opl. ca. 60 g/dl. Lichtroze monokliene prisma's. Samenstelling: 134 g Mn-sulfaat (nr. 14) + 100 g K-sulfaat (nr. 6) of 76 g ammoniumsulfaat. De oplossing niet te sterk verhitten.

Opm. bij de nrs. 16 t/m 22: In de praktijk mogen de mengverhoudingen minder precies zijn dan de vermelde theoretische waarden. Meestal is een tiende van alle hoeveelheden al genoeg om een paar flinke kristallen te maken. De benodigde sulfaten van Cu, Ni, Co, Cr etc. maken we door hun, via elektrolyse gemaakte, hydroxyden op te lossen in zwavelzuur-15%. De opgegeven oplosbaarheden zijn ruwe schattingen voor de ammoniumversies; voor de K-versies zijn ze iets hoger. Er kan weer onbepaald worden gemengd om nog mooiere kleuren te maken. Bv. (Cu,Ni) is niet moeilijk; samen met Fe en/of Zn vormen zich erg gemakkelijk mooie turkoois gekleurde kristallen.

23. Sr-nitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Erg gemakkelijk. Opl. 80 g/dl. Kleurloze mengvorm van kubus en oktaëder. Lijkt wel wat op aluin, maar vertoont meer kubusvlakken. Enigszins hygroscopisch. Te maken door 15 gram Sr-carbonaat (strontianiet) op te lossen in 36 ml salpeterzuur-30%.

Nitrobariet. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, was moeilijker en gaf trapvormige vlakken. Pb- en Ag-nitrat zijn ook kubisch, maar worden niet echt aanbevolen voor het kweken van grote kristallen. Wel zijn ze geschikt voor het kristalliseren op een diaglaasje.

24. Chilisalpeter, NaNO_3 , Na-nitrat. Niet gemakkelijk. Opl. 95 g/dl. Trigonale kleurloze rhomboëders. De kristallen vertonen een zeer sterke dubbelbreking en een perfecte splijting. Helaas zijn ze zeer hygroscopisch. Foutloze kristallen zijn moeilijk te verkrijgen, maar splijtstukken van brokken zijn vaak ook mooi. De stof is zeer goedkoop en 95 % zuiver te koop als meststof (te zuiveren door filtreren en kristalliseren van een sterke oplossing). K- en ammoniumversies zijn niet echt bijzonder, andere doorgaans uiterst hygroscopisch en onbruikbaar.

25. Na-chloraat, NaClO_3 . Niet gemakkelijk. Opl. 115 g/dl. Kleurloze kubussen. Hygroscopisch. Door wat borax aan de oplossing toe te voegen ontstaan tetraëders. Natriumchloraat was (en is misschien nog wel) 95 % zuiver te koop als onkruidverdelger.

Na-bromaat kristalliseert direct in tetraëders, maar dat schijnt niet gemakkelijk te gaan (opl. 50 g/dl). Borax zelf lukte niet, andere boraten moeten nog beproefd worden. Het interessantst lijken NaBO_2 en KBO_2 (metaboraat), beide hexagonaal.

Opm. bij de nrs. 23 t/m 25: nitraten en vooral chloraten verhogen de brandbaarheid van materialen aanzienlijk. Daarom worden ze vaak gebruikt in buskruit en vuurwerk. Kledingstukken, filterdoeken en dergelijke, die met deze oplossingen doordrenkt zijn geweest, zijn na opdrogen zeer ontvlambaar!

26. Sylvien, KCl , K-chloride. Niet gemakkelijk. Opl. 38 g/dl. Kubische kleurloze kristallen. NaCl (haliet of keukenzout) is vergelijkbaar. Beide zijn moeilijk en lukken alleen redelijk bij zeer langzame verdamping.

Salmiak (ammoniumchloride) en cotuniet (PbCl_2) bleken bijzonder moeilijk. (PbCl_2 is wel erg mooi in 't klein.)

C. Zelf te fabriceren stoffen

27. Mitscherlichtiet, $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2Cu -chloride. Niet gemakkelijk. Opl. 70 g/dl. Tetragonale groene "granaten". Echte rhombendodekaëders behoren tot het kubisch kristalsysteem, maar op het oog zijn onze gekweekte "granaten" daaraan gelijk. Buitengewoon mooi, maar grote kristallen zijn niet gemakkelijk. De stof ontleedt bij hoge temperatuur, maar moet toch niet te koud kristalliseren. Mogelijk is de optimale K:Cu-verhouding in de oplossing anders dan de 2:1 in de formule. Te maken door 12,5 gram Cu-carbonaat (evt. malachietafval) op te lossen in 58 ml zoutzuur-10% en daar 15 gram KCl (nr. 26) of 12 gram ammoniumchloride, in water opgelost, aan toe te voegen. De ammoniumversie is blauwer, maar verder hetzelfde. Nog mooier, maar moeilijker, worden ze door wat Cu door Ni te vervangen. Andere chloriden zijn in het algemeen uiterst hygroscopisch en onbruikbaar.

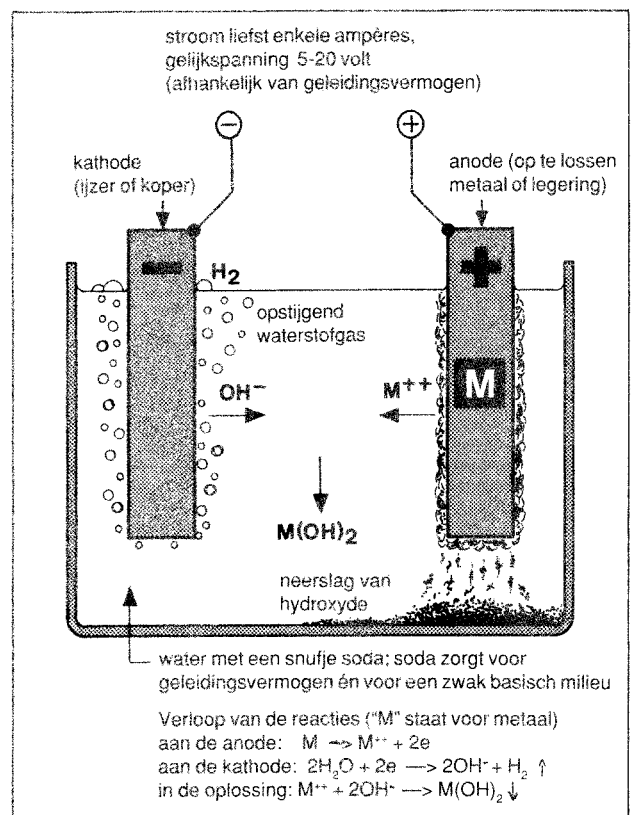
28. Strontiumformaat, $\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sr-zout van mierzuur. Vrij gemakkelijk. Opl. 25 g/dl. Rhombische kleurloze "doodkisten". Lost pas goed op in heet water; pas op voor knappen van het kristal! Te maken door 15 gram Sr-carbonaat (strontianiet) op te lossen in 91 ml mierzuur-10%. Formaten van Ba en Ca gaven zeer kleine kristallen; die van Cu en Ni waren zeer mooi, maar slecht houdbaar (dehydreren).

29. Koperacetaat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (van azijnzuur). Niet gemakkelijk. Opl. 10 g/dl. Monokliene zwartgroene augietachtige kristallen. Bijzonder mooi. Lost pas goed op in heet water; pas op voor knappen van het kristal! Te maken door 12,5 gram Cu-carbonaat (evt. malachietafval) op te lossen in 151 ml azijnzuur-8%. Dit levert 20 g Cu-acetaat.

30. Calciumkoperacetaat, $\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Vrij gemakkelijk. Opl. 30 g/dl. Tetragonale diepblauwe blokken; zeer mooi. Te maken door 40 gram Ca-carbonaat (kalk, calcië) op te lossen in 238 ml azijnzuur-20% en daar 20 gram Cu-acetaat (nr. 29), opgelost in water, aan toe te voegen. De oplossing bevat 4x meer Ca dan de kristallen zelf. Steeds dus de moederloog gebruiken en bij het kweken van zeer grote kristallen zondig het Cu op peil brengen met wat meer Cu-acetaat.

D. Winning van enkele stoffen

6 en 16 zuiveren we uit patentkali. Een kg van deze meststof kost nog geen gulden en geeft in principe 120 g (hexagonaal) arcaniet en 1 kg picromeriet; de winst is kristalwater. We lossen 250 gram patentkali op in 1 liter kokend water en filteren de (heet gehouden) oplossing een paar keer (eerst door een zak- of theedoek). Dan een dag laten staan. Eerst kristalliseert K-sulfaat (nr. 6) als kleine hexagonale kristallen; daarna vooral picromeriet (nr. 16) als vrij grove scheve blokken. Door zeven, schudden en gewoon met de hand zijn ze al redelijk te scheiden (ongevaarlijk, maar wel erg zout in wondjes). Om meer grondstof te verwerken lossen we steeds een deel op in de weer verwarmde oplossing (bijgevuld met wat water) en herhalen het bovenstaande.



Afb. 7. Elektrolytische oxydatie van metalen. Het neerslag na verloop van tijd uitfiltreren en oplossen in een zuur om metaalzouten te maken.

De verdere scheiding geschiedt tijdens het kweken van een kristal. Van de gewonnen stoffen worden met vers water (of, efficiënter, met een deel van de moederloog) twee afzonderlijke oplossingen gemaakt. Als we tijdens het kweken het uitgekristalliseerde materiaal verder scheiden, kristalliseert na een paar keer nog maar één stof uit elke oplossing.

15 (apthitaliet) kunnen we maken uit patentkali en soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Los ca. 125 gram (niet verdroogde) soda en 250 gram patentkali afzonderlijk op in niet te veel heet water. Giet dan de sodaoplossing geleidelijk en onder voortdurend roeren bij de patentkali. Er ontstaat een neerslag, dat we uifiltreren en bewaren; het nog niet gefilterde deel intussen goed heet houden. Uit het afgekoelde filtraat (de vloeistof die door het filter is gelopen) kristalliseert apthitaliet, terwijl de oplossing verzadigd raakt; zonodig nog wat indampen. Bij 125 gram soda zijn in het, nog hete, filtraat de verhoudingen ongeveer $\text{Mg}:\text{K}:\text{Na} = 1:3:2$. In de formule is die 0:3:1, maar dit blijkt al prima te werken. Meer soda geeft minder Mg en meer Na en omgekeerd. De exacte verhouding krijgen we alleen door ook K_2CO_3 of KOH te gebruiken, maar dat is niet erg voordelig meer. Het neerslag is magnesiet (MgCO_3), soms ook wat (hydr)oxyde; grondstof voor de bereiding van nr. 10 en 16.

27, 29 en 30 (Cu-carbonaat). De voor de nrs. 27, 29 en 30 benodigde hoeveelheid Cu-carbonaat kan ook worden verkregen door 25 gram Cu-sulfaat (nr. 8) en 29 gram soda afzonderlijk op te lossen en daarna te mengen. Het Cu-carbonaat slaat neer en kan worden uitgefilterd. Er blijft een kleurloze oplossing van natrium-sulfaat over, die we kunnen bewaren.

Elektrolyse

Metalen als aluminium, zink en ijzer lossen redelijk snel op in zuur (nu onder waterstofontwikkeling), maar veel metalen kunnen beter eerst worden omgezet in hun hydroxyde, door elektrolyse in water met een vleugje soda (afb. 7). Gebruik een lage spanning en een zo groot mogelijke stroom. Het metaal van de anode (+) lost langzaam op, maar slaat direct weer neer als hydroxyde. Aan de kathode (-) wordt water ontleed in waterstofgas en hydroxyde(ionen). De kathode mag niet tot in het neerslag hangen, omdat er dan weer reductie tot metaal kan optreden. Af en toe dus het hydroxyde uifiltreren; het filtraat blijft

bruikbaar voor de elektrolyse. Nu en dan wat water toevoegen, om verlies door verdamping en ontleding te compenseren. De eindprodukten hebben een veel lagere dichtheid en nog veel andere bestanddelen en daardoor een tientallen malen groter volume dan de opgeloste metalen. De netto winningsnelheid is dan ook heel redelijk: voor dubbelsulfaten theoretisch 90-175 gram per ampèredag, maar in de praktijk wel minder wegens warmteontwikkeling en nevenreacties (bv. hogere oxydatie). Mooie mengzouten waren zo te winnen uit munten, magneten, staalsoorten en andere legeringen.

Afvalverwerking

Overgebleven schadelijke oplossingen en chemicaliën spoelen we natuurlijk niet zomaar door de gootsteen. Gebruik bij het overschenken van vloeistoffen een extra bak om gemors en eventuele glasbreuk op te vangen. Restanten van chemische stoffen bewaren en inleveren of, als u daarvoor over de nodige kennis beschikt, onschadelijk maken.

De zouten van de meeste metalen zijn giftig, hier met name die van zink, kobalt, chroom, nikkel, koper, zilver en lood. Maar ook die van strontium, barium, tin, molybdeen en vanadium zijn verre van gezond. Alleen verbindingen van lithium, kalium, natrium, magnesium, calcium, mangaan, ijzer en aluminium zijn niet of nauwelijks giftig te noemen. Giftige dampen komen, bij een normale werkwijze met water als oplosmiddel, niet vrij, maar soms wel bij droog verhitten of lukraak mengen van niet-verwante stoffen. Uit hete oplossingen van acetaten, formaten en enkele chloriden kunnen er dampen van azijn-, miere- resp. zoutzuur ontwijken. U ruikt wel wanneer wat ventilatie gewenst is.

Literatuur

Alders (?): Scheikunde thuis; uitg. Thieme.
Alan Holden en Phylis Singer (1961): Het wondere kristal; Elseviers natuurwetenschappelijke pocket U 105.
Handbook of Chemistry & Physics (58th edition, 1977/78); uitg. CRC-press Cleveland Ohio (elk jaar verschijnt een nieuwe editie).
E.A.J. Burke: Kristalvormen; Gea, 1985, nr. 3.

Het adres van de auteur luidt:
Hugo Perdeck, Van Slingelandtstraat 135,
9716 GM Groningen. Tel. 050-716619.

Pyriet en markasiet aan de Atlantique: *diverse vormen van zwavelijzer aan de Middenfranse kalkkusten*

door J. Stemvers-van Bommel en P. Stemvers

Stelt u zich voor: de kust van de Atlantische Oceaan in Midden-Frankrijk, in september van dit jaar. Bij eb is er een vlakte zo ver het oog reikt, met blubberige klei, waarop door de zich terugtrekkende vloed grote plakaten wier in slierten zijn achtergelaten. Na enige tijd in de zon gelegen te hebben, verspreiden ze een weinig opwekkende geur. Het prachtige nazomerweer, zonder atmosferische storingen, heeft iedere golfslag verstomd. Bij vloed is er geen naderend gebulder van golven, maar alleen een

zacht geklots van een telkens iets opschuivende waterlijn. Het klif van kalksteen, dat in tijden van zwaar weer door de golven wordt afgeslagen, wordt nu bij hoog water lang niet bereikt. De getijdzone voor het klif ligt bezaaid met afgeronde kalkstenen; hier en daar vormen flauw naar zee duikende kalklagen een abrasievlak: zij zijn de laatste weerstand van het gesteente tegen de golven, die hen tot bij de waterspiegel hebben afgeknagd. Ook hierop liggen plakaten zeewier.