

Eine elektronenmikroskopische Methode zur Untersuchung von Kalzit und Aragonit^{*)}

Von F. Grasenick und W. Geymayer, Graz

(Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie der steirischen Hochschulen und Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz)

(Am Beispiel Kalzit-Aragonit wird gezeigt, wie in der Elektronenmikroskopie grundsätzlich chemische Reaktionen zur Identifizierung von Substanzen und Substanzgemischen herangezogen werden können.)

(It is demonstrated for the system calcite-aragonite how chemical reactions may be used under the electron microscope for identification of substances and mixtures of substances.)

(L'exemple de la calcite-aragonite montre que des réactions chimiques peuvent être utilisées de principe pour identifier des substances et des mélanges de substances dans la microscopie électronique.)

Es hat den Anschein, als ob durch moderne physikalische Verfahren, wie die Verwendung des Mikroanalysators oder der Feinstrahlelektronenbeugung, die chemischen Methoden zur Differenzierung von Sub-

Partikel wegen ihrer Undurchstrahlbarkeit durch Elektronenbeugung nicht erfaßt werden können. Weiters scheint erwähnenswert, daß mit Hilfe des Mikroanalysators nur die Art der vorliegenden Elemente, nicht aber deren Bindungszustände angegeben werden können. Sein Anwendungsgebiet ist auf Elemente, die schwerer als Silizium sind, beschränkt.

Wie mannigfaltig sind dagegen die Methoden, die sich dem Chemiker aus seinem Erfahrungsschatz anbieten. Das Prinzip vieler dieser chemischen Reaktionen, die in sinnvoller Abwandlung auch in der Elektronenmikroskopie erfolgreich angewendet werden können, besteht in der Auslösung einer charakteristischen Reaktion an der Oberfläche der zu untersuchenden Substanz (1). Auf diese Weise kann man entweder Substanzen identifizieren oder aber einzelne Gruppen einer Verbindung zum Beispiel durch Schwermetallabscheidung markieren.

Im speziellen Fall soll hier nun gezeigt werden, daß kristallographisch verschiedene Modifikationen ein und derselben Substanz durch eine chemische Reaktion deutlich unterschieden werden können. Es ist dies die Differenzierung von Kalzit und Aragonit, wie sie von Feigl (2) bereits für lichtmikroskopische Untersuchungen empfohlen wurde. Diese zwei Modifikationen des CaCO_3 sind, soweit sie gut kristallisiert, vorliegen, zwar auch durch ihre Form zu unterscheiden. Handelt es sich jedoch um Bruchstücke oder schlecht entwickelte Kristalle, so zeigt die hier behandelte chemische Methode einen sehr vorteilhaft zu beschreitenden Weg.

Es genügen schon die Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit des Kalzits und Aragonits in Wasser und die sich dadurch an der Oberfläche ausbildende zeitlich unterschiedliche OH^- -Ionenkonzentration zur Differenzierung:

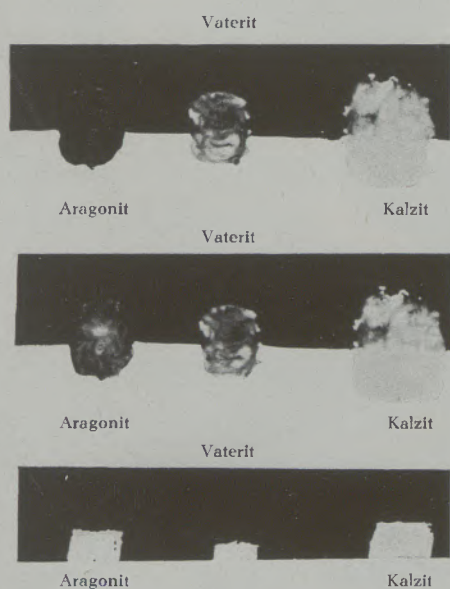
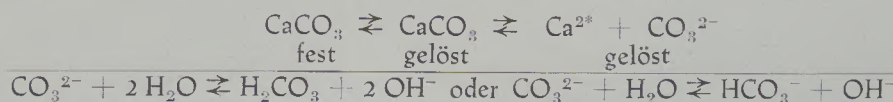


Abb. 1

Verschieden starke Silberausscheidung bei Kalzit, Vaterit und Aragonit nach gleicher Einwirkungsdauer der Reagenslösung

stanzen, die elektronenmikroskopisch erfaßt werden sollen, an Wichtigkeit verloren haben.

Ohne auf die Vorteile beziehungsweise Nachteile der einzelnen Methoden hier eingehen zu wollen, ist wohl allgemein bekannt, daß viele Substanzen durch Elektroneneinwirkung zerstört werden, oder größere



^{*)} Vortrag, gehalten anlässlich der Kieler Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, September 1961, und als Beispiel im Referat „Nachweis von Inhomogenitäten im Ultrabereich“, beim Metallkundekolloquium am Arlberg 1961 gebracht.

Zum Nachweis der OH^- -Ionen wird die Reaktion $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{Ag}^+ + 4 \text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{Ag} + 2 \text{H}_2\text{O}$ verwendet (3).

Bei Verwendung der von Feigl angegebenen Konzentration ergibt Aragonit bereits nach 2 Minuten

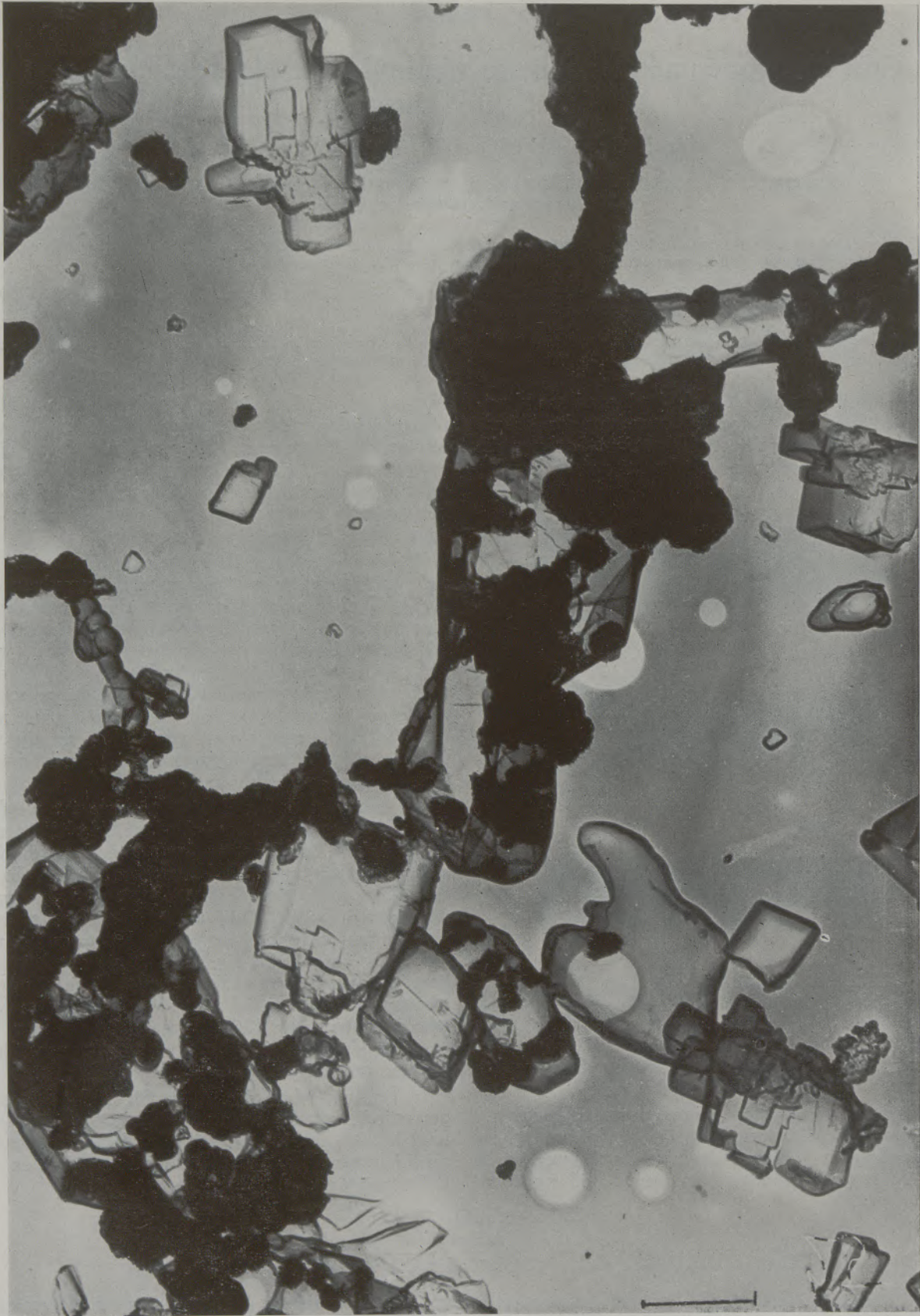


Abb. 2

Eine starke Silberabscheidung, als dunkle Metallflecken auf den leicht durchstrahlbaren Kohlehüllen sichtbar, entstand durch verlängerte Einwirkungszeit der Reagenzlösung. Trotzdem bleiben die hexagonalen Kalzitkristalle noch ohne Metallausscheidung.

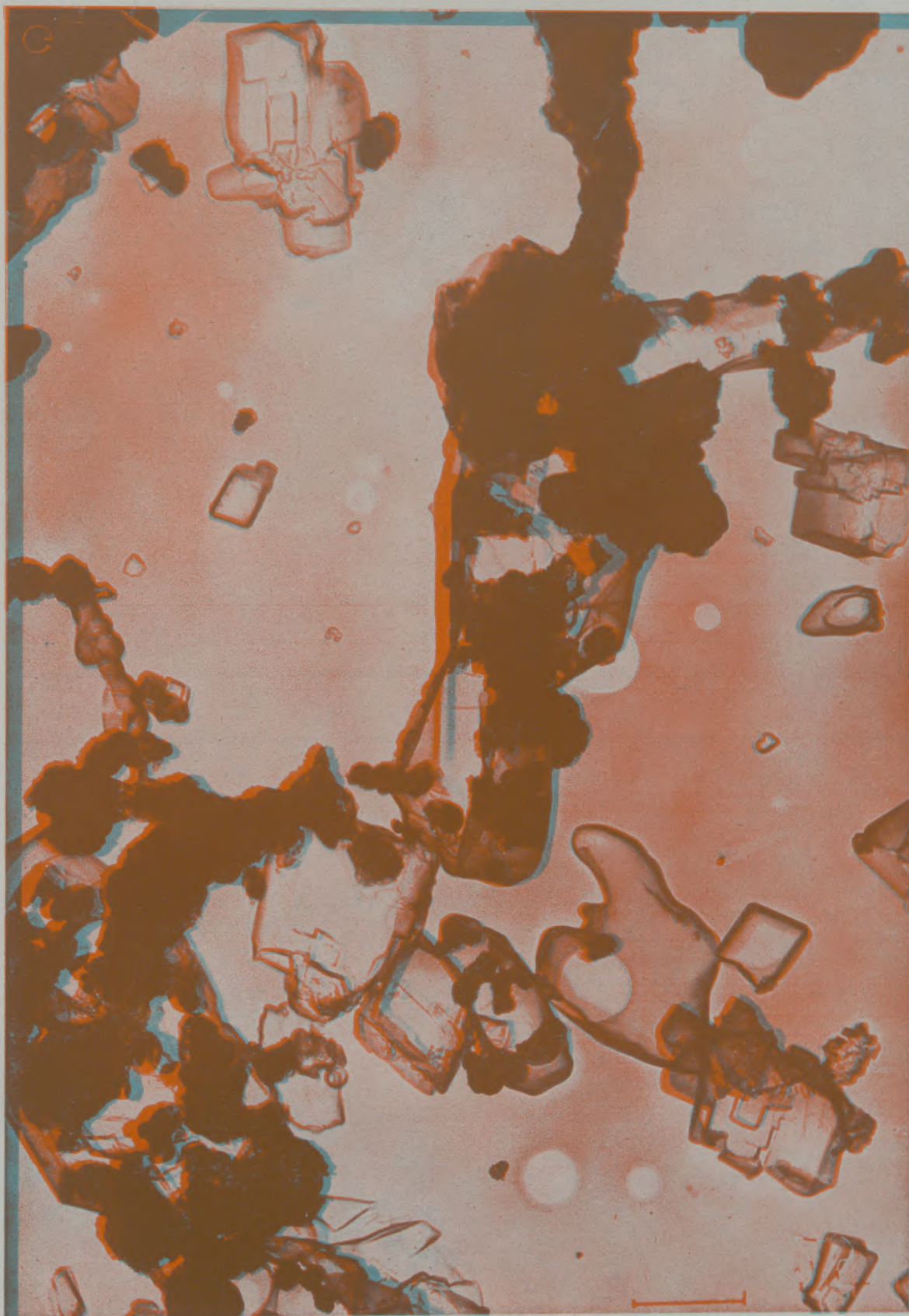


Abb. 3

(Stereo). An der Oberfläche der Kohlehüllen des Aragonits lagert sich das als Reaktionsprodukt ausfallende Silber an. Das CaCO_3 wurde in diesem Fall durch verd. HCl aus den Hüllen gelöst.

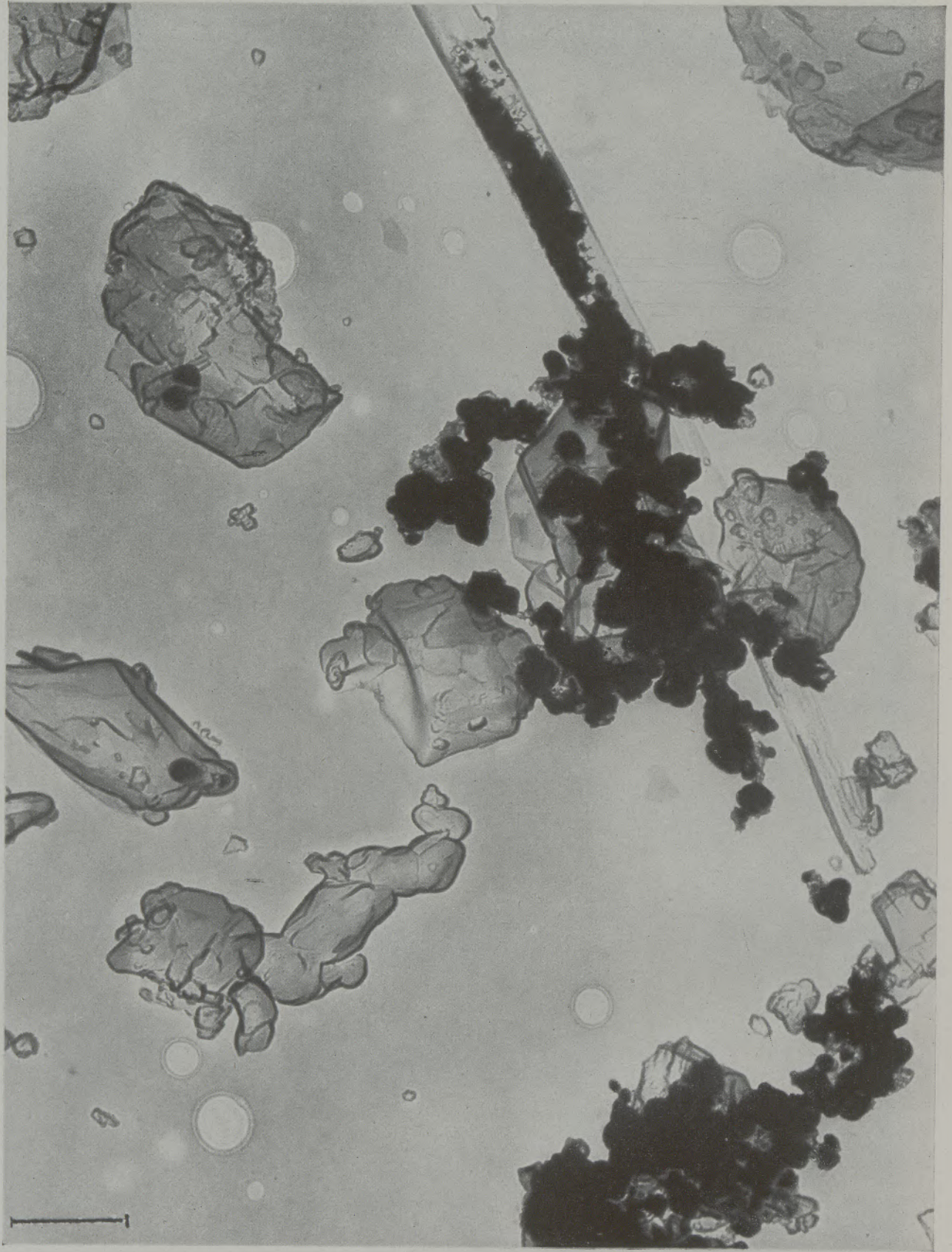


Abb. 4

Die Aragonitnadel ist schon durch ihre charakteristische Form gekennzeichnet. Die abgerundeten Teilchen im linken unteren Bildteil weisen keine Silberausscheidungen auf und sind daher, was aus ihrer Form nicht hervorgeht, aus Kalzit aufgebaut.



Abb. 5

Die große Aragonitnadel ist dicht mit Silber belegt, dagegen ist auf der kleinen Nadel daneben wahrscheinlich durch schlechte Benetzung, keine Ausscheidung aufgetreten.

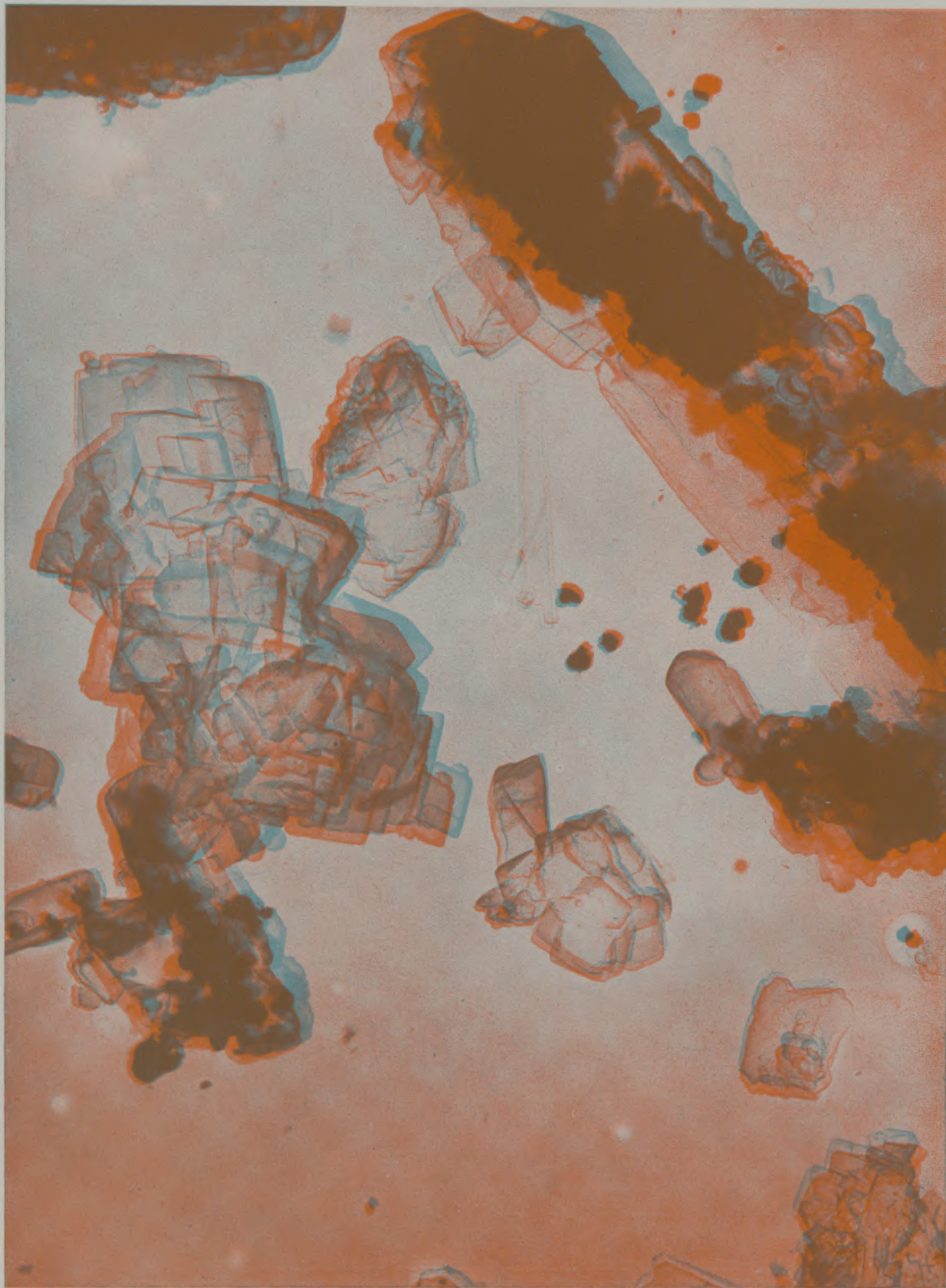


Abb. 6

(Stereo). Auf den gut ausgebildeten Kalzitkristallen zeigt sich, wie die Methode bestimmt, keine Silberausscheidung.

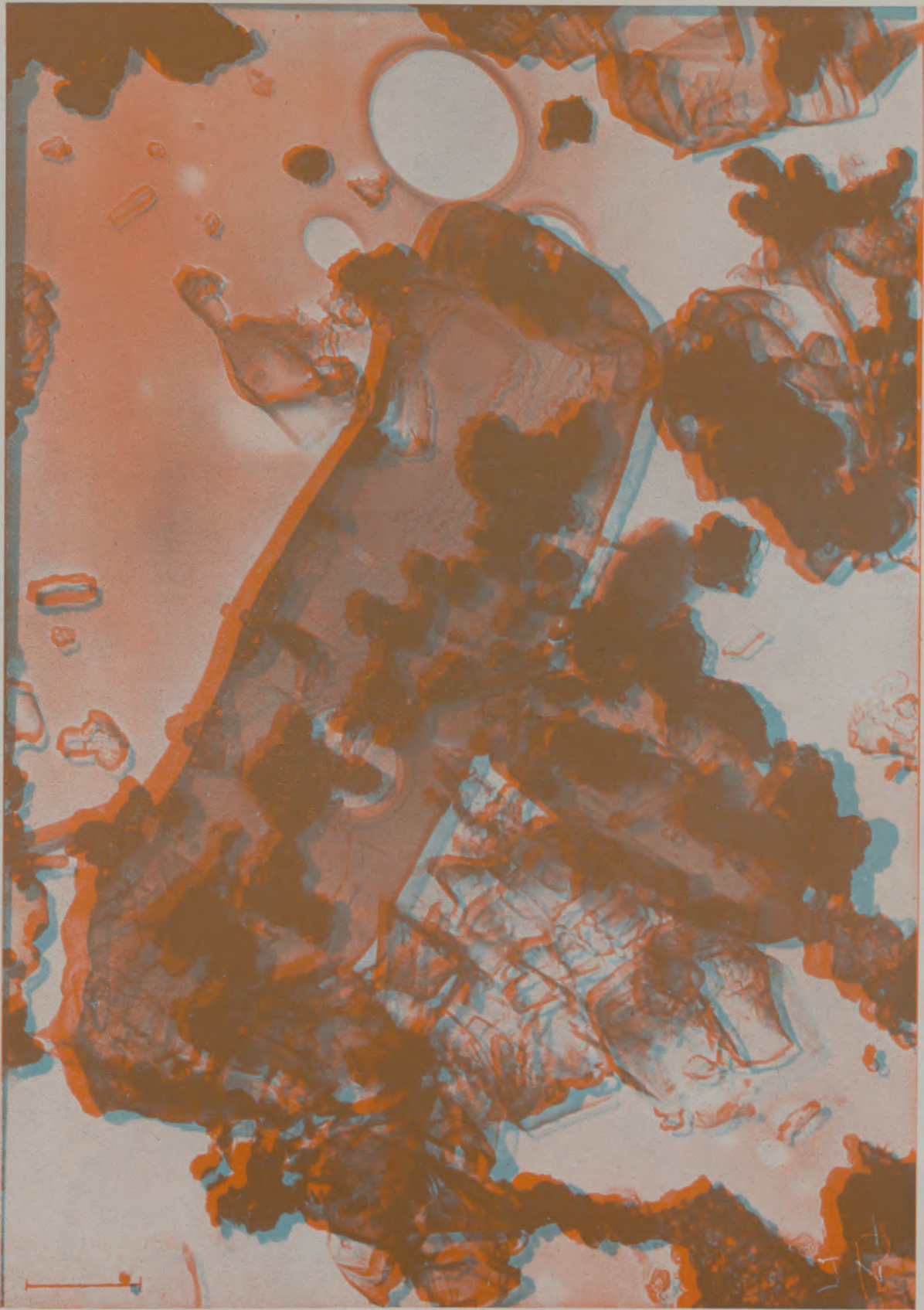


Abb. 7

(Stereo). Die Aragonitnadel zeigt neben einer Silberausscheidung auf der Hülle, an der Oberfläche sehr ausgeprägte Kristallstufen. Die Hülle der großen Nadel ist an der Oberseite etwas aufgerissen. Ein Lösen des CaCO_3 als Bikarbonat vermeidet auch bei so großen Teilchen ein Zerreißen der Hülle. Der kreisförmige, helle Fleck am oberen Ende ist ein Loch in der als Träger verwendeten Kollodiumfolie.

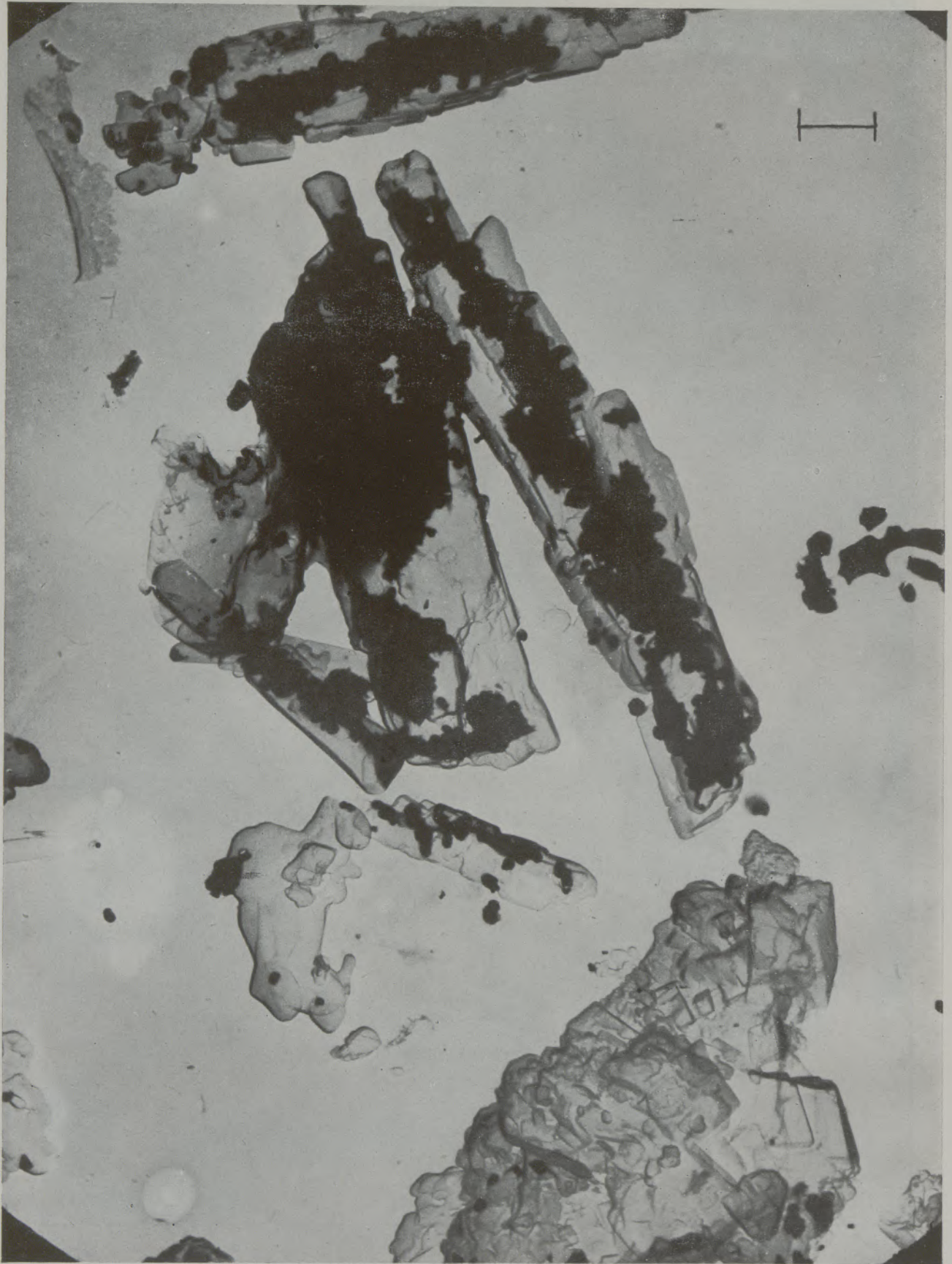


Abb. 8

Einzelne Körner der Silberausscheidung wurden beim Herauslösen des CaCO_3 aus der Hülle auf die Trägerfolie getragen. Auch hier würde ein schonenderes Lösen eine Abhilfe schaffen.

eine Schwarzfärbung, während Kalzit erst nach einigen Stunden eine ähnlich dunkle Färbung erfährt.

Diese verschieden schnell erfolgende Graufärbung gibt für annähernde Untersuchungen makroskopischer Art hinreichende Ergebnisse. Um auch feinste CaCO_3 -Teilchen einzeln oder in sehr starker Minderheit mit anderen Bestandteilen vermischt, kennzeichnen zu können, muß die Empfindlichkeit des Elektronenmikroskopes herangezogen werden.

Für die Lokalisierung des Reaktionsproduktes ist es wesentlich, daß nun die Silber- bzw. Braunsteinausscheidungen unmittelbar an der Oberfläche der Teilchen erfolgt. So wird zum Beispiel das zu untersuchende Pulver mit Kohlenstoff umhüllt, hierauf die Reaktion ausgeführt und die Teilchen aus den Hüllen herausgelöst. Dabei ist das Lösungsmittel so zu wählen, daß das Reaktionsprodukt, — in diesem Fall das ausgeschiedene Silber — nicht angegriffen wird.

In den Abb. 2 bis 8 sind gut kristallisierte Kalzit-Aragonit-Gemische elektronenmikroskopisch untersucht worden. Deutlich ist die Schwermetallausscheidung auf den Hüllen des Aragonits zu sehen, während die Kalzit-Teilchen praktisch ohne Silberbeschlag bleiben.

Bei spezieller Verwendung dieser Reaktion für die Elektronenmikroskopie ist es wesentlich, die Konzentration der verwendeten Reagenzien, sowie deren Einwirkungsdauer gegenüber der ursprünglichen Angabe abzuändern. Durch Verdünnung (3 : 1) des ursprünglichen Reagens wird zwar die Reaktion verlangsamt, doch ist es gerade auf diese Weise möglich, den Kalzit noch frei von Silberausscheidung zu halten. Durch die Verdünnung wird anscheinend die Silberabscheidung am Kalzit mehr verzögert als am Aragonit.

Wesentlich für das Gelingen des Nachweises ist eine gute Benetzbarkeit der Teilchen. Eine Reinigung der Oberflächen ist fallweise notwendig. Speziell bewährt hat sich die Beseitigung der organischen Verunreinigungen durch aktivierten Sauerstoff (4). Auch nach der Kohleumhüllung bringt eine kurze Einwirkung von aktiviertem Sauerstoff eine verbesserte Benetzbarkeit.

Durch den Einsatz des Elektronenmikroskopes können selbst Teilchen, deren Größe unterhalb der lichtmikroskopischen Auflösung liegt, erfaßt und gekennzeichnet werden.

Zusammenfassung

Es ist in der Elektronenmikroskopie oft von Interesse, auf einfache Weise Kalzit und Aragonit in Schlifflinien, Agglomeraten oder Korngemischen zu unterscheiden. Die beiden Modifikationen des CaCO_3 besitzen verschiedene Lösungsgeschwindigkeiten. Entsprechend bilden sich an ihren Oberflächen zeitlich unterschiedliche OH^- -Ionenkonzentrationen aus, die wiederum eine verschieden schnell verlaufende Silberausscheidung an den Oberflächen hervorrufen.

Diese von Feigl schon erfolgreich herangezogene Reaktion wird in dieser Arbeit auf die elektronenmikroskopische Präparation übertragen.

Diese Arbeit ist ein grundlegendes Beispiel, wie Substanzen von geringfügigem chemischen oder physikalischen Unterschied durch Oberflächenreaktionen mit dem Elektronenmikroskop nebeneinander nachgewiesen werden können.

Summary

In the electron microscopy it is frequently of interest to distinguish by a simple method calcite from aragonite in the surfaces of slides, agglomerates or mixtures of granulations. The two modifications of CaCO_3 have different speeds of dissolution. Correspondingly on their surfaces temporarily differentiated concentration of OH^- ions develop, which in turn cause an elimination of silver of different speeds on the surface of the aragonite. This

reaction — which already was successfully used by Feigl — is transferred in this paper to the electron microscope preparation.

This paper is a fundamental example, how substances with slightly different chemical or physical distinctions can be detected simultaneously in a particularly sensitive manner by the surface reactions under the electron microscope.

Résumé

Dans la microscopie électronique il importe souvent de distinguer d'une manière simple la calcite et l'aragonite dans les surfaces polies, les agglomérats ou des mélanges de grains. Les deux modifications du CaCO_3 possèdent de différentes vitesses de solution. En rapport avec ce fait il se forment sur leurs surfaces des concentrations d'ions de OH^- temporellement différentes qui de leur part provoquent des séparations d'argent sur la surface de

l'aragonite et dont la rapidité d'écoulement est également différente. Cette réaction utilisée déjà avec succès par Feigl est appliquée dans cette étude sur la préparation microscopique électronique.

Cette étude est un exemple fondamental comme des substances d'une faible différence chimique ou physique seront déterminées par les réactions de surfaces particulièrement sensible à l'aide du microscope électronique l'un à côté de l'autre.

Literaturverzeichnis

1. Grasenick, F., G. Glawitsch und J. Blaha; 4. Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, Band 1, S. 779.
Grasenick, F., Radex-Rundschau, Heft 5/6, S. 843 (1957).
2. Feigl, F., Mikrochem. 13, S. 134 (1933).
3. Feigl, F., und H. Leitmeier, Chem. Abstr. 29, S. 3263 (1935).
Novaček, R., Veda prirodni 14, S. 257 (1933).
4. Blaha, J., F. Grasenick, H. Horn und E. Jakopić, Radex-Rundschau, Heft 6, S. 429 ff. (1960).
Jakopić, E., Proc. Europ.-Conf. On Electron Microscopy Delft 1960, 1. Bd., S. 559.