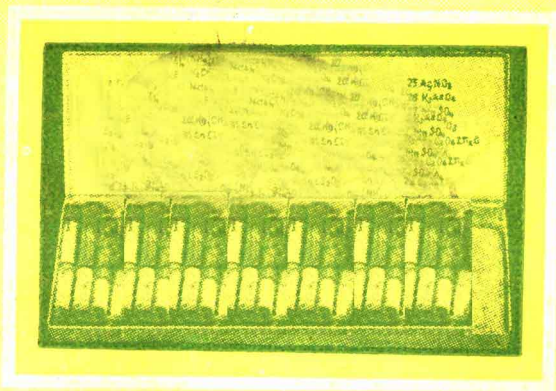


礦石和礦物 粉末研磨定性分析法

伊薩科夫著



地質出版社

1-0000

岩石和矿物 粉末研磨定性分析法

李德林 著



地质出版社

礦石和礦物粉末研磨
定性分析法

伊薩科夫著

地質出版社

本書係根據蘇聯國立地質書籍出版社(Госгеолиздат)1953年出版的“礦石和礦物粉末研磨定性分析法”(качественный анализ руд и минералов методом растирания порошков)一書而譯出的。作者是伊薩科夫(П.М. Исаков)。係蘇聯地質部所屬技術局和全蘇地質研究所有意培植的一種新方法。

本書係成都楊正華、陳鏡熙合譯，由地質部化學探礦室沈時全同志和編譯室加以校對審訂。

礦石和礦物粉末

書號0046 研磨定性分析法 89千字

著者	伊薩科夫
譯者	楊正華 陳鏡熙
審校者	中央地質部編譯室
出版者	地質出版社
	北京安定門外六鋪炕
經售者	新華書店
印刷者	北京市印刷一廠

印數(京) 1—9000 一九五四年三月北京第一版
定價 6,800元 一九五四年三月第一次印刷

目 錄

原序

緒論

一、總 論

決定固體物質間反應進行的某些因素	7
反應的靈敏度	13
設備	15
方法和技術	16

二、分 論

礦石和礦物的定性分析	17
新的分解礦石和礦物的方法	18
1. 硫酸氫鉀分解礦石和礦物的方法	18
2. 鉍鹽混合劑分解礦石和礦物的方法	19
3. 在定性分析中使用鉍鹽混合劑分解礦石和礦物的方法	22
4. 在定量化學分析中使用鉍鹽混合劑分解礦石和礦物的方法	25
5. 用結晶碘分解重金屬硫化物的方法	28
野外袖珍化學實驗室	31
化學元素的檢出	34
鋁	34
硼	34
鈣	36
鉍	38
鉍和鐵	41
鎢	42

鐵	43
碘	46
鎬	48
鉀	49
鈷	52
鈷和鐵	55
鎂	56
錳	57
錳和鈷	58
銅	59
鉬	62
砷	64
銻	67
銻和鐵	68
錫	69
鐵	71
鈮	72
鉑	74
汞	75
鈳	77
鈳和鐵	78
鉛	79
碲	80
硫	81
銀	82
銀和錳	84
銻	84
鉈	86
鈦	87

鈾	88
磷	89
氯	90
鉻	91
鈾	92
鋅	93
複雜礦石的定性分析	94
研磨法在其他方面的應用	95
礦泉的定性分析	96
合金和鋼的定性分析	96
參考文獻	98
本書中所引用的礦物表	107

· 原 序

利用粉末研磨法來作礦物和礦石的定性化學分析，是作者在 1947 年建立的。這個新的分析方法，曾經受到地質機構方面的嘉許。在 1950 年初它曾被全蘇地質科學研究所審查，得到了優良的評價；並且還把它運用於列寧格勒地質機構的實際工作中。地質部技術局也把這個方法推薦給各地質機構，希望在實際工作中加以廣泛使用。

從 1949 年起，在國立列寧格勒大學分析化學教研室，就為五年級的分析化學學生加開了粉末研磨法的實習；同時該大學礦物教研室對於研磨法的實習，是作為高年級礦物系學生實習的一部分。在列寧格勒礦業學院的礦物教研室裏，在波克羅夫教育學院的化學教研室裏，在別的高等學校裏，並且還在列寧格勒的某些中學裏，都組成了用粉末研磨法進行礦物和礦石定性分析的學習小組。

1950 年國立地質書籍出版社所出版“礦物和礦石的野外定性化學分析”的小冊子，在某種程度上，反應了這個方法當時的情況。1951 年粉末研磨法在研討新的反應和新的礦物和礦石的定性分析法方面，得到了進一步的發展。特別重要的項目，是研磨法提供了新的、特殊的野外分解礦物和礦石的方法：(1) 用硫酸氫鉀和分析樣品一起研磨；(2) 或利用固體碳酸鹽混合劑。這些方法簡化和加速了礦物原料的定性分析，並且把在 1950 年設計的野外化學實驗室，也縮小或袖珍化了。

為了用本書中所提出的方法，成功地完成礦物和礦石的定性分析，這裏規定了預習的程序。在這些練習中，第一步可用各種試劑演習一些所謂“個別反應”和解答一些相應的問題，藉此使分析人員熟悉這個新的定性分析法的技術和方法，熟悉最普通化學元素的最重要的檢出反應，熟悉各種元素反應產物的顏色；同時也就熟悉消除共存元素對分析

的干擾作用的方法等等。這一部分練習需要5—6小時。

在學習了個別反應以後，就可以進行這些元素在礦石和礦物中的定性檢出。在這裏，首先是用直接研磨礦石和檢出試劑的方法，藉以熟悉各種成礦元素的檢出方法和反應。然後練習供分析用的礦石和礦物的製備方法，再從中檢出化學元素。這部分練習，也需要5—6小時。學習時間所以這樣劃分是由列寧格勒地質機構和地質部第一次全蘇岩石礦物工作者會議的會員們在實際學習時所提出的。

對所有一切導致本書改善的意見和批評，作者都將致以誠懇的感謝。

緒 論

已知的化學的定性分析法，大部分是以在水溶液中進行反應作為分析的基礎。與此相反，本書提出的新的定性分析法，係利用粉末研磨，靠固體物質之間所進行的反應作為分析的基礎。

固體物質之間的反應早已知道。這類反應的發現及其科學論證，應歸功於俄國的科學。偉大的俄國化學家門德雷耶夫，在他 1868 年開始而 1871 年完成的第一版“化學原理”裏，就曾經指出過固體物質之間的反應和這些反應進行的條件。他寫着：“如果要使固體物質彼此作用，那末，為了使它們完全相互作用起見，必須儘可能細緻地混合它們，儘可能地把它們弄成極細的粉末。這樣以後，它們的相互作用，就可大大加速”（參考文獻 24）。

但是，外國學者，都以為比利時學者斯普林格（Спринг）是這類反應的發現者，又以為第一個提出這類反應原理的人是德國的學者達曼（Тамман）。

事實上，在門德雷耶夫以後，另一個俄國化學家弗拉維茨基（Ф. М. Флавицкий），也從事過固體物質之間反應的研究。他比達曼早 25 年，在 1898 年就曾經在俄國化學會的一次會議上宣佈過他自己對於固體物質之間反應的研究結果。在以後的歲月中，他又屢次在口頭上和著作中，發表有關固體物質之間的反應問題。

在文獻中，還可以找到其他的俄國學者，對於這類反應的可能性的指示。如別刻托夫（Н. Н. Бекетов）就說過：“在科學中，永遠不能否認固體物質的相互作用，只能承認化學的相互作用在遠距離時是不發生的；但是，如果使分子接近，那相互的作用就有可能”（參考文獻 42）。

康達科夫（И. Л. Кондаков）曾注意於固體物質間反應的進行，在

其開始時需要極少量的水(參考文獻 44)。

秋加耶夫(Л. А. Чугаев)在研究鎳的絡合物時,曾指出:“如在小乳鉢中研磨醋酸鹽的晶體時(猛力用杵研磨),那麼全部物質會迅速地變成一種鮮艷的紅色;並且發出十分強烈的醋酸味”(參考文獻 48)。

卡布盧科夫(И. А. Каблуков)曾寫過:“爲了要使固體物質能互相反應起見,必須加以粉碎,接着再仔細地使它們互相混勻”(參考文獻 31)。

由上述文獻的來源可以證明:在門德雷耶夫以後,固體物質之間化學相互作用問題,是何等被俄國學者所重視。

1885 年,即門德雷耶夫“化學原理”出版後的 14 年,比利時學者斯普林格才將某些粉狀物質加以 6,500 大氣壓,證明在高壓之下,固體物質之間的反應有進行的可能。

斯彼齊雅(Специя)教授,在特殊構造的儀器中,重做斯普林格的實驗,在這個儀器內的混合物,雖受到大壓力,但同時消除了任何產生熱的可能性。斯彼齊雅觀察到任何反應均未發生。因此他用隨着壓力而產生的熱,作爲解釋斯普林格實驗中反應進行的原因(參考文獻 44)。

在弗拉維茨基以後,固體狀態物質間反應的進一步研究和工業應用,是集中在高溫下固體物質間所進行的反應;如溫度變化時物質的同質多像、類尖晶石的生成等(參考文獻 7)。關於這一部分的反應,現代已經研究到可以應用到工業領域中,類如陶器工業、水泥工業、耐火材料工業等。但是,在普通條件下,固體物質之間的反應,却沒有人關心過,它們是被遺忘了。其實這些反應,對分析化學家是很有用的。新的微量定性分析法就是基於這些反應而擬訂的。

在這個方法中,反應物質是在一種接觸的狀態下,在研磨成粉末的過程中混合它們,使它們相互作用。所以,這個方法稱爲粉末研磨法。

被試物質的定性檢查,是靠被檢出的化學元素和各該元素的特效試劑之間的反應,以生成有色產物作爲分析的基礎。因爲固體的反應要

在彼此接觸的狀態下，即高度密集狀態下才有反應，所以相互作用的物質要有足夠纖細的程度（極細的小粒），才能得到特殊的顏色。用來分析的物質愈細，得到的顏色也愈清晰。

在研磨過程中，固體物質之間的反應，是進行得很快的。所以，某些元素的鹽類所組成的混合物的分析時間只要 3—4 分鐘，或者還少一些。因為物質的定性分析，是在固體狀態下進行，自然就不再經由溶液的處理。在普通分析操作中所採用的化學元素的分離法：如沉澱、過濾和洗滌，在這個研磨法中，也就完全取消了。對於我們有關的許多元素，當共存有其他元素時，也可以進行定性檢出。共存元素的干擾作用，可以利用一種隱蔽反應把干擾元素改變其原子價或者使其為穩定的絡合物。用硫氰化鉍同時檢出三價鐵和鈷，可以做為隱蔽法的一個例子。硫酸高鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和硫酸鈷 CoSO_4 的混合物，用硫氰化鉍研磨後，整個混合物將呈現出硫氰化鐵 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的紅棕色。在這個紅棕色的混合物中，加進少許硫代硫酸鈉晶體後，接着再加以研磨，鐵就會變成二價的狀態。因而紅棕色也消褪了，代替這個顏色而出現的是鈷鹽 $\text{Me}_2(\text{Co}(\text{CNS})_4)$ 的顯著藍色。

因為反應物質只有在研磨過程中彼此相接觸的時候，才發生反應。所以共存元素的干擾作用，比水溶液中的干擾程度小得多，這個事實對實際操作具有重要的意義，由此就可以利用這些反應來同時檢出幾個元素。在水溶液中要這樣做，常常是很困難的，或者簡直是不可能的。例如：同時檢出高鐵和低鐵。兩種不同價的硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeSO_4 的混合物，在瓷質小杯中混勻後，在混合物的一邊加進 1—2 粒鐵氰化鉀 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 晶體，用來檢出低鐵。在另外一邊的混合物中，也加入少量亞鐵氰化鉀 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 晶體，用來檢出高鐵。分別地加以研磨後，會很好地呈現出勝氏藍的深青色和普魯士藍的深藍色。上面所指出的情況，在分析礦物和礦石時有更重要的意義。當用二甲代乙二醛肟在小磁皿中猛烈研磨小塊矽酸鎳時，在小皿的底部會出現一種玫瑰紅色的條

紋。這是由於生成了二甲代乙二醛胍的緣故。在其他存在於礦物中的元素(其中包括鐵)和二甲代乙二醛胍是不起反應的。當用二價汞鹽檢出天然硼砂中的硼,用硝酸銀檢出砷酸鹽中的砷等都可以發現同樣的情況。研磨法是一種個別檢出的定性分析法。

固體物質如含有較多水分,本方法就出現一系列新的特殊反應;但是,這些反應却不能在水溶液中進行。此地只能指出其中的一部分;如用硫代硫酸鈉檢出銀、鈷和鉍;用二甲代乙二醛胍檢出錫、鉍和銻;用焦性沒食子酸檢出鉍的反應;用蘇丹III檢出銻等。

同時也發現了製備某些快速簡便試劑的可能性,例如:對於鉀、鎂、鉍、鋅、鈷和其他元素的試劑,可以用來研磨固體原料。各種試劑的製備方法,在講到各該化學元素的定性檢出法時,再行敘述。

在外國並沒有提出過這種方法,所以,無論是固體物質之間的檢出反應,或者是這些反應的科學原理和根據都是屬於蘇聯的科學。

一、總 論

決定固體物質間反應進行的某些因素

爲了要解釋水溶液中的反應，就得很好去研究水溶液的理論。這些反應都是經過多次的研究，至於在普通條件下，固體物質之間所進行的反應的研究，還只是初步着手。現有的實驗資料，只能說明某些決定此類反應進行的主要因素。這些因素可以分成三類：(1)機械的研磨；(2)表面結合力的存在；(3)空氣中水分的影響。對每一種因素，我們將比較詳盡地加以敘述。

1. 機械的研磨 固體物質之間化學的相互作用過程，在許多情形下，是在反應物質直接接觸時就會發生的。可是，據我們的某些研究工作的論斷(參考文獻4)，在沒有被壓緊的粉末中，微粒的實際接觸表面還佔不到微粒總表面的十萬分之幾。這樣小的接觸表面妨碍着反應快速地進行。因此，在礦石和礦物的定性分析中，使用粉末研磨法，就是要增大反應物質微粒間的接觸。機械研磨就是一種重要而有決定性的操作。研磨原始物質的過程，就是把它們粉碎，也就是把它們的粒子磨小，因而也就增多了它們粒子間的接觸點。參加反應的粉狀物質的粒子愈細，反應的進行也愈強烈。關於這個現象，早在1881年門德雷耶夫就曾經指出：“反應物質的接觸狀態，可以促進或妨碍反應的進行。增多接觸點，在其他條件都相同時，可以加速反應的過程。只要用一個例子，就足以說明這種情形，那就是硫酸在通常的接觸情況下它不吸收乙烯，但是在長時間的搖盪後，因為接觸點大大增加，這種吸收也就可以進行了”(參考文獻23)。

蘇聯學者布德尼科夫 (П. П. Будников) 和別烈日諾伊 (А. С. Бережной) 曾經指出: “增加原料磨屑的細度, 反應的速度可以增加。這和增高溫度與延長反應時間的作用是相同的” (參考文獻 7)。

因此, 參加反應的粉狀物的機械研磨, 並同時施以壓力, 可以促使微粒的接觸點和接觸面的增加, 這也就增大化學反應的強度。

物質研磨反應過程中所發生的熱, 在頗大程度上對於固體物質間的反應進行是有促進作用的。

機械研磨, 對於固體物質間所生反應的全部作用還不止於上述。這個過程的積極作用還包括下述問題在研磨的過程中, 與粉狀物分散度增高的同時, 也就使它們均勻地混合。當固體物質之間發生反應時, 是要生成固體產物。這些產物漸漸地在反應器中累積起來, 因而阻礙了反應物的接觸, 如果不把它除去, 則最後勢必使反應終止。而機械研磨却隨時把生成的固體反應產物從反應圈中移動開來, 從而不斷產生互相作用物質新的接觸面。關於機械研磨在這方面的意義, 布德尼科夫和別烈日諾伊曾經說過: “在固體物質中進行反應的最好條件是混合, 特別是再配合上物質的研磨。在此種情況下, 反應層不斷地移動, 因而可以使還沒有反應的微粒有更多機會相接觸” (參考文獻 7)。

結晶物質的機械研磨, 可以發生晶體的變形, 並且在有些情況下, 還可以使結晶格子破壞。例如: 在小乳鉢中研磨碳酸鎳時, 由於它的分解而形成氧化鎳。所以碳酸鹽的藍綠色也很快地消褪, 而呈現出氧化鎳的黑棕色。

粗率分析一下研磨後和研磨前的碳酸鎳中的鎳量, 就可以證明上述的事實。取一定量的碳酸鎳, 首先把它溶解在鹽酸中, 此後再依照文獻中已知的方法, 在溶液中沉澱成二甲代乙二醛肟, 最後再測出它的鎳量。另外一種辦法是先把碳酸鎳在瑪瑙乳鉢中研磨, 直到藍綠色完全消褪而呈現黑棕色為止。把由此生成的氧化鎳取出一定量溶解於鹽酸中, 此後再依照上述碳酸鎳的方法, 在溶液中測定鎳量。這兩種方法得出的

結果,列於表 1 中。

表 1

研 磨 前			研 磨 後		
碳酸鎳取 用 量 (克)	測 得 的 結 果		氧化鎳取 用 量 (克)	測 得 的 結 果	
	克	%		克	%
0.0700	0.03037	43.25	0.0598	0.03267	54.45
0.0596	0.03011	43.03	0.0603	0.03269	54.51
0.0400	0.01719	42.99	0.0330	0.01198	54.98
0.0703	0.03039	43.36	0.0318	0.01182	54.69

從表 1 可以看出:碳酸鎳的鎳量,在經過研磨後,由於研磨過程中碳酸鹽破壞的結果,逸出了二氧化碳,因而使鎳的百分率平均增加 11.4%。

物質在乾焙狀態下研磨時,有時可以引起晶體格子的破壞,並且還會把物質從晶體轉變到無定形的狀態。例如,在瑪瑙乳鉢中研磨 鈷 華時,經過 15—20 分鐘後,可以使它的玫瑰紅色消褪,破壞它的晶體構造。這可以從圖 1. 的 變 琴 射 綫 照 片 上 看 出 來。圖 1 這個照片是應我們

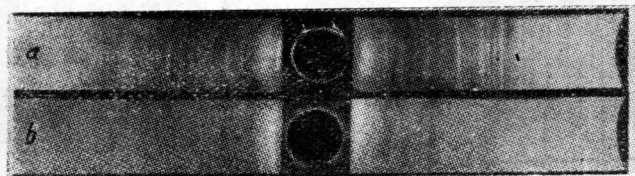


圖 1. 鈷華的變琴射綫照片

a—研磨前; b—研磨後

的請求,由全蘇地質研究所(ВСЕМИ)的變琴射線照像實驗室攝成的。利用變琴射綫的照片對研究礦物是很有意義的。如所已知,使用這個方法,被研究的樣品必須先加以研磨。在鈷華的例子中,就可以證明,在研磨的過程中,晶體格子可能遭受到破壞,物質也就可以從晶形變成無定形的狀態,呈現出和原始物質不相應的“狄貝”照片(Дебаерграмм, Debye crystallogram)。

上述物質晶體格子的破壞，和在某些情況下，它們要轉變成無定形狀態的現象，是和有些蘇聯學者對於這點的指示相符合的。如庫茲涅佐夫 (В. Д. Кузнецов) 就寫過：「在磨擦晶體物質的截面時，會發生個別晶體的碎裂，可以碎裂到顯微鏡的細度、超顯微的細度，有時就可以轉變到無定形狀態」(參考文獻 21)。

2. 表面結合力的作用 如所已知，晶體物質是具有一定構造的。晶形固體中的原子、分子或離子，彼此按適當距離，排成一定的形態，同時也就形成空間格子。在格子角上的分子、原子或離子，是由一種電的吸力和斥力支持着的。在晶體中心的原子，它們的四面八方都是被另外的原子包圍着，其電吸力已經被包圍它的原子所平衡。在另一種情況下，表層的原子，就含有一部分還沒有被平衡的電力。這種沒有飽和的電力，叫做表面結合力(參考文獻 4)。

隨着表面原子所處的位置不同，它們所有的不飽和鍵的數目也不同，這可由圖 2^① 來說明。

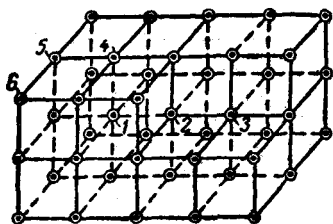


圖 2. 晶體中原子的分佈圖

1—晶體内部的原子； 2—內部頂角上的原子； 3—內部稜上的原子； 4—晶體外面的原子； 5—外面稜上的原子； 6—外面頂角上的原子

外面稜上或頂角上的原子，因為它們有更多的沒有被飽和的鍵，所以具有最大的結合力。在研磨過程中，由於固體晶形物質的粉碎，這種原子或離子的數量就會增加。例如：在晶體粉碎小到 $\frac{1}{10}$ 時，表面原子數也就增大到 10 倍，稜上原子增大到 100 倍，頂角上的原子增大到 1000 倍(參考文獻 4)。由於表面的原子、分子或離子電力的不飽和，所以它們

能够吸引固體、液體或氣體物質的原子或分子，形成化合物。

當研磨固體物質時，在增大它的分散度和增加外面稜上和頂角上

① 圖採自巴耳申所著“粉末金相學”一書，1948 年出版。