

ZUR BESTIMMUNG UND UNTERSCHIEDUNG
ARSEN- UND ANTIMONHALTIGER MINERALIEN

von

K. Becherer †)

(eingelangt am 15.10.1982)

Zusammenfassung

Es werden die Bestimmungen und die Unterscheidung arsen- und antimonhaltiger Mineralien, insbesondere Erze, beschrieben. Die nach dem Abrösten einer Probe entstandenen weißen Dämpfe werden resublimiert und mit Alkalisulfid gelöst. Aus der Lösung werden mittels verdünnter HCl die Sulfide ausgefällt, wobei ein gelber Niederschlag Arsen, ein orangeroter Niederschlag Antimon anzeigt.

Es gibt in der Natur etwa 250 arsen- und antimonhaltige Mineralien, darunter ungefähr die Hälfte sauerstofffreie Verbindungen. Da vom Antimon nur wenige sauerstoffhaltige Mineralien bekannt sind (z.B. Senarmontit, Kermesit) und natürliche Antimonite und Antimonate praktisch fehlen, soll sich die Bestimmung bzw. Unterscheidung hauptsächlich auf die sauerstofffreien Mineralien beschränken.

Sehr viele sauerstofffreie As- und Sb-Mineralien haben silberweiße bis schwarzgraue Farbtöne mit den entsprechenden Grauschattierungen der Strichfarben. Nur wenige weichen davon ab, beispielsweise der Rotnickelkies mit seiner zumeist lichten, kupferroten Farbe und seinem bräunlich-schwarzen Strich, oder die Rotgültigerze, ebenfalls mit roten Farbtönen.

Häufig liegen die Mineralien als Derberze vor. Obwohl man manchmal anhand der Ausbildung der Aggregate gewisse Aussagen machen kann (z.B. die Unterscheidung des Bleispißglanze von den übrigen), fällt es doch im allgemeinen sehr schwer, nur aus den äußeren Kennzeichen, wie Glanz, Farbe, Strich, Härte usw. zu bestimmen, ob es sich um ein As- oder Sb-haltiges Mineral handelt. Bereits bei den relativ verbreiteten Fehlerzen ergeben sich bei der Unterscheidung zwischen Tetradrit und Tennantit Probleme; ähnlicher Natur sind sie bei Gersdorffit-Ullmannit, Arsenkies-Gudmundit und anderen.

Um Genaueres auszusagen, kann man sich mit verschiedenen einfachen chemischen und physikalischen Versuchen helfen. So weisen viele Mineralbestimmungstabellen (JUBELT 1976, KÜHLER 1949, v.PHILIPSBORN 1967) und auch chemisch-analytische Werke darauf hin, daß beim Abrösten arsen- und antimonhaltiger Mineralien weiße, übelriechende Dämpfe von Arsen- bzw. Antimonoxid entstehen, die an kälteren Stellen zu (schmutzig) weißen Beschlägen und Oberzügen resublimieren. Auch die Gerüche der Dämpfe sind charakteristisch: Arsenoxid riecht knoblauchartig, Antimonoxid nach (faulem) Meerrettich.

Nun besteht praktisch kein Unterschied in der Farbe der Dämpfe oder Beschläge (beide weiß). Auch die menschliche Nase als relativ unempfindliches Sinnesorgan kann häufig nicht die Nuancen "knoblauchartig" und "fauler Meerrettich" unterscheiden, sodaß die genaue Bestimmung eher einem Raten gleicht. Aus der anorganischen Analytik ist aber u.a. nach STREBINGER (1944), TREADWELL (1948) bekannt, daß Arsen- und Antimonoxid, insbesondere wenn sie frisch erzeugt sind, in Alkali-

†) Anschrift des Verfassers:

Dr. Karl Becherer

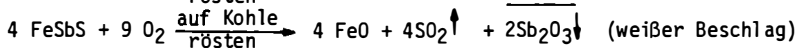
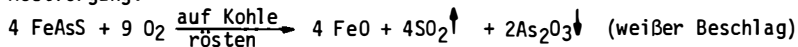
Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie

A-1010 Wien, Dr.Karl-Lueger-Ring 1

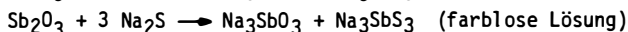
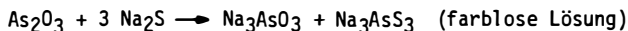
sulfidlösungen unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung gehen, woraus nach Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die jeweiligen Sulfide ausgefällt werden können. Das frisch gefällte Arsensulfid hat hellgelbe, das Antimonsulfid orangerote Farbe. Diese Farbunterschiede sind so gravierend, daß sie eindeutige Hinweise auf die ursprüngliche Zusammensetzung der zu bestimmenden Mineralien geben.

Im einzelnen spielen sich dabei folgende Reaktionen (am Beispiel des FeAsS bzw. FeSbS erläutere) ab:

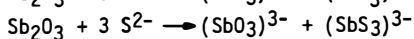
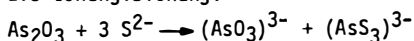
1.) Röstvorgang:



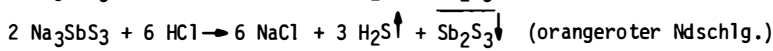
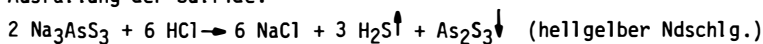
2.) Umwandlung in Sulfosalze:



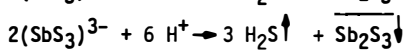
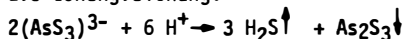
als Ionengleichung:



3.) Ausfällung der Sulfide:



als Ionengleichung:



Praktische Durchführung

Materialbedarf: Wärmequelle (Kerze, Spiritusbrenner, Bunsenbrenner), Holzkohle, Lötrohr, kleines Uhrglas (4-5 cm ϕ), Tropfpipette, Eprovettenhalter, Eprovetten, Glasstab, ev. Lackmuspapier.

Reagenzien: Natriumsulfid, 1-n Salzsäure.

Eine Messerspitze der möglichst fein gepulverten Probe wird auf der Kohle mittels der Oxidationsflamme des Lötrohres abgeröstet. Entwickeln sich dabei übelriechende, weiße Dämpfe, werden diese in der Konkavseite eines kleinen Uhrglases aufgefangen und zu einem (schmutzig) weißen Beschlag resublimiert. Dabei wird das Lötrohr in der einen Hand gehalten. Die Kohle wird mit dem 4. und 5. Finger der anderen Hand zu ihrem Handballen gepreßt und zugleich mit dem Daumen und Zeigefinger der Eprovettenhalter mit dem eingeklemmten Uhrglas, das mit der Konkavseite nach unten weist, dachartig über die Kohle gehalten. Um eine besonders gute Resublimation der Dämpfe am Glase zu erreichen, kann man ein mit kaltem Wasser getränktes Leinenfleckchen auf die Konkavseite des Uhrglases legen und es mit diesem im Eprovettenhalter festklemmen.

Der weiße Beschlag wird mit wenigen Tropfen warmer Natriumsulfidlösung behandelt. Dazu wird etwa 1/2 g käufliches $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in zirka 5 ml warmem Wasser gelöst und davon wenige Tropfen mittels einer Tropfpipette in das Uhrglas gegeben. Die Lösung wird mit Hilfe eines Glasstabes auf den Beschlag verteilt, wobei er sich

fast augenblicklich auflöst. Sodann wird diese farblose Lösung - sie enthält jetzt das entsprechende Sulfosalz - tropfenweise mit verdünnter Salzsäure (etwa 1-n) bis zur sauren Reaktion (ev. Prüfung mit Lackmuspapier) versetzt. Die 1-n HCl ist selbst herstellbar, indem man die käufliche konzentrierte Salzsäure mit dem 10-12-fachen Volumen Wasser verdünnt. Bei den ersten zugegebenen Tropfen beobachtet man eine starke, nach faulen Eiern riechende Gasentwicklung (H_2S , siehe Reaktionsgleichungen). Etwas später erfolgt eine milchige Trübung durch ausgeschiedenen elementaren Schwefel, in der dann bei weiterem Zusatz verdünnter Salzsäure ein gelber oder orangeroter Niederschlag auftritt, der die Anwesenheit von Arsen oder Antimon anzeigt. Auf keinen Fall ist konzentrierte Säure zu verwenden, da der Umschlag vom alkalischen ins saure Medium zu rasch erfolgen würde und dabei elementarer Schwefel sich in größeren Mengen abscheidet, der die Beobachtung der Reaktion erheblich stört. Man kann auch die alkalische, farblose Sulfosalzlösung vom Uhrglas in eine kleine Epruvette spülen und dort durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure die Fällung vornehmen.

Die praktische Erprobung dieser Bestimmungsmethode hat stets einwandfreie Ergebnisse geliefert. In Mineralien, wo sich Arsen und Antimon zum Teil gegenseitig ersetzen (z.B. in Fahlerzen), kommt bei dem Niederschlag naturgemäß eine Mischfarbe zwischen hellgelb und orangerot zustande, die aber wieder Aufschluß über die gegenseitige Vertretung des Arsens und des Antimons gibt. Es ist ratsam, zunächst mit reinen Arsen- bzw. Antimonverbindungen zu experimentieren (ev. mit käuflichen Reagenzien), um sich die Farbreaktionen gut einzuprägen.

Literatur:

- JUBELT, R. (1976): Mineralien, 2. Aufl. - Stuttgart; Deutscher Taschenbuch Verlag - Enke
- KÖHLER, A. (1949): Das Bestimmen der Minerale. - Wien; Springer
- PHILIPSBORN, H.v. (1967): Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen, 2.Aufl. - Stuttgart; E.Schweizerbarth
- STREBINGER, R. (1944): Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, Wien; Deuticke
- TREADWELL, F.P. (1948): Qualitative Analysis, Vol.1, - New York; Wiley