**Zeitschrift:** Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

**Band:** 21 (1941)

**Heft:** 1

**Artikel:** Systematische Übersicht mineraldiagnostisch wichtiger Mikroreaktionen

**Autor:** Parker, Robert L.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-18941

**Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 16.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

# Systematische Übersicht mineraldiagnostisch wichtiger Mikroreaktionen

von *Robert L. Parker* (Zürich)

INHALTSÜBERSICHT


| | | Seite |
|---|---|---|
| | Vorbemerkung | 139 |
| I. | Untersuchung der Erzmineralien | 140 |
| II. | Untersuchung der Nichterze | 146 |
| III. | Abgekürzte Untersuchungen | 154 |
| IV. | Übersicht der wichtigsten Reagentien und Utensilien | 157 |
| | Literaturverzeichnis | 158 |


## VORBEMERKUNG

In einer Reihe von Arbeiten (vergl. Literaturverzeichnis) wurde bereits von mineralogischer Seite auf Arbeitsmethoden und Reaktionen der Mikrochemie hingewiesen, die für die qualitative Mineralanalyse besonders geeignet erscheinen. Wenn im folgenden abermals eine kurze Zusammenstellung dieser Art gegeben wird, so mag das damit begründet werden, dass in jenen Arbeiten nur wenig Aufmerksamkeit der Systematik dieser Reaktionen geschenkt wurde. Nun scheint aber eine vorsichtig überdachte Reihenfolge der angewendeten Reaktionen für den Lernenden geradezu unentbehrlich und auch für den Praktiker deswegen vorteilhaft zu sein, weil dadurch das Tasten auf ein Minimum reduziert werden kann. Deshalb mag es nicht ohne Interesse sein, wenn zwei vom Schreibenden, als in vielen Fällen zweckentsprechend befundene Reaktionsfolgen (die eine für Erzmineralien, die andere für Nichterze) an dieser Stelle übersichtlich zusammengefasst und zur Diskussion gestellt werden. Die angewendeten Reaktionen sind durchwegs solche, die den genannten Spezialarbeiten entnommen wurden und die dort meist ausführlicher geschildert und diskutiert werden, als hier geschehen konnte, wo es besonders auf die Auswahl und Reihenfolge der Reaktionen ankommt.

Voraussetzung für die Verwendung der Reaktionsfolgen ist, dass keine besonderen Anhaltspunkte über die wahrscheinliche Zusammensetzung des zu untersuchenden Minerals vorliegen (andernfalls diese direkt nachzuprüfen wären) und dass in erster Linie eine Übersicht

der An- und Abwesenheit der häufigen Elemente erlangt werden soll. Die Prüfung auf seltene Elemente (soweit diese überhaupt mikrochemisch erfolgen kann) bildet demnach nicht einen Teil der hier beschriebenen Reaktionsfolgen. Sie hat vielmehr in Form von zusätzlichen Reaktionen stattzufinden, wenn die Hauptuntersuchung die Anwesenheit solcher Elemente als möglich oder wahrscheinlich erkennen lässt (siehe S. 155).

## I. Untersuchung der Erzmineralien

Ausser den Sulfiden, Arseniden, Antimoniden und Sulfosalzen müssen hier einige Oxyde von mehr oder weniger metallischem Charakter und opaker Beschaffenheit berücksichtigt werden. Die Unterscheidung, ob ein sulfidisches usw. oder ein oxydisches Erz vorliegt, kann z. T. schon an den unten erwähnten Löslichkeitsunterschieden getroffen werden, andererseits auch an Hand der sog. Heparreaktion und des Verhaltens im Vorproberöhrchen geschehen. In diesem deutet ein nach dem Erkalten gelb, resp. orangerot, resp. braunrot gefärbter Beschlag auf Schwefel, resp. Arsenschwefel, resp. Antimonoxysulfuret; ein schwarzer Beschlag bis Metallspiegel auf Arsen oder Quecksilbersulfid; Wassertropfen auf Wassergehalt der Analysensubstanz, die im vorliegenden Zusammenhang dann als Oxyd zu betrachten sein wird. (Weiteres bei K. F. PLATTNER, 1927.) Eigentliche mikrochemische Proben auf Schwefel sind bei M. N. SHORT (1931) angegeben, bei dem auch eine Systematik der Untersuchung der Erzmineralien eingesehen werden kann, die von der hier vorgeschlagenen in wesentlichen Einzelheiten abweicht.

Ein kleines Korn der Untersuchungssubstanz wird auf einem Objektträger mit einigen Tropfen Salpetersäure (1 : 1) versetzt und diese durch Erwärmen über der Mikroflamme langsam eingedampft. Bildet sich dabei (oder nach event. wiederholten Angriffen) ein Zersetzungsrückstand, so wird die Untersuchung nach den unter A. angegebenen Vorschriften fortgesetzt, sonst nach den unter B. angegebenen.

### A. LEICHT ZERSETZBARE MINERALIEN

Hierher gehört der Grossteil der sulfidischen usw. Erze. Etwas schwer zersetzbar, doch immerhin deutlich hierhergehörig sind folgende Mineralien: Glieder der Speiskobalt-Chloanthit-Serie, Zinkblende, Wurtzit, viele Silbererze usw.

Farbe und Beschaffenheit des Zersetzungsrückstandes können über die Anwesenheit gewisser Metalle eine erste Auskunft geben; besonders charakteristisch sind folgende Merkmale:

| | | |
|---|---|---|
| Rückstand | grün gefärbt: | Ni, Cu |
| | gelborange gefärbt: | Fe |
| | rosarot gefärbt: | Co |
| | ziegelrot gefärbt: | Se |
| | weiss, kristallin, gitterförmig struiert: | Pb |
| | enthält kleine metallische Flitter von gelber Farbe: | Au |

Der Zersetzungsrückstand wird mit einem grösseren Tropfen Salpetersäure (1 : 7) ausgelaugt und die Flüssigkeit in eine Pipette aufgenommen (Salpetersäureauszug). Der jetzt noch zurückbleibende Rückstand wird zuerst mit einem Tropfen Salpetersäure (1 : 7), dann mehrmals mit einem Tropfen Wasser versetzt, wobei die Säure- resp. Wassertropfen jeweilen mit einer Pipette aufgenommen und beseitigt werden (Waschen des Rückstandes). Nun lässt man auf den Rückstand einen Tropfen Salzsäure einwirken, den man in eine Pipette aufnimmt (Salzsäureauszug).

### *a) Behandlung des Salpetersäureauszuges*

Tropfen 1: Nachweis von Fe, Ag, Ni, Co, Cu, Zn. Zu einem aus der Pipette auf ein Objektglas abgesetzten Tropfen des Salpetersäureauszuges wird ein Tropfen Kaliumquecksilberrhodanid hinzugefügt. Die grosse Vielseitigkeit dieses Reagenses, das über die An- oder Abwesenheit von sechs Metallen zu entscheiden und somit die Natur des Analysenmateriales in starkem Masse einzuengen gestattet, macht diese zu einer ausgezeichneten Ausgangsreaktion. Die für die genannten Metalle typischen Reaktionen sind folgende:

Fe: Rotfärbung der Lösung. Bei starkem Eisengehalt ist der Ton fast blutrot, um bei schwächeren Konzentrationen heller bis fast unsichtbar zu werden. Die Reaktion ist hinreichend empfindlich, um alle diagnostisch wesentlichen Eisenmengen zu erfassen.

Ag: Milchig weisser, amorpher Niederschlag ($Ag_2Hg(CNS)_4$). Ein im allgemeinen vollkommen ausreichender Silbernachweis. Folgende ausgezeichnete Bestätigungsreaktion kann ebenfalls ausgeführt werden: Zu einem Tropfen des Salpetersäureauszuges wird ein Körnchen Ammoniumbichromat hinzugefügt. Als Reaktionsprodukt entsteht ein Niederschlag von tiefrot gefärbten Silberbichromat- und -chromat-Kristallen ($Ag_2Cr_2O_7$, $Ag_2CrO_4$) von prismatischem bis rhomboidischem Habitus (Fig. 1). Das gleichzeitige Auftreten eines als gelbe Körnchen entwickelten Niederschlages deutet die gleichzeitige Anwesenheit von Pb an.

Ni: Langsame, besonders am Rande des Tropfens stattfindende Fällung gelblichbrauner, kugelig struierter kryptokristalliner Gebilde (Fig. 5) ($NiHg(CNS)_4$). Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Fe sind diese „Sphärulite" rosa, in Gegenwart von merklichen Mengen Co blau gefärbt. Als Bestätigungsreaktion kann folgende Verwendung finden: Ein Tropfen

des Salpetersäureauszuges wird tropfenweise mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und dann mit einem Tropfen Dimethylglyoximlösung versetzt. Als Reaktionsprodukt entsteht ein kräftig rosarot gefärbter, faserig-kristalliner Niederschlag ($Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$).

Co: Meist etwas langsam auftretende Fällung von tiefblau gefärbten prismatischen Kriställchen ($CoHg(CNS)_4$)) (Fig. 6). Diese treten je nach Umständen individualisiert, oder in radial-nadeligen Aggregaten, oder in unregelmässig verzweigten Aggregaten auf. Bei kleiner Ausbildung der an zweiter Stelle erwähnten Aggregaten kann eine Ähnlichkeit mit den unter Ni angeführten blau gefärbten „Sphäruliten" bestehen, doch bleibt hier der spiessig-nadelige Charakter der Gebilde meist deutlich.

Cu: Momentane Fällung von (im auffallenden Lichte) gelb gefärbten, meist feinfaserig entwickelten, zu „moosartigen" Klumpen aggregierten Kriställchen ($CuHg(CNS)_4 \cdot H_2O$) (Fig. 4). Bei erheblicher Konzentration nehmen diese prismatische bis spitzrhomboidische Gestalt an.

Zn: Fällung eines farblosen, aus Kristallskeletten bestehenden Niederschlages ($ZnHg(CNS)_4$ (Fig. 2, 3). Die Kristallskelette weisen einfach- bis verzweigt-kreuzförmige Gestalt auf.

Tropfen 2: Nachweis von As. Zu einem zweiten Tropfen des Salpetersäureauszuges wird ein Tropfen Ammoniummolybdatlösung hinzugefügt und das Gemisch (event. unter ganz gelinder Erwärmung) der möglichst langsamen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit ergibt sich als Reaktionsprodukt eine Fällung von sehr kleinen oktaedrischen Kristallen von gelber Farbe ($(NH_4)_3AsO_4$, $12\,MoO_3$). Die Kriställchen wachsen sich gerne zu unregelmässig rundlichen Formen aus (Fig. 24). Ist der Tropfen ganz eingetrocknet, so kann der Rückstand mit Salpetersäure (1 : 7) wieder aufgenommen werden. Überschüssiges Ammoniummolybdat und allfällige andere Ausscheidungen gehen wieder in Lösung und lassen die Ammoniumarsenmolybdatfällung für sich zurück.

Tropfen 3: Nachweis von Pb. Der Nachweis richtet sich nach den bisherigen Befunden. Ist Ni oder/und Co anwesend, so braucht man auf Pb nicht zu prüfen, da in keinem Mineral Pb mit diesen Elementen zusammen vorkommt. Ist die Anwesenheit von Cu oder/und As festgestellt worden, so wählt man Reaktion $\alpha$). Bei Vorhandensein von Ag ist Reaktion $\beta$) zu benutzen. Bei Abwesenheit der genannten Elemente (sowie von Bi, siehe unten) ist Reaktion $\gamma$) besonders typisch.

$\alpha$) Man versetzt einen Tropfen des Salpetersäureauszuges mit einem Tropfen Salzsäure. Bei Anwesenheit von Pb entstehen als Reaktionsprodukt weisse nadelige, oft randlich gezackte Kristallite, die öfters in symmetrischen Paaren auftreten ($PbCl_2$) (Fig. 8).

$\beta$) Bei Gegenwart von Ag kann die auftretende Fällung von Chlorsilber als amorphe Masse obige Reaktion stören oder undeutlich machen. Man

benutzt dann zweckmässig die unter Ag bereits erwähnte Reaktion mit Ammoniumbichromat.

γ) Ein Tropfen des Salpetersäureauszuges wird auf einem Objektglas zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit einem Tropfen Essigsäure aufgenommen und diese Lösung dann mit einem sehr kleinen Körnchen Jodkalium versetzt. Bei Anwesenheit von Pb bildet sich ein aus hexagonalen Täfelchen bestehender goldgelber Niederschlag ($PbI_2$) (Fig. 7).

Tropfen 4: Nachweis von Bi. Ein Tropfen des Salpetersäureauszuges wird auf ein Objektglas abgesetzt und mit einem Tropfen Thioharnstofflösung versetzt. Bei Anwesenheit von Bi wird die Lösung kanariengelb gefärbt.

Tropfen 5: Nachweis von Mn. Als sehr seltener Bestandteil der leicht zersetzbaren Erze kann noch Mn im Salpetersäureauszug vorhanden sein. Ein auf ein Objektglas abgesetzter Tropfen des letzteren wird etwas erwärmt und dann mit einigen Körnchen Natriumwismutat versetzt[1]). Bei Anwesenheit von Mn färbt sich die Lösung violett bis rosarot.

### *b) Behandlung des Salzsäureauszuges*

Tropfen 1: Nachweis von Bi, Sb, Sn. Erze, die Bi enthalten, geben dieses Element zum grössten Teil an den Salpetersäureauszug ab (siehe oben). Ein Teil des Bi pflegt in den Salzsäureauszug einzugehen und kann hier festgestellt werden. Etwa vorhandenes Sb geht vorwiegend nur in den Salzsäureauszug ein. Auch Sn geht in den Salzsäureauszug ein. Ein Tropfen des letzteren wird auf ein Objektglas abgesetzt und mit einem Körnchen Jodkalium versetzt. Eine auftretende Gelbfärbung deutet auf Anwesenheit von Bi oder Sb[2]). Fügt man nun weiterhin ein Körnchen Cäsiumchlorid der Lösung zu, so ergeben sich folgende Reaktionsprodukte:

Bi: Ausscheidung von rot gefärbten hexagonalen Täfelchen ($BiI_3 \cdot CsI$). Auch sternförmige Gebilde treten auf (Fig. 10, 11).

Sb: Ausscheidung von hexagonalen Täfelchen oder sternförmigen Kristalliten von ganz ähnlicher Gestalt wie bei Bi, indessen von gelber Farbe ($2\,SbI_3 \cdot 3\,CsI$). Bei typischer Entwicklung sind sie leicht von dem Bi-Niederschlag zu unterscheiden. Neben Kriställchen der charakteristischen gelben Farbe können auch solche auftreten, die infolge relativ grosser

---

[1]) Vergl. auch Seite 150.

[2]) Entsteht beim Hinzufügen des Jodkaliums ein Niederschlag, so deutet das auf Verschleppung eines Metalls des Salpetersäureauszuges. Insbesondere ergeben Cu und As fein verteilte amorphe gelbe Niederschläge mit Jodkalium. Das „Waschen" des Zersetzungsrückstandes (S. 141) hat so gründlich zu erfolgen, dass die letzten Tropfen Waschflüssigkeit keine Reaktionen des Salpetersäureauszuges mehr geben.

Dicke einen rötlichen Ton annehmen, der von demjenigen der Bi-Fällung schwer unterscheidbar ist. Das Nebeneinanderauftreten von gelben und roten Kriställchen wird nur dann als Anzeichen für die Anwesenheit beider Elemente anzusprechen sein, wenn der Bi-Nachweis auch an der früheren Stelle positiv ausfiel. Nur wenige und seltene Erze führen sowohl Bi wie Sb als wesentliche Bestandteile.

Sn: Ausscheidung von farblosen, scharf entwickelten hochlichtbrechenden Oktaedern ($Cs_2SnCl_6$). Dieselben benötigen zu ihrer Bildung die Anwesenheit von Jodkalium nicht. Bei einer speziell auf Sn gerichteten Probe kann diese Substanz also weggelassen werden. Grössere Oktaeder als mit Cäsiumchlorid erhält man bei Anwendung von Rubidiumchlorid ($Rb_2SnCl_6$) und (nach L. W. Staples, 1936) ganz besonders von Ammoniumchlorid als Reagens ($(NH_4)_2SnCl_6$) (Fig. 9).

## B. SCHWER ZERSETZBARE MINERALIEN

Erwies sich die Untersuchungssubstanz bei der Behandlung mit Salpetersäure (1 : 1) als unzersetzbar, so wird sie mit einigen Tropfen Königswasser versetzt und dieses durch Erwärmen über der Mikroflamme langsam eingedampft. Bildet sich dabei (oder nach event. wiederholten Angriffen) ein deutlicher Zersetzungsrückstand, so kann in der Hauptsache gediegen Gold, ein Quecksilbererz oder ein oxydisches Mangan- oder Eisenerz vorliegen. Die weitere Untersuchung wird nach untenstehenden Vorschriften durchgeführt. Andernfalls muss die Substanz als unzersetzbar angesprochen werden und ihre weitere Behandlung nach den unter C. angegebenen Vorschriften fortgesetzt werden.

Bei einem Mineral, das als gediegen Gold in Frage kommt, wird der Zersetzungsrückstand mit Wasser ausgelaugt und dieses in eine Pipette aufgenommen (Wasserauszug). Sonst werden Salpetersäure- und Salzsäureauszüge in der bekannten Weise hergestellt und in Pipetten zur Bearbeitung bereit gehalten.

### *a) Behandlung des Wasserauszuges*

Ein Tropfen des Wasserauszuges wird auf ein Objektglas abgesetzt und mit einem Tropfen Pyridinhydrobromid-Reagens versetzt. Bei Anwesenheit von Au findet eine Ausscheidung von grösseren oder kleineren prismatischen Kriställchen, sowie von gezackten Kristallskeletten und unregelmässigen Formen ($(C_5H_5NH)AuBr_4$) statt (Fig. 12). Die Verbindung weist einen ausserordentlichen Pleochroismus in rotbraunen bis lichtgelben Tönen auf. Dieser Goldnachweis kann auch angewendet werden, wenn ein mit Salpetersäure (1 : 1) zersetzbares Mineral Goldflitter im Zersetzungsrückstand erkennen lässt (S. 141). In diesem Fall wird der Zersetzungsrückstand,

nachdem die Salpetersäure und Salzsäureauszüge hergestellt worden sind, noch mit Königswasser und weiterhin nach dieser Vorschrift behandelt.

*b) Behandlung des Salpetersäureauszuges*

Tropfen 1: Nachweis von Fe, Hg. Zu einem auf ein Objektglas abgesetzten Tropfen des Salpetersäureauszuges fügt man ein Körnchen Rhodankalium hinzu. Eine auftretende Rotfärbung der Lösung deutet auf Fe. Fügt man weiterhin ein Körnchen Kobaltnitrat dem Tropfen zu, so bilden sich bei Gegenwart von Hg die bereits S. 142 für Co beschriebenen blauen Kristalle. (Die Hg-Reaktion ist die Umkehr der Co-Reaktion.)

Tropfen 2: Nachweis von Mn. Gleiche Vorschrift wie schon S. 143 angegeben. In gewissen (allerdings auch mit Königswasser sehr schwer zersetzbaren) oxydischen Erzen von Mn ist auch Zn zugegen. In einem dritten Tropfen des Salpetersäureauszuges kann nach der S. 142 schon gegebenen Vorschrift auf dieses Element geprüft werden, doch verhindert meistens die Anwesenheit des Mn die Bildung eines typischen Niederschlages.

*c) Behandlung des Salzsäureauszuges*

Von den im Salzsäureauszug nachzuweisenden Elementen kommt hier besonders Sb in Frage, das in gewissen Erzen mit Hg vergesellschaftet sein kann. Der Nachweis erfolgt gemäss der schon S. 143 gegebenen Vorschrift.

## C. UNZERSETZBARE MINERALIEN

Mineralien, wie die oxydischen Erze des Eisens (z. T. mit Ti und Cr) und Zinnstein, die auch von Königswasser nicht angegriffen werden, müssen als unzersetzbar betrachtet und mit Hilfe eines Aufschlusses in Lösung gebracht werden. Für die Eisenoxyde kann derselbe ganz wie bei den Nichterzen und nach den weiter unten gegebenen Vorschriften vorgenommen werden. Für den Nachweis von Sn in Zinnstein bietet sich folgende Spezialmethode, die den Aufschluss umgeht. Ein Körnchen der zu prüfenden Substanz wird auf ein Stück metallisches Zink [3]) gelegt und mit einem Tropfen Salzsäure bedeckt. Ist das Mineral Zinnstein, so bedeckt sich das Korn nach kurzer Zeit mit einem glänzenden Überzug von metallischem

[3]) Das käufliche granulierte Zink weist oft kleine napfartige Vertiefungen auf, die eine ausgezeichnete Unterlage für das Untersuchungskorn und den Säuretropfen bieten.

Zinn. Man setzt nun einen Tropfen Salpetersäure (1 : 1) auf ein Objektglas ab, legt das überzogene Korn hinein und bringt so das Sn unter gleichzeitiger Oxydation in Lösung. Nach Entfernung des Korns wird durch Erwärmen die Säure verdunstet. Den Rückstand nimmt man mit einem Tropfen Salzsäure auf und kann nun die S. 144 schon beschriebene Probe auf Sn durchführen.

## II. Untersuchung der Nichterze

Entsprechend der chemischen Mannigfaltigkeit der als „Nichterze" bezeichneten Mineralien ist die Angreifbarkeit dieser durch Säuren sehr verschieden. Währenddem Salpetersäure auf die einen stark zersetzend und lösend wirkt, ist in anderen Fällen Salzsäure das wesentlich wirksamere Angriffsmittel. Vielfach kann eine Lösung nur mit Hilfe des Sodaaufschlusses erzielt werden. Um trotzdem einheitliche Mikroreaktionen (die stark vom Lösungsmittel abhängig sind) zu erzielen, empfiehlt es sich, folgendermassen vorzugehen. Ein Körnchen der Untersuchungssubstanz wird auf einem Objektglas [4]) mit einigen Tropfen Salpetersäure (1 : 1) versetzt und diese durch Erwärmen langsam verdunstet. Bildet sich (event. nach wiederholten Angriffen) ein Zersetzungsrückstand, so wird dieser in einem grösseren Tropfen Salpetersäure (1 : 7) gelöst, welcher dann möglichst vollständig in eine Pipette aufgenommen und als Analysenlösung verwendet wird. Erweist sich das Mineral als von Salpetersäure nicht oder nur sehr schlecht zersetzbar, so wird in ähnlicher Weise mit Salzsäure angegriffen. Ein jetzt entstehender Rückstand wird zuerst auch in Salzsäure und ein Teil der Lösung in eine Pipette aufgenommen. Sb und Bi, die sich auch an Nichterzen beteiligen, können in dieser Lösung vorhanden sein und nach den S. 143 gegebenen Vorschriften nachgewiesen werden. Der Rest der salzsauren Lösung wird wiederum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Salpetersäure (1 : 1) aufgenommen, die dann langsam verdunstet wird. Dabei wird das Halogen zum Teil beseitigt und noch vollständiger ist dies bei wiederholter Behandlung mit Salpetersäure der Fall. Erst jetzt wird der Rückstand in Salpetersäure (1 : 7) aufgenommen, die dann als Analysenlösung dient [5]).

[4]) Wenn es die Arbeitsverhältnisse gestatten, kann eine gründlichere Zersetzung (speziell von resistenten Mineralien) dadurch erzielt werden, dass die feinpulverisierte Substanz in einem etwa fingerhutgrossen Bechergläschen oder auch nur auf einem Uhrglas mit Säure übergossen und diese auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wird.

[5]) In einem eventuell auftretenden unlöslichen Rückstand kann Bleichlorid vorhanden sein. Dasselbe kann mit Wasser in hinreichender Menge gelöst

Falls auch nach der Behandlung mit Salzsäure keine Zersetzung des Minerals zu beobachten ist, muss zum Sodaaufschluss geschritten werden. Derselbe erfolgt in kleinem Masstabe ganz wie bei der Makroanalyse und wird zweckmässig in einem Platintiegel von der Grösse eines kleinen Fingerhutes ausgeführt. Ist die Natur des zu analysierenden Minerals ganz unbekannt, so ist es zweckmässig, die erstarrte Schmelze in einer kleinen Glasschale mit Wasser auszulaugen. Von den wichtigen an säureunlöslichen Mineralien beteiligten Elementen resp. Radikalen gehen dann $SiO_2$, $SO_4$, $WO_4$, sowie Al (und Alkalien) in Lösung, währenddem Pb, Fe, Mn, Ca, Ba, Sr und Mg im Rückstand verbleiben. Flüssigkeit und Rückstand werden durch Dekantieren und Pipettieren möglichst vollständig voneinander getrennt. Die alkalische Flüssigkeit wird in eine Pipette aufgenommen und dient als Analysenlösung I. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Säure zur Trockene auf dem Wasserbad eingedampft. Nun wird mit Salpetersäure (1 : 1) aufgenommen und diese verdampft. Eine Wiederholung dieses Vorganges ist meist zweckmässig. Der endgültige Rückstand wird mit Salpetersäure (1 : 7) aufgenommen und diese in einer Pipette als Analysenlösung II zur Weiterbearbeitung bereit gehalten. Bei Silikaten kann der Schmelzkuchen direkt mit Salzsäure ausgelaugt werden.

Die Untersuchung der Nichterze hat sich sowohl auf den Anionenteil, wie auf den Kationenteil der Verbindung zu erstrecken. Da vom diagnostischen Standpunkt aus die Bestimmung des Anions im allgemeinen stärker einschränkend wirkt, kann mit dieser zweckmässig angefangen werden.

### A. ANIONENNACHWEIS IN SÄURELÖSLICHEN MINERALIEN

Schon während der Behandlung mit Säure können öfters Anhaltspunkte gewonnen werden. Das gilt insbesondere für folgende Verbindungen:

Karbonate: Kohlensäureentwicklung (Brausen) während der Säurebehandlung.

Silikate: Manche Silikate hinterlassen nach der Behandlung mit Salzsäure einen charakteristischen gelatinösen Rückstand. Eingehende Vorschriften für den eigentlichen mikrochemischen Nachweis von Kieselsäure bei L. W. Staples 1936.

Vanadate: Vanadiumverbindungen hinterlassen bei der Zersetzung mit Salpetersäure (1: 1) eine aus $VO_5$ bestehenden dichten, lebhaft rot gefärbten Rückstand, der für diese Mineralien meist hinreichend diagnostisch ist.

---

werden, um den Nachweis des Metalls nach den S. 142 gegebenen Vorschriften zu gestatten.

Wolframate: Scheelit und Wolframit erweisen sich gegenüber Säuretropfen auf dem Objektglas als sehr resistent. Wendet man etwas grössere Mengen Salzsäure an (Fussnote S. 146), so kann ein ausgiebiger, durch $WO_3$ kanariengelb gefärbter Rückstand erzielt werden. In demselben kann Wolfram durch folgende einfache Farbreaktion nachgewiesen werden (J. A. WATSON, 1935). Eine Probe des Rückstandes wird auf einem Objektglas in einem Tropfen Natronlauge gelöst. Bringt man nun hintereinander auf ein Stückchen Filterpapier 1 Tropfen Salzsäure, 1 Tropfen der alkalischen Lösung, 1 Tropfen Rhodankaliumlösung, 1 Tropfen Zinnchlorürlösung, so entsteht ein tiefblauer Fleck auf dem Papier. (Bei analoger Behandlung liefert $MoO_3$ eine rote, kreisförmig sich ausbreitende Färbung. Siehe unten.)

Borate: Im Verdunstungsrückstand saurer Boratlösungen wird Borsäure in pseudohexagonalen Täfelchen und verzweigten Aggregaten von solchen ausgeschieden.

An Hand der Analysenlösung kann die Untersuchung auf Anionen nun nach folgenden Vorschriften fortgesetzt werden.

Tropfen 1: Nachweis von $PO_4$ und $AsO_4$. Ein Tropfen der Analysenlösung wird auf einem Objektglas mit einem Tropfen Ammoniummolybdatlösung versetzt und der sehr langsamen Verdunstung ausgesetzt, event. unter ganz gelinder Erwärmung. Bei Anwesenheit dieser Anionen entsteht eine Fällung sehr kleiner gelblicher Oktaeder, die sich gerne zu etwas unregelmässigen, öfters rundlichen Gestalten auswachsen ($(NH_4)_3PO_4$, 12 $MoO_3$), resp. ($(NH_4)_3AsO_4$, 12 $MoO_3$) (Fig. 24). Zwischen den beiden Verbindungen kann mit Sicherheit nicht unterschieden werden. Folgende Reaktion wird nur von Arsenaten geliefert und kann (bei positivem Ausfall der Hauptreaktion) zur Unterscheidung herangezogen werden. Ein Tropfen der Analysenlösung wird auf ein Objektglas abgesetzt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und diese Lösung mit einem Körnchen Jodkalium versetzt. Bei Gegenwart von $AsO_4$ entsteht ein Niederschlag, der normalerweise teils aus gelbem Pulver, teils aus scharf entwickelten hexagonalen Täfelchen besteht. Ausnahmsweise (in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen) können auch prismatische, sternförmige oder sphärische Wachstumsformen zugegen sein ($AsI_3$). Diese Reaktion kann durch die Anwesenheit von Metallen (z. B. Pb oder Cu), die mit Jodkalium reagieren, gestört werden.

Tropfen 2: Nachweis von $SO_4$. Versetzt man einen Tropfen der Analysenlösung mit einem Körnchen eines leichtlöslichen Calciumsalzes (Calciumkarbonat oder -acetat), so scheidet sich bei Anwesenheit des Sulfations Gips als Reaktionsprodukt aus. Über

die Ausbildung desselben siehe S. 152 bei Ca. Der Sulfatnachweis ist die Umkehr der Ca-Reaktion.

Tropfen 3: Nachweis von Cl, $CrO_4$. Zu einem Tropfen der Analysenlösung fügt man einen Tropfen Silbernitratlösung. Bei Anwesenheit von Cl scheidet sich ein milchigweisser amorpher Niederschlag (AgCl) aus. Fügt man nun Ammoniak tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion hinzu, so kann dieser Niederschlag in Lösung und beim langsamen Verdunsten der Flüssigkeit zur Umkristallisation gebracht werden. Er scheidet sich dann in Form von kleinen scharfen Oktaedern aus. Bei Anwesenheit von $CrO_4$ bilden sich die S. 141 schon erwähnten tiefrot gefärbten Kristalle von Silberchromat resp. -bichromat (Fig. 1).

Tropfen 4: Nachweis von $MoO_4$. Der Molybdatnachweis ist die Umkehr der oben gegebenen Reaktion auf $PO_4$. Zu einem Tropfen der Analysenlösung fügt man einen Tropfen Ammonium-Phosphatlösung. Die Anwesenheit des Molybdations wird durch die Fällung der schon erwähnten sehr kleinen gelben Oktaedern angezeigt. Zum Nachweis des $MoO_4$ kann auch die S. 148 erwähnte Farbreaktion verwendet werden. Zu diesem Zweck wird der Tropfen Analysenlösung auf einem Objektglas zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen. Mit dieser Lösung verfährt man so wie beim Wolframnachweis mit der alkalischen Lösung. Es entsteht eine rote, auf dem Filterpapier kreisförmig sich ausbreitende Färbung. Wurde von vornherein vermutet, dass die Analysensubstanz ein Molybdat sei, so kann diese Reaktion wie beim Wolfram direkt an dem Zersetzungsrückstand der Probe vorgenommen werden.

## B. ANIONENNACHWEIS IN SÄUREUNLÖSLICHEN MINERALIEN

Wenn die Untersuchungssubstanz aufgeschlossen werden musste und nach den oben gegebenen Vorschriften behandelt wurde, so kann die Analysenlösung I nun folgendermassen verarbeitet werden.

Zu einem auf ein Objektglas abgesetzten Tropfen fügt man einen Tropfen Salzsäure. Die Entstehung eines farblosen Niederschlages deutet auf Anwesenheit von $SiO_2$, $WO_4$ oder $MoO_4$. Fügt man nun Ammoniak tropfenweise bis zur alkalischen Reaktion hinzu, so wird der Niederschlag, falls er aus $SiO_2$ besteht, ungelöst bleiben [6]), andernfalls aber in Lösung gehen. Je nach Umständen kann jetzt ein spezifischer Kieselsäurenachweis (L. W. Staples 1936) oder an

[6]) Auch Niobate und Tantalate liefern bei dieser Behandlung farblose, in Ammoniak unlösliche Niederschläge.

Hand eines Tropfens der alkalischen Analysenlösung I die S. 148 beschriebene Farbreaktion auf Wolfram und Molybdän ausgeführt werden. Hat das Ansäuern mit Salzsäure keinen Niederschlag erzeugt, so kann in dem nun salzsauren Tropfen die oben beschriebene Reaktion auf Sulfat ausgeführt werden.

## C. KATIONENNACHWEIS BEI NICHTERZEN

Die nachfolgenden Untersuchungen werden bei säurelöslichen Mineralien an der vorschriftsmässig hergestellten Analysenlösung, bei unlöslichen Mineralien an der Analysenlösung II ausgeführt.

Tropfen 1: Nachweis von Fe, Ag, Ni, Co, Cu, Zn. Zu einem auf ein Objektglas abgesetzten Tropfen der Analysenlösung wird ein Tropfen Kaliumquecksilberrhodanid-Lösung hinzugefügt. Die für die einzelnen Metalle resultierenden Fällungen entsprechen ganz den bei der Behandlung der Erzmineralien schon beschriebenen (S. 141). Eine bei Nichterzen häufiger auftretende Elementenkombination ist Cu + Zn. Bei Anwesenheit dieser beiden Metalle resultiert eine Fällung der für Zn sonst typischen kreuzförmigen Kristallskelette (Fig. 2, 3), die aber jetzt, statt farblos zu sein, einen deutlich blauvioletten Ton in auffallendem Licht aufweisen.

Tropfen 2: Nachweis von Mn. In einem Tropfen der Analysenlösung wird nach der schon S. 143 gegebenen Vorschrift die Manganprobe mit Natriumwismutat ausgeführt. Falls Natriumwismutat als Reagens nicht zur Verfügung steht, kann mit Silbernitrat und Ammoniumpersulfat folgendermassen geprüft werden. Man fügt ein Körnchen des Silbernitrates der Analysenlösung bei und falls eine Silberchloridfällung stattfindet, noch so viel, dass diese vollständig verläuft. Nun wird durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure (1 : 7) das Volumen des Analysentropfens etwa verdoppelt und dann durch vorsichtiges Erwärmen der ursprüngliche Umfang des Analysentropfens (durch Verdunsten) wieder hergestellt. Zu dem nun warmen Tropfen fügt man ein Körnchen Ammoniumpersulfat bei. Bei Anwesenheit von Mangan entsteht die violette Permanganatfarbe. Falls nur wenig Analysenlösung zur Verfügung steht, kann der Mangannachweis an dieser Stelle unterbleiben und statt dessen in Tropfen 5 vorgenommen werden (siehe unten).

Tropfen 3: Nachweis von Pb. Von den bereits S. 142 beschriebenen Reaktionen auf Pb wird in der Regel diejenige mit Salzsäure anzuwenden sein, nach welcher Pb sich in weissen nadeligen, oft randlich gezackten Kristallskeletten ausscheidet (Fig. 8). Falls

diese Probe negativ ausfällt, kann der Tropfen ohne weiteres als „Tropfen 4" weiterverarbeitet werden.

Tropfen 4: Nachweis von Mg, Al, (Mn). Zum Analysentropfen wird Ammoniak bis zum leichten Überschuss beigefügt, wobei sich ein Niederschlag bilden kann, in welchem Al, Fe, Mn enthalten sind. Die ammoniakalische Lösung wird mit einer Pipette vom Niederschlag vorsichtig abgehoben, was angesichts der schlammigen Beschaffenheit des Niederschlages gut gelingt. Einem auf ein Objektglas abgesetzten Tropfen dieses „Filtrates" wird ein Tropfen Ammoniumphosphatlösung beigefügt. Bei Anwesenheit von Mg scheiden sich die in Fig. 17 abgebildeten schneesternartigen Kristallskelette ab, daneben meistens auch ein amorpher Niederschlag, der sich allerdings allmählich in die kristalline Ausbildung umwandelt ($MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$). Falls der Niederschlag anfänglich nicht befriedigend ausfällt, kann derselbe einmal oder wiederholt mit Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak erneut zur Fällung gebracht werden. Der zunehmende Gehalt von Ammoniumchlorid in der Lösung begünstigt die kristalline Beschaffenheit des Niederschlages. Der Habitus der entstehenden Kristalle wechselt sehr stark mit den Konzentrations- und Säureverhältnissen. Aus neutraler Lösung erhält man die deutlich hemimorphen Gestalten der Fig. 16.

Zum Al-Fe-Mn-haltigen Niederschlag fügt man einen Tropfen Wasser, hebt ihn mit der Pipette vorsichtig wieder ab und beseitigt ihn (Waschen des Niederschlages). Nun löst man den Niederschlag in möglichst wenig Schwefelsäure, was zweckmässig so geschieht, dass man zunächst einen Tropfen Schwefelsäure in eine Ecke des Objektglases absetzt, einen Glasstab darin eintaucht und mit diesem den noch feuchten Niederschlag bis zu seiner völligen Auflösung verrührt. Gegebenenfalls kann der Glasstab mehrmals mit Säure benetzt werden, doch soll nicht mehr Säure benutzt werden, als unbedingt notwendig. Zur nun schwach schwefelsauren Lösung fügt man ein Körnchen Cäsiumsulfat. Allfällig vorhandenes Al wird als Cäsiumalaun ($Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$) in Form von klaren scharfen Oktaedern ausgeschieden, die zu sehr beträchtlicher Grösse anzuwachsen pflegen (Fig. 14).

Steht Cäsiumsulfat als Reagens nicht zur Verfügung, so kann an dessen Stelle auch Cäsiumchlorid wie folgt benutzt werden. Man setzt neben der schwach schwefelsauren Lösung einen Tropfen Wasser ab, gibt in dasselbe einige Körnchen Kaliumbisulfat und lässt dieselben vergehen, was nur kurze Zeit braucht. Nun fügt man weiter ein Korn Cäsiumchlorid zu, das sich fast momentan auflöst,

und lässt hierauf den Tropfen in die Untersuchungslösung fliessen. Die Alaunausscheidung geht dann rasch und sicher vor sich.

Soll Mn statt in Tropfen 2 an dieser Stelle nachgewiesen werden, so können zwei von L. W. STAPLES (1936) gegebene Vorschriften zum Nachweis von Al resp. von Mn an dieser Stelle zweckmässig vereinigt werden. Man verfährt mit dem Hydroxydniederschlag von Al, Fe und Mn dann so, dass er statt in Schwefelsäure in Salzsäure gelöst wird. Die entstandene Lösung verdampft man zur Trockene und fügt zum Rückstand ein Körnchen Ammoniummolybdat und weiterhin einen Tropfen Wasser hinzu. Bei Anwesenheit von Mn scheiden sich allmählich rötlichgelbe, ausserordentlich stark pleochroitische prismatische bis lamellare Kristalle am Rand des Tropfens aus ($(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6] \cdot 3\,H_2O$) (Fig. 13). Das Vorhandensein von Al zeigt sich in der Bildung von farblosen, praktisch quadratischen, in Wirklichkeit aber rhombenförmigen Täfelchen, die sich gerne zu Paketen häufen ($3\,(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$) (Fig. 15). Die Ausscheidung fängt am Rande des Tropfens an, dehnt sich jedoch allmählich über den ganzen Tropfen aus. Fe bildet unter diesen Versuchsbedingungen einen Niederschlag, der von demjenigen der Tonerde nicht zu unterscheiden ist. Nach STAPLES können die beiden Verbindungen dadurch auseinandergehalten werden, dass bei der Behandlung mit Ammoniak die Fe-Verbindung sich vor der Auflösung gelbbraun färbt, währenddem sich die Al-Verbindung klar löst.

Tropfen 5: Nachweis von Ca, Ba, Sr. Zu einem Tropfen der Analysenlösung fügt man einen Tropfen Schwefelsäure zu. Bei Anwesenheit von Ca scheidet sich Gips in nadeligen, oft zu Büscheln vereinigten Kristallen aus ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) (Fig. 19, 20). Die Beschaffenheit des Niederschlages kann in Abhängigkeit von den Konzentrationsbedingungen gröber oder feiner sein und auch mehr oder weniger starke Aggregierungstendenzen aufweisen. Bei langsamer Fällung und bei Umkristallisation aus dem Lösungsmittel können auch Kristalle entstehen, die in Form und Zwillingsbildungen ganz an die Naturvorkommen erinnern. (Über ein gleichzeitiges Ausscheiden von Calciumsulfathemihydrat, das äusserlich sehr dem Gips ähnelt, siehe bei L. W. STAPLES 1936.) Bei Anwesenheit von Ba und Sr scheidet sich ein mehr oder weniger feinkörniger („amorpher") Niederschlag aus ($BaSO_4$ resp. $SrSO_4$). Falls keiner der erwähnten Niederschläge gebildet wurde, kann vorliegender Tropfen als „Tropfen 7" zur Untersuchung auf Na und K weiterverarbeitet werden. Die Gipsfällung kann auch bei Gegenwart des zuletzt erwähnten gut beobachtet werden.

Tropfen 6: Unterscheidung von Ba und Sr. Falls in Tropfen 5 die Anwesenheit von Ba oder/und Sr festgestellt wurde, so kann die Unterscheidung zwischen beiden nach folgender Vorschrift geschehen. Ein Tropfen der Analysenlösung wird auf einem Objektglas zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einem Tropfen Essigsäure aufgenommen. Fügt man zu diesem ein Körnchen Ammonium-Bichromat zu, so wird sich bei Gegenwart von Ba eine dunkle feinkörnige Fällung einstellen ($BaCrO_4$). Bleibt die Lösung klar, so wird sie mit einem Tropfen Ammoniak neutralisiert. Es scheiden sich bei Gegenwart von Sr hantelförmige bis kugelige Gebilde aus, die sich gelegentlich zu ziemlich grossen Dimensionen auswachsen können ($SrCrO_4$) (Fig. 21). Nach E. M. CHAMOT und C. W. MASON (1931) kann durch Dekantieren der essigsauren Lösung vom Bariumchromatniederschlag und nachträgliches Hinzufügen von Ammoniak Sr auch in Gegenwart von Ba nachgewiesen werden. Diese Operation ist schwierig und für mineraldiagnostische Zwecke ohne grosse Bedeutung.

Um auch Ba in Form einer schön kristallinen Verbindung nachzuweisen, kann zu der wie oben hergestellten essigsauren Lösung ein Körnchen Ammoniumchlorid und dann ein Tropfen Ferricyankaliumlösung hinzugefügt werden. Es bilden sich schwach gelblich gefärbte, scharf entwickelte rhombische Kristalle $K_2BaFe(CN)_6 \cdot 5H_2O$. Ihr Habitus ist aus Fig. 18 ersichtlich, doch erreichen sie mitunter wesentlich grössere Dimensionen. Sr liefert im allgemeinen keine entsprechende Reaktion und bei Anwesenheit von Ca bildet sich unter diesen Bedingungen ein feinkörniger oder aus winzigen tetragonalen Kriställchen bestehender Niederschlag.

Tropfen 7: Nachweis von Na und K. Unter den zahlreichen Nachweisvorschriften für die Alkalien empfiehlt sich besonders eine von G. KRAMER (1937) angegebene. Der Tropfen Analysenlösung wird auf einem Objektglas zur Trockene verdampft und mit Schwefelsäure aufgenommen. (Dann eventuell einmal abgeraucht und der Rückstand nochmals mit Schwefelsäure aufgenommen.) Zur jetzt schwefelsauren Analysenlösung fügt man einen Tropfen Wismutnitratlösung hinzu und erhält bei Gegenwart von K in der langsam verdunstenden Lösung eine Ausscheidung von kleinen hexagonalen Tafeln, die allerdings eine starke Tendenz zeigen, sich unregelmässig (blattartig) auszuwachsen ($3K_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$) (Fig. 23).

Bei Anwesenheit von Na bilden sich zuerst am Rande, später auch im Innern des Tropfens Kriställchen, die ebenfalls hexagonal sind,

aber prismatischen Habitus aufweisen ($3Na_2SO_4 \cdot 2Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$) (Fig. 22). Diese Ausscheidung findet immer wesentlich später statt als die der Kaliumverbindung und kommt neben dieser einwandfrei zustande. Sind K, Na und Mg in gewissen Konzentrationen nebeneinander in der Lösung vorhanden, so tritt an Stelle der getrennten Ausscheidung von tafeligen und prismatischen Kriställchen eine Bildung von linsenförmigen Individuen auf, an deren Zusammensetzung alle drei Elemente beteiligt sind. Das Auftreten dieser Formen ist für die Anwesenheit beider Alkalimetalle diagnostisch.

Calciumhaltige Mineralien werden bei Anwesenheit von Schwefelsäure Gips ausscheiden. Eine Verwechslung der Gipsnadeln mit den Prismen des Natrium-Wismut-Sulfates ist kaum zu befürchten. Im übrigen gelingt es meist leicht, die Flüssigkeit von dem Grossteil der Gipsausscheidung mit einer Pipette abzuheben, so dass die Fällung der für die Alkalien typischen Verbindungen in einer praktisch klaren Lösung vorgenommen werden kann.

## III. Abgekürzte Untersuchungen

Im Interesse sowohl der Material- wie der Zeitersparnis ist es wünschenswert, die hier angegebenen Reaktionsfolgen tunlichst abzukürzen. Dies ist oft möglich, wenn die Analysenbefunde mit den Zusammensetzungsdaten bekannter Mineralien laufend in Beziehung gebracht werden. Das Auffinden eines bestimmten Elementes kann die Anwesenheit anderer wahrscheinlich machen oder ausschliessen und in letzterem Fall ihr Aufsuchen als überflüssig erscheinen lassen. Obgleich die volle Diskussion solcher Möglichkeiten hier nicht gegeben werden kann, mag als Beispiel eine Tabelle dienen, die für die Erzmineralien einen Überblick der wichtigsten Elementenkombinationen vermittelt. Dieselbe ist so entworfen, dass die Mineralien nach den in wesentlichen Mengen enthaltenen Elementen und diese wiederum so geordnet sind, wie sie im Laufe der systematischen Reaktionsfolge gefunden werden. Dabei sind jeweilen die ersten zwei dieser Elemente besonders übersichtlich hervorgehoben, weil diese in vielen Fällen schon zur Diagnose genügen, oder doch die Auswahl so einengen, dass das Aufsuchen weiterer Elemente dann ganz individuell den verbleibenden Möglichkeiten angepasst werden kann. Selbstverständlich bleiben bei der rein qualitativ chemischen Untersuchungsweise manche Vieldeutigkeiten bestehen, die nur auf Grund anderer (kristallographischer, optischer usw.) Untersuchungen geklärt werden können.

Das Arbeiten in engem Anschluss an Zusammenstellungen dieser

Art (die in ganz gleicher Weise auch für die einzelnen Gruppen der Nichterze wie Phosphate, Arsenate usw. entworfen werden können) hat noch den Vorteil, dass klar hervorgeht, an welchen Stellen es sinnvoll ist, auf das Vorhandensein seltener Elemente [7]) zu prüfen. Vorschriften für solche Untersuchungen können der Literatur entnommen werden, wobei einige Hinweise in dem Literaturverzeichnis S. 158 zu finden sind.

Eine Schwierigkeit bietet bei allen diesen diagnostischen Arbeiten das Vorhandensein von nicht formelmässig angegebenen Elementen. Bei mikrochemischen Untersuchungen stehen indessen die Verhältnisse relativ günstig, da die hier berücksichtigten Vorschriften im allgemeinen nicht übermässig empfindlich sind und somit besonders auf die in Menge enthaltenen Elemente ansprechen.

**Übersichtstabelle der hauptsächlichsten Erzmineralien**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Fe Ag | S | | Silberkies |
| Fe Ni | Co, As | | Löllingit |
| | S | | Pentlandit |
| | | | Bravoit |
| | | | Awaruit |
| Fe Co | As, S | | Glaukodot |
| Fe Cu | Zn, Sb, S | | Fahlerz |
| | As, S | | Tennantit |
| | Sn, S | | Zinnkies |
| | Ge, S | | Germanit |
| | S | | Kupferkies |
| | | | Bornit |
| | | | Cubanit |
| | | | Valleriit |
| Fe Zn | O | | Franklinit |
| Fe As | S | | Arsenkies |
| | | | Löllingit |
| Fe Pb | Sb | Sn, S | Franckeit |
| | | S | Jamesonit |
| Fe Sb | S | | Berthierit |
| Fe Mn | O | | Vredenburgit |
| Fe | Cr, O | | Chromit |
| | Ti, O | | Ilmenit |
| | | | Titanomagnetit |
| | S | | Pyrit |
| | | | Markasit |
| | | | Magnetkies |
| | O | | Magnetit |
| | | | Hämatit |
| | | | Eisen |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ag Cu | Zn, Sb, S | | Freibergit |
| | As, Pb, S | | Lengenbachit |
| | Pb, Bi, S | | Benjaminit |
| | Se | | Eukairit |
| | S | | Stromeyerit |
| | | | Jalpait |
| Ag As | Pb, Tl, S | | Hutchinsonit |
| | S | | Proustit |
| | | | Pearceit |
| | | | Xanthokon |
| | | | Smithit |
| Ag Pb | Bi, S | | Alaskait |
| | | | Schapbachit |
| | Sb, S | | Freieslebenit |
| | | | Andorit |
| | | | Owyheeit |
| | Se | | Naumannit |
| Ag Bi | Sb, S | | Aramayoit |
| | Te, S | | Tapalpit |
| | S | | Matildit |
| | | | Chilenit |
| Ag Sb | Mn, S | | Samsonit |
| | S | | Stephanit |
| | | | Pyrargyrit |
| | | | Polybasit |
| | | | Miargyrit |
| | | | Pyrostilpnit |
| | | | Dyskrasit |

[7]) Mineralien, die ausschliesslich solche seltene Elemente enthalten, wurden in die vorliegende Tabelle nicht aufgenommen, die ebenfalls viele sehr seltene Mineralien nicht anführt.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ag Sn | S | | Canfieldit |
| Ag Au | Te | | Sylvanit |
| | | | Calaverit |
| | | | Petzit |
| | | | Elektrum |
| Ag | Ge, S | | Argyrodit |
| | Se, S | | Aguilarit |
| | Te | | Hessit |
| | S | | Silberglanz |
| | | | Silber |
| Ni Co | As | | Smaltin-Chloanthit |
| | | | Safflorit-Rammelsbergit |
| | Sb, Bi, S | | Hauchecornit |
| | S | | Siegenit |
| Ni As | S | | Nickelin |
| | | | Gersdorffit |
| | | | Chloanthit |
| | | | Rammelsbergit |
| | | | Maucherit |
| Ni Sb | S | | Ullmannit |
| | | | Breithauptit |
| Ni | Te | | Melonit |
| | S | | Millerit |
| | | | Polydymit |
| Co Cu | S | | Carrollit |
| Co As | S | | Cobaltin |
| | | | Smaltin |
| | | | Safflorit |
| | | | Skutterudit |
| Co | S | | Linneit |
| Cu Zn | Sb | Hg, S | Schwazit |
| | | S | Fahlerz |
| Cu As | Pb, S | | Seligmannit |
| | S | | Enargit |
| | | | Binnit |
| | | | Luzonit |
| | | | Lautit |
| | | | Algodonit |
| | | | Whitneyit |
| | | | Domeykit |
| Cu Pb | Bi, S | | Patrinit |
| | Sb, S | | Bournonit |
| Cu Bi | S | | Wittichenit |
| | | | Klaprothit |
| | | | Emplektit |
| | | | Cuprobismutit |
| Cu Sb | S | | Wolfsbergit |
| | | | Famatinit |
| | | | Horsfordit |
| Cu | V, S | | Sulvanit |
| | Se | | Berzelianit |
| | | | Umangit |
| | | | Klockmannit |
| | Te | | Rickardit |
| | S | | Kupferglanz |
| | | | Covellin |
| | | | Kupfer |
| Zn Pb | Sn, S | | Zinkteallit |
| Zn | S | | Zinkblende |
| | | | Wurtzit |
| As Pb | S | | Skleroklas |
| | | | Jordanit |
| | | | Dufrénoysit |
| | | | Rathit |
| | | | Baumhauerit |
| | | | Liveingit |
| | | | Guitermanit |
| As Sb | Tl, S | | Vrbait |
| | | | Allemontit |
| As | Tl, S | | Lorandit |
| | S | | Realgar |
| | | | Auripigment |
| | | | Arsen |
| Pb Bi | Sb, S | | Kobellit |
| | S | | Cosalit |
| | | | Beegerit |
| | | | Lillianit |
| | | | Galenobismutit |
| Pb Sb | Sn, S | | Kylindrit |
| | | | Franckeit |
| | Au, Te, S | | Nagyagit |
| | S | | Boulangerit |
| | | | Zinkenit |
| | | | Plagionit |
| | | | Meneghinit |
| | | | Semseyit |
| | | | Geokronit |
| Pb Sn | S | | Teallit |
| Pb | Se | | Clausthalit |
| | Te | | Altait |
| | S | | Bleiglanz |
| | | | Blei |
| Bi | Se, S | | Guanajuatit |
| | Te, S | | Tetradymit |
| | S | | Wismutglanz |
| | | | Wismut |

| | | |
|---|---|---|
| Sb Hg | S | Livingstonit |
| Sb | S | Antimonit |
| | | Antimon |
| Sn | O | Zinnstein |
| Hg | Se | Tiemannit |
| | Te | Coloradoit |
| | S | Zinnober |

| | | |
|---|---|---|
| Mn | S | Alabandin |
| | | Hauerit |
| | O | Pyrolusit |
| | | Psilomelan |
| | | Polianit |
| | | Manganit |
| | | Hausmannit |
| | | Braunit |
| Au | | Gold |
| Mo | S | Molybdänglanz |

## IV. Übersicht der wichtigsten Reagentien und Utensilien

### A. FLÜSSIGE REAGENTIEN

Destilliertes Wasser
Salpetersäure (1: 1) (d. h. 1 Teil der konzentrierten Säure + 1 Teil Wasser)
Salpetersäure (1: 7)
Salzsäure (2: 3)
Schwefelsäure (1: 4)
Essigsäure (1 %)
Ammoniak (konzentriert)
Ammoniummolybdat (1,5 % Lösung in Salpetersäure (1: 7))
Ammoniumphosphat (10 %)
Dimethylglyoxim (1 Teil einer 2 % Lösung des Salzes in Alkohol + 1 Teil Wasser)
Kaliumquecksilberrhodanid [8])
Pyridinhydrobromid (1 Volumenteil Pyridin zu 9 Volumenteilen HBr (40 %))
Thioharnstoff (10 % Lösung in Wasser)
Wismutnitrat (0,1 gr Salz in möglichst wenig $HNO_3$ (2 n) unter Erwärmen gelöst + Wasser auf 10 ccm).

### B. FESTE REAGENTIEN

| | | |
|---|---|---|
| Ammoniumbichromat | (Cäsiumsulfat) | Natriumkarbonat |
| Ammoniumchlorid | Ferricyankalium | Natriumwismutat |
| Ammoniummolybdat | Kaliumbisulfat | (Rubidiumchlorid) |
| (Ammoniumpersulfat) | Kaliumjodid | Silbernitrat |
| (Calciumacetat) | Kaliumrhodanid | Zinnchlorür |
| Calciumkarbonat | Kobaltnitrat | |
| Cäsiumchlorid | Natriumhydroxyd | |

---

[8]) Die von SHORT (1931) gegebene Vorschrift zur Herstellung dieser Lösung lautet zusammengefasst folgendermassen: a) Herstellung von 50 ccm 10 % KCNS-Lösung. b) Auflösen von 10 gr $HgCl_2$ in 160 ccm Wasser. a) langsam zu b) hinzufügen (am besten aus einer Burette). Nach etwa 13 ccm entsteht ein Niederschlag, worauf nur noch etwa 2 ccm hinzugefügt werden dürfen. Niederschlag filtrieren, waschen und in eine Schale abklatschen. Jetzt mehr a) hinzufügen, jedoch sofort aufhören, wenn der Niederschlag in Lösung geht, was etwa nach weiteren 23 ccm geschieht. Die Lösung sollte jetzt gebrauchsfertig sein, was an Hand von Proben zu kontrollieren ist. (Sehr geeignet die Co-Probe.)

## C. UTENSILIEN

Glasschalen: Kleine Schalen, etwa von der Grösse eines Fingerhutes, können zweckmässig benutzt werden, wenn etwas grössere Säuremengen zur Auflösung der Mineralien notwendig sind. Auch Uhrgläser können zu diesem Zwecke verwendet werden.

Glasstäbe: Zweckmässig sind solche von 0,4 cm Durchmesser. An einem Ende werden sie auf 0,2 cm ausgezogen. Gesamtlänge 11½ cm, Länge des ausgezogenen Teiles 2½ cm.

Holzstäbchen: Kleine Hölzer von der Grösse eines Zahnstochers dienen, leicht angefeuchtet, zum Aufheben der Reagenskörnchen und zum Hineinschieben derselben in die Tropfen. Sie werden nach einmaligem Gebrauch beseitigt.

Objektgläser: Das kleine in der Petrographie übliche Format ist am zweckmässigsten. Für die Herstellung der Analysenlösungen haben sich Objektträger mit zentraler Vertiefung bewährt.

Mikroflamme: Zum Erwärmen der Tropfen auf den Objektgläsern ist eine möglichst kleine Flamme notwendig. Sie kann mit einem Mikro-Bunsenbrenner, aber ebensogut mit einem selbstangefertigten Alkohollämpchen erzeugt werden.

Pipetten: Sie dienen dazu, Tropfen aufzunehmen und abzusetzen, und werden zweckmässig aus 0,6 cm-Glasrohr hergestellt, das an einem Ende auf 0,2 cm ausgezogen wird. Gesamtlänge 11½ cm, Länge des ausgezogenen Teiles 2½ cm.

Platintiegel: Ein kleiner, etwa fingerhutgrosser Platintiegel mit Deckel von der üblichen Form dient zum Aufschliessen unzersetzbarer Mineralien. Die Aufschlüsse können ebenfalls auf dem Deckel eines Platintiegels üblicher Grösse, event. auch in der Öse eines Platindrahtes ausgeführt werden.

Pulverfläschchen: Zum Aufbewahren der festen Reagentien.

Tropfflaschen: Zum Aufbewahren der flüssigen Reagentien. Die Stöpsel können mit Stäbchen oder Pipetten zum Absetzen der Tropfen ausgerüstet sein. Wesentlich ist, dass die abgegebenen Tropfen klein sind. Soll zu einem Analysentropfen ein Tropfen Reagens hinzugefügt werden, so ist letzterer stets n e b e n dem Analysentropfen abzusetzen. Die zwei Tropfen können dann mit einem Glasstab verbunden und durch Neigen des Objektglases zum Ineinanderfliessen veranlasst werden (Vorsichtsmassregel, um die Verschleppung von Verunreinigungen in die Reagenslösung zu vermeiden).

## LITERATURVERZEICHNIS

H. Behrens und P. D. C. Kley: 1921: Mikrochemische Analyse. Leipzig.

E. M. Chamot und C. W. Mason: 1931: Handbook of Chemical Microscopy (Bd. 2). New York.

M. H. Evans: 1937: A new microchemical test for selenium. American Mineralogist, Bd. 22, 1128—1130.

H. J. FRASER: 1937: Microchemistry of the precious metal elements. American Mineralogist, Bd. 22, 1016—1034.

H. J. FRASER und R. M. DREYER: 1937: Mutual interference in the microchemical determination of ore minerals. American Mineralogist, Bd. 22, 949—976.

W. GEILMANN: 1934: Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe. Leipzig.

G. KRAMER: 1937: Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. Leipzig.

C. F. PLATTNER: 1927: Probierkunst mit dem Lötrohre. (8. Auflage bearbeitet von F. KOLBECK.) Leipzig.

P. C. PUTNAM, E. J. ROBERTS und D. H. SELCHOW: 1928: Contributions to determinative Mineralogy. American Journal of Science, Bd. 15, 89—102, 253—261, 423—430, 455—460.

M. N. SHORT: 1931: Microscopic determination of the ore minerals. U. S. Geol. Survey Bulletin 825. Washington.

L. W. STAPLES: 1936: a) A simple microchemical test for silicon. American Mineralogist, Bd. 21, 379—383.

— 1936: b) Mineral determination by microchemical methods. American Mineralogist, Bd. 21, 613—634.

J. A. WATSON: 1935: Colour reactions in the micro-chemical determination of minerals. Mineralogical Magazine, Bd. 24, 21—34.

Weitere Literaturhinweise namentlich bei KRAMER (1937) und STAPLES (1936 b).

Mineralogische Sammlung der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

Eingegangen: 5. Mai 1941.

## Legende zu Tafel 1

Figur 1: $Ag_2Cr_2O_7$. Gelb- bis blutrote trikline Kristalle. Neben dieser Verbindung kann auch $Ag_2CrO_4$ auftreten, das rhombisch kristallisiert und ähnliche Farbe, jedoch einen lebhaften Pleochroismus aufweist. Nachweis für Ag, sowie für Chromationen. Vergrösserung: 80.

Figuren 2, 3: $ZnHg(CNS)_4$. Weisse, im durchfallenden Licht fast schwarz erscheinende kreuzförmig gebaute Kristallskelette. Bei Gegenwart von Cu weist der Niederschlag eine deutlich violette Farbe im auffallenden Licht auf. Nachweis von Zn. Vergrösserung: 50 resp. 160.

Figur 4: $CuHg(CNS)_4 \cdot H_2O$. Gelbe, zu moosartigen Klumpen aggregierte Dendriten. Nachweis von Cu. Vergrösserung: 160.

Figur 5: $NiHg(CNS)_4$. Gelblichbraune kugelige kryptokristalline Gebilde („Sphärulite"). In Gegenwart von Co kann eine Blaufärbung der Gebilde auftreten. Nachweis von Ni. Vergrösserung: 140.

Figur 6: $CoHg(CNS)_4$. Dunkelblaue rhombische Prismen, die sich mitunter auch zu radialstrahligen Gruppen aggregieren. Nachweis von Co und Hg. Vergrösserung: 140.

Figur 7: $PbI_2$. Lebhaft gelb gefärbte hexagonale Tafeln. Bei geeignetem Lichteinfall erscheinen die in der Lösung schwimmenden Blättchen oft grün. Bei auffallendem Licht bemerkt man oft die Interferenzfarben dünner Blättchen. Nachweis von Pb. Vergrösserung: 160.

Figur 8: $PbCl_2$. Weisse, im durchfallenden Licht meist dunkel erscheinende schlanke, randlich gezackte Kristallskelette der rhombischen Kristallart. Nachweis von Pb. Vergrösserung: 50.

Figur 9: $(NH_4)_2SnCl_6$. Farblose Oktaeder. Die entsprechenden Rb- und Cs-Verbindungen sind ähnlich, pflegen jedoch in kleineren Kristallen auszufallen. Nachweis von Sn. Vergrösserung: 140.

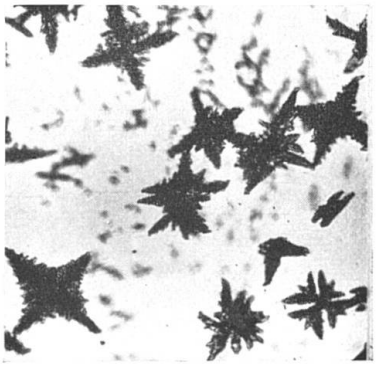
Figuren 10, 11: $BiI_3 \cdot CsI$. Dunkelrote hexagonale Tafeln, resp. sternförmige Wachstumsformen. Die Idealgestalten der ersten Figur kommen gewöhnlich durch allmähliches Auswachsen von sternartigen Zwischenformen zustande und lassen oft längere Zeit nach ihrer Bildung hexagonale Felderteilung erkennen. Nachweis von Bi. Vergrösserung: 140 resp. 100. Sb liefert ähnliche, jedoch meist gelb gefärbte Kristalle der Zusammensetzung $2\,SbI_3 \cdot CsI$, die als Nachweis für dieses Element dienen.

Figur 12: $(C_5H_5NH)AuBr_4$. In braunroten, nach goldgelben Farbtönen stark pleochroitische prismatische Kristalle von monokliner oder trikliner Symmetrie. Nachweis von Au. Vergrösserung: 140.

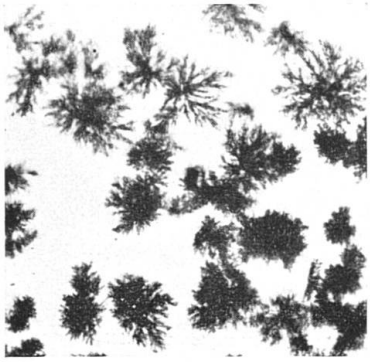
# Tafel 1.

1

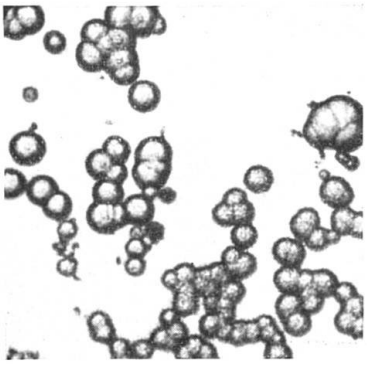
2



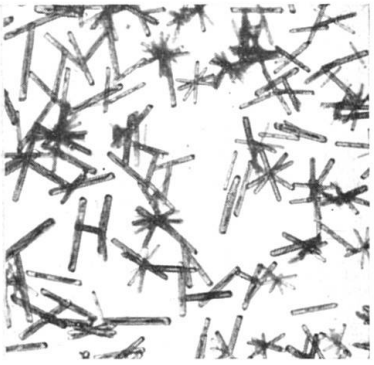
3



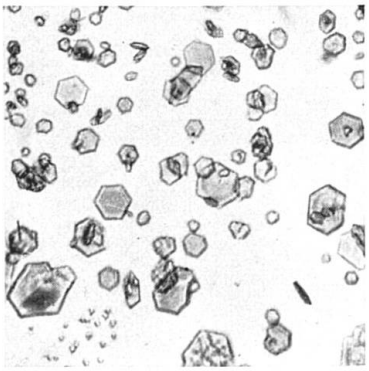
4



5

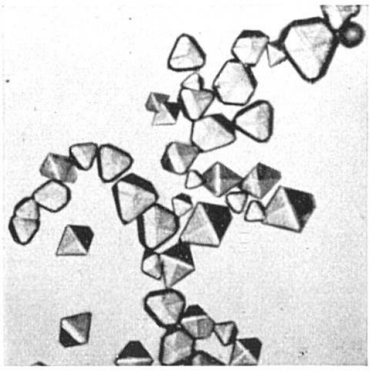


6

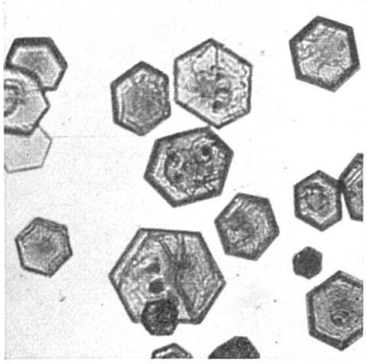


7

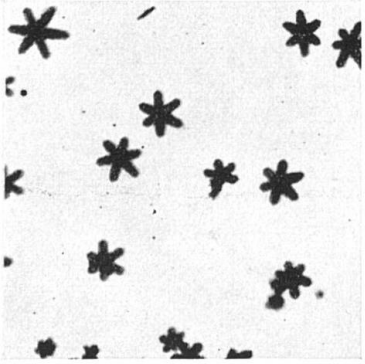
8



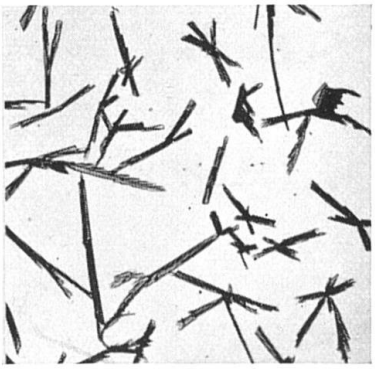
9



10



11



12

## Legende zu Tafel 2

Figur 13: $(NH_4)_3H_7Mn(MoO_4)_6 \cdot 3\,H_2O$. Intensiv pleochroitische, gelbliche bis orangerote Farbtöne aufweisende, tafelige bis prismatische Kristalle. Aggregatbildung am Rande des Tropfens. Nachweis von Mn. Vergrösserung: 140.

Figur 14: $Cs_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ (Cäsiumalaun) in gross gewachsenen, klaren Oktaedern. Diese liegen fast stets auf einer Oktaederfläche. Nachweis von Al. Vergrösserung: 100.

Figur 15: $3\,(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 19\,H_2O$. Farblose, vermutlich rhombische Kristalle von nahezu quadratischem Querschnitt, die öfters sich zu subparallelen Aggregaten vereinigen. Ein solches ist von der Seite her sichtbar. Nachweis von Al. Vergrösserung: 100.

Figuren 16, 17: $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$. Die farblose rhombische Kristallart kann sehr verschiedene Ausbildungen annehmen, von denen zwei typische dargestellt sind. Das erste Bild zeigt deutlich hemimorphe Kristalle, die aus konzentrierter neutraler Lösung gefällt wurden. Im zweiten Bild ist die Entwicklung skelettartig. Nachweis von Mg. Vergrösserung: 80 resp. 140.

Figur 18: $K_2BaFe(CN)_6\,5\,H_2O$. Schwach gelblich gefärbte rhombische Kristalle von kurzprismatischem Habitus. Nachweis von Ba. Vergrösserung: 100.

Figuren 19, 20: $CaSO_4\,2\,H_2O$ (Gips). Die monoklinen Kristalle sind in der Regel nadelig entwickelt (erstes Bild) und in vielen Fällen zu radialstrahligen Aggregaten vereinigt (zweites Bild). Daneben kommen auch ausgewachsene Kristalle und Zwillinge zustande. Nachweis von Ca und von Sulfationen. Vergrösserung: 100 resp. 115.

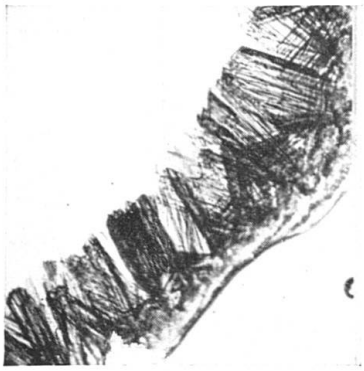
Figur 21: $SrCrO_4$. Gelbe kugelige Gebilde, die wohl als in Gegenwart von Ammoniak gebildete sphärische Aggregate der sonst in monoklinen Nadeln kristallisierenden Verbindung aufzufassen sind. Nachweis von Sr. Vergrösserung: 270.

Figur 22: $3\,Na_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$. Farblose, prismatische hexagonale Kristalle. Nachweis von Na. Vergrösserung: 140.

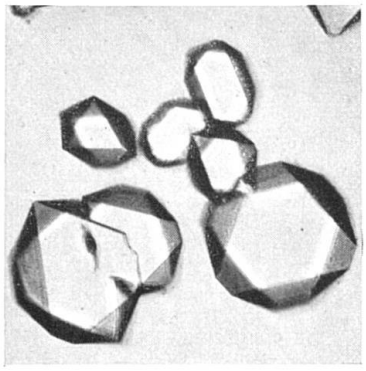
Figur 23: $3\,K_2SO_4 \cdot 2\,Bi_2\,(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$. Farblose, tafelige hexagonale Kristalle. Die ursprünglich scharf umrandeten Hexagone zeigen die Tendenz, sich in lappigen, blattartigen Formen auszuwachsen. Nachweis von K. Vergrösserung: 160.

Figur 24: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$. Kleine kugelige Gebilde, die durch Auswachsen der zuerst als winzige Oktaeder ausgebildeten Verbindung entstanden sind. Nachweis von Phosphat- und Molybdationen. Die analoge Verbindung $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\,MoO_3$ ist von dieser kaum zu unterscheiden und dient als Nachweis von Arsenationen. Vergrösserung: 160.

# Tafel 2.

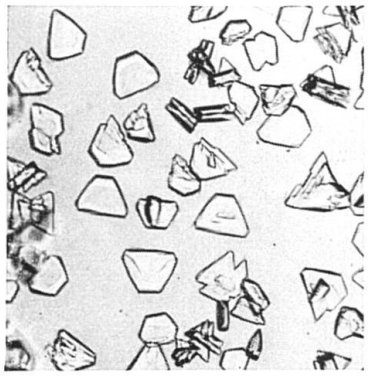


13



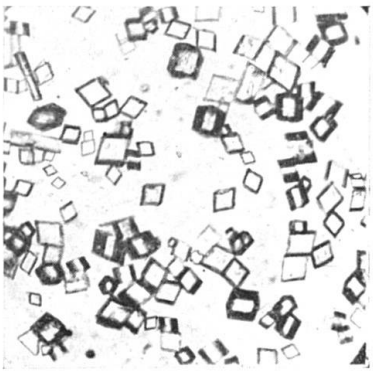
14

15

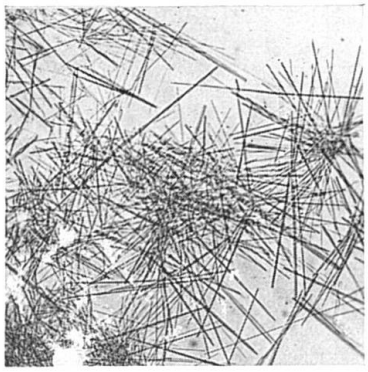


16

17

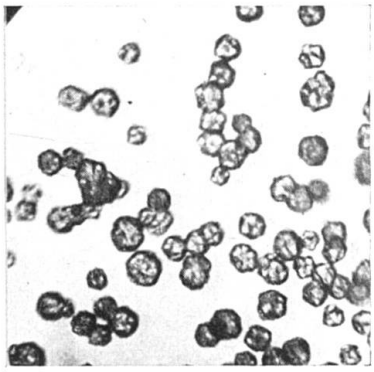


18

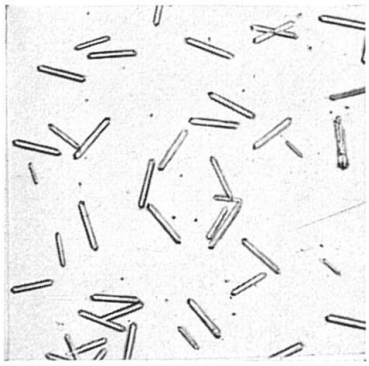


19

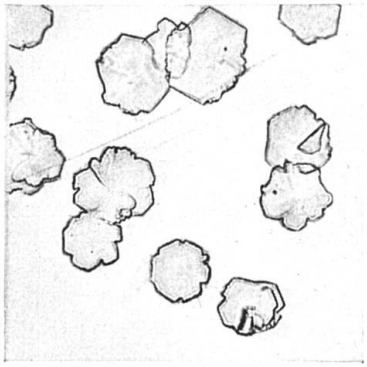
20



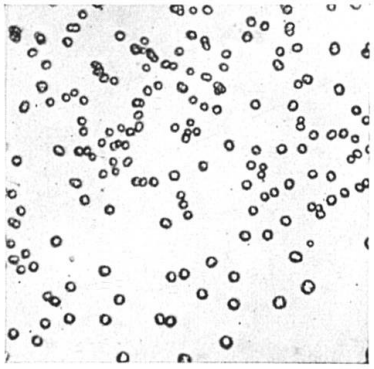
21



22



23



24

Leere Seite
Blank page
Page vide