

RECENZJE

ANALIZA JAKOŚCIOWA MINERALÓW I RUD

I. M. ISAKOW-Kaczestwiennyj analiz rud i minerałów metodą rastirania porazkow. Gosgeolizdat 1953.

Jedyną metodą, umożliwiającą przeprowadzenie analizy jakościowej minerałów i rud podczas prac geologiczno-poszukiwawczych w terenie, była do niedawna mająca już kilkuletnią tradycję metoda dmuchawkowa. Mimo swych wielu zalet, jak prostota i portatywność aparatury, łatwość a przy tym znaczna czułość stosowanych reakcji chemicznych, była ona obciążona szeregiem poważnych braków. Nie będąc ich wszystkich wycisnąć, gdyż są one dobrze znane. Polegają zaś głównie na praktycznej niemożności wykrycia całego szeregu pierwiastków, szczególnie niekruszczowych o bezbarwnych tlenkach i niebarwiących płomienia połączeniach chlorowcowych (np. magnezu). Poważną trudnością stanowi również wykrycie wszystkich składników rud polimetalicznych lub silnie zanieczyszczonych domieszkami izomorficznymi, jak np. zawadne wykrywanie przy pomocy zieleni Rinmanna cynku w blendzie bogatej w żelazo.

W związku z tym już od dość dawna czyniono próby uzupełnienia starej metody górniczej szeregiem nowych reakcji (Meigen, Lemberg, Dominikiewicz, Kreutz, Thugutt, Rozen, a później Feigl, Tananajew, Połujekow, Nazarienko i in.), przy czym wszystkie one miały już przeważnie charakter prób na drodze mokrej, co zmniejszało oczywiście znacznie możliwość ich zastosowania w terenie. Najbardziej portatywne przenośne laboratoria pól mikrochemiczne Łożkina, Nazarienko i Połujekowa, Razumowskiego, Alimarinina i in. stanowią jednak dosyć okazałe walizy i dlatego stosowanie ich na terenach niedostępnych dla pojazdów mechanicznych, napotyka niekiedy na pewne trudności. Dlatego też w wielu krajach posiadających szeroko rozwiniętą służbę geologiczną, a szczególnie w Związku Radzieckim, prowadzone były ostatnio próby znalezienia nowych metod analizy na drodze suchej.

Ostatnio na półkach księgarskich ukazał się bardzo interesujący podręcznik analizy jakościowej minerałów i rud metodą rozcierania proszków I. M. Isakowa, będący wynikiem jego sześciolletniej pracy. Nowa, zupełnie oryginalna metoda została bardzo przychylnie przyjęta przez radzieckie organizacje geologiczne i od roku 1949 weszła do programu zajęć praktycznych kierunków chemicznych i geologiczno-mineralogicznych wyższych uczelni Leningradu. Szczególny rozwój i wzrost popularności metody datuje się od roku 1951, kiedy to znaleziono szereg łatwych do zastosowania w terenie sposobów rozkładania rud i minerałów (przez rozcieranie z KHSO_4 i za pomocą mieszaniny soli amonowych), co zmniejszyło przenośne laboratorium chemiczne do rozmiarów „kieszonkowych”.

Nowa metoda analizy na drodze suchej polega na tym, że dzięki dokładnemu rozdrobieniu, wymieszaniu i ogrzaniu podczas procesu rozcierania proszków substancji badanej i odczynnika zachodzą między nimi reakcje w fazie stałej z wytworzeniem charakterystycznych produktów barwnych. Ponieważ substancje stykają się ze sobą w stanie stałym, czyli możliwie najbardziej stężonym, reakcje przeprowadza się między minimalnymi ilościami substancji (parę drobinek minerału i 2 — 3 kryształki odczynnika). Rozcieranie przeprowadza się w małych naczyniach z porcelany glazurowanej (mała kuwetka lub nawet przykrywka od tygla), tłuczkiem z pałeczki szklanej długości ok. 6 cm i średnicy ok. 0,6 mm. W tej małej i nieskomplikowanej aparaturze wykonuje się praktycznie wszelkie operacje analityczne metodą rozcierania.

Ponieważ reakcje między substancjami stałymi przebiegają przy odpowiednim stopniu rozdrobnienia bardzo szybko, analiza mieszaniny kilku pierwiastków

trwa zaledwie kilka minut. Odpadają tu bowiem kłopotliwe i długotrwałe procesy oddzielania pierwiastków oparte na wytrącaniu, odsączeniu i przemywaniu. Wykrywanie interesujących nas pierwiastków przeprowadza się możliwie specyficznymi odczynnikami w obecności pierwiastków towarzyszących. Jeżeli zaś te ostatnie utrudniają lub uniemożliwiają reakcje, rozcieramy próbki z odczynnikiem, tworzącym z nim związki zespolone, albo z reduktorem lub utleniaczem, zmieniającym ich wartościowość. W ten sposób możemy np. wykryć jednocześnie Fe i Co przez rozcieranie z NH_4CNS . Początkowo mieszanina przybiera czerwoną barwę Fe $(\text{CNS})_3$, ale po zredukowaniu żelaza za pomocą rozcierania z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ginie barwa czerwona, a pojawia zabarwienie niebieskie — charakterystyczne dla kompleksu kobaltowego $(\text{NH}_4)_2(\text{Co}(\text{CNS})_4)$.

Trzeba podkreślić, że podczas reakcji w fazie stałej obecność pierwiastków postronnych przeszkadza w znacznie mniejszym stopniu niż w roztworach wodnych, co ma ogromne znaczenie analityczne. W ten sposób możemy np. wykryć z pomocą rozcierania z dwumetylogliksydem nikiel w garnierycie, zawierającym duże niekiedy ilości Fe⁺², które w roztworze wodnym dają z tym odczynnikiem różowe zabarwienie.

Charakterystyczną cechą metody rozcieraniowej jest również wprowadzenie całego szeregu specyficznych reakcji jakościowych, polegających na powstawaniu soli zespolonych, które w roztworach wodnych ulegają dysocjacji tracąc swą charakterystyczną barwę. Przykładem może być np. wykrywanie antymonu za pomocą sudanu III, bizmutu za pomocą pyrogallolu, czy srebra, kobaltu i bizmutu za pomocą tiosiarczanu sodu.

Jest rzeczą bardzo ważną, że metodą rozcierania można szybko sporządzić szereg odczynników zarówno organicznych (np. magnezon, rozcierając chlorowodorek paranitrosaminy z NaNO_2 , a następnie z rezorcyną w stosunku wagowym 2:1:1) jak i zespolonych nieorganicznych np. $(\text{NH}_4)_2(\text{Hg}(\text{CNS})_4)$ na Zn i Co, $\text{NaPb}(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ na K, $(\text{NH}_4)_3(\text{Cr}(\text{CNS})_6)$ na Bi i in.

Trzeba tu jeszcze poruszyć bardzo ważne zagadnienie. Ponieważ wszelkie reakcje rozcieraniowe mają na celu otrzymanie charakterystycznych związków barwnych, a cały szereg minerałów posiada silne zabarwienie własne lub stanowi połączenia z trudem reagujące w stanie stałym, powstała konieczność opracowania nowych prostych i wygodnych metod rozkładania substancji. Stosowane początkowo odparowywanie próbek z trudnolotnym i niewygodnym w transporcie H_2SO_4 zostało zastąpione przez Isakowa w r. 1951 rozcieraniem z KHSO_4 . Mimo swych niewątpliwych zalet metoda ta posiada jednak również wiele wad. Okazało się, że kwaśny siarczan potasu nie reaguje przy rozcieraniu z tak ważnymi jak FeS_2 , CuFeS_2 , FeO_3 i in., a większość innych rozkłada niecałkowicie, wskutek czego ich ciemna barwa nie ulega zasadniczo zmianie. W związku z tym przystąpiono do dalszych prób, w których wyniku opracowano metodę rozkładania minerałów z pomocą niskotemperaturowego stapiania z mieszaniną soli amonowych (najczęściej z $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$). Działanie tej mieszaniny jest zupełnie analogiczne do działania wody królewskiej, a znacznie szybsze i dokładniejsze. Polega ono na wydzieleniu się podczas ogrzewania aktywnego chloru in statu nascendi, będącego produktem utleniania salmiaku przez azotan. Ponieważ NH_4NO_3 jest hydroskoplujny, zaleca się stosowanie w terenie stopionej i zmieszanej mieszaniny 1 części NH_4Cl i 2,5 części NH_4NO_3 , która jest bardzo trwała. Zawiera ona ok. 20% aktywnego chloru. Ogrzewanie próbek z tą mieszaniną przeprowadzać można w kuwetce albo w małej parownicze, co jest wygodniejsze ze względu na możliwość przeprowadzenia

dzenia kilku badań jakościowych z jednego stopu. Ogrzewanie przeprowadza się na lampce spirytusowej i trwa ono 3 — 5 minut. Wadą tej topliwiej mieszaniny jest to, że produkty rozkładu są z reguły zabarwione na kolor żółto-brązowy (wyższe stadia utlenienia pierwiastków ze względu na przewagę azotanu amonu), co utrudnia następnie rozpoznawanie produktów barwnych. Dlatego w warunkach laboratoryjnych poleca Isakow stosowanie mieszaniny 2 części NH_4Cl i 1 części NH_4NO_3 , która nie topi się w płomieniu lampki spirytusowej, ale daje białe produkty reakcji (tlenki i węglany przechodzą w chłoaiki, a siarczki w siarczyny). Przy użyciu 4 — 5-krotnej ilości tej mieszaniny i ogrzewaniu w próbówce rozkład zachodzi w ciągu 2 — 3 minut. Większość siarczanów ulega rozkładowi podczas prażenia z samym azotanem amonu. Siarczki metali ciężkich rozkładają się również całkowicie przy rozcieraniu z krystalicznym jodem, w wyniku czego wydziela się siarka pierwiastkowa i powstaje jodek odpowiedniego metalu.

Obie ostatnie metody zastosował Isakow z powodzeniem również w analizie ilościowej. Przeprowadzone przez niego analizy porównawcze po „klasycznym“, jakże często kłopotliwym i długotrwałym rozkładaniu pirytu i cynobru za pomocą wody królewskiej, a cynobru i galeny kwasem azotowym oraz po rozcieraniu FeS_2 i HgS z mieszaniną $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$, a HgS i PbS z I_2 dały zupełnie zgodne wyniki. Zastosowanie nowej metody w analizie ilościowej daje nie tylko ogromną oszczędność czasu, ale zapobiega również częstym stratom lotnej rtęci z cynobru i częściowemu utlenianiu się siarki pirytowej do postaci pierwiastkowej, a przy analizie galeny pozwala jednocześnie na oddzielenie ołowiu od srebra i żelaza, pozostających w postaci AgJ i nie rozłożonego siarczanu żelaza w osadzie.

Zastosowanie mieszaniny soli amonowych zamiast kłopotliwych w transporcie i przechowywaniu stężonych kwasów jest szczególnie ważne dla pracowni terenowych. Do rozkładania krzemianów stosuje się prażenie z fluorkiem amonu lub z mieszaniną $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ (w stosunku 1:2). Należy stwierdzić, że metoda proszkowa stanowi doskonale uzupełnienie tradycyjnej analizy dmuchawkowej. Przewyższa ona, moim zdaniem, wszelkie inne dotychczas stosowane metody uzupełniające, jak np. analizę chromatyczną (Lemberg, Meigen, Thugutt i in.) czy mikrochemiczną (Božický, Behrens i in.) zarówno ze względów praktycznych (niesłychana prostota aparatury, łatwość i szybkość wykonywania reakcji, pobieranie miligramowych próbek cennych i rzadkich niekiedy okazów, możliwość jednoczesnego wykrywania kilku składników

badanego obiektu itd.), jak i konkretniejszą np. od analizy chromatycznej podbudowę teoretyczną.

Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że ze względu na początkowe stadium rozwoju nowej metody wymaga ona jeszcze wielu udoskonaleń. Tak na przykład nie zbadano dotąd specyficznych reakcji rozcieraniowych na tak ważne geochemicznie pierwiastki jak tor, cyrkon, bar, stront, niob, tantal czy lit, które dają się łatwo wykryć metodą półmikrochemiczną (Nazarienko, Połujektow). Wiele innych przytoczonych przez autora reakcji wymaga szczególnie dogodnych warunków. Wszystko to są jednak zastrzeżenia natury przejściowej o niewielkim znaczeniu w porównaniu z niekiedy rewelacyjnymi osiągnięciami nowej metody. Stanowi ona zupełnie nowe i bardzo wdzięczne pole do pracy naukowo-badawczej, która może z niej w końcu uczynić jeżeli nie zupełnie samodzielną, to w każdym razie podstawową metodę analizy jakościowej rud i minerałów.

W. Narębski