

Elektrografiai vizsgálatok szulfidos ércsiszolatokon

I.

GRASSELLY GYULA

Ércmikroszkópi vizsgálatok során számos esetben volna szükség a vizsgált csiszolat, vagy pontosabban — a csiszolat egy-egy részletének kvalitatív kémiai vizsgálatára, részben annak megállapítására, hogy milyen ásvánnyal is állunk szemben, ha esetleg optikai (ércmikroszkópi) vizsgálatok során a kérdés nem nyert volna teljes tisztázást, részben pedig annak kiderítésére, hogy ércszövetünk tartalmazza-e az általunk kerestett fémet, pl. a nikkelt. Választ kívánnánk kapni arra a kérdésre is, hogy ez a fém a csiszolat mely részletében koncentrálódik, milyen az illető fémet tartalmazó ásványszemek eloszlása a csiszolatban.

A vizsgálatot természetesen a csiszolat lényeges sérülése nélkül kell elvégeznünk, hogy a darab legfeljebb ismételt polírozási eljárás után a további vizsgálatokra újra alkalmas legyen. Éppen ezért nem alkalmazható a régebben ajánlott „kifúrásos“ eljárás, melynél finom fúróval mintát vettek a csiszolat kérdéses részéből és ezen a kivett minimális mennyiségen végezték el a szokásos kvalitatív vizsgálatokat. Ha ezzel a módszerrel el is végezzük a vizsgálatokat és meghatározzuk a kérdéses rész kvalitatív összetételét, a csiszolatnak éppen a bennünket érdeklő részét a darab kifúrásával tönkretettük.

A fentínél sokkal tökéletesebb az úgynevezett lenyomatos módszer, melynek lényege az, hogy a vizsgálandó fém, vagy ötvözet felületére a kimutatandó alkotórészre specifikus reagenssel átitatott papírt szorítanak és a papíron létrejövő reakció megmutatja, hogy a vizsgálati darab tartalmazza-e a kérdéses fémet, vagy sem. Ezenfelül pontosan visszaadja az esetleges inhomogenitások eloszlását is. Az eljárás ott vezet célra, ahol a reagens és a kimutatandó alkotórész között közvetlen reakció játszódik le és a keletkezett reakciótermék színes. Számos eljárást dolgoztak ki a vas és az acél különböző zárványainak (kén, szulfidok, foszfor, stb.) ilyen módon történő kimutatására, mely eljárások a metallografiában nyertek alkalmazást.

A lenyomatos eljárást ásványoknál is felhasználták. Újabban *Yagoda* foglalkozott ezüst- és rézszulfidok ilyen módon történő kimutatásával. A vizsgálati papírt először ólomnitrát, majd ezt követően káliumcianid oldattal kezelte és ezután rászorította a vizsgálandó csiszolat felületére. A káliumcianid oldóhatása révén mintegy vékony réteget visz át a csiszolat felületéről a reagenspapírra, amelyen azután, vagy közvetlenül, vagy pedig még ezután következő kezelés révén előtűnik a vizsgált felület lenyomata.

Az említett lenyomatos módszert fejlesztette tovább. *Fritz* és még mások. *Glazunov* és *Jirkovsky* végeztek különösen alapvető és irányadó vizsgálatokat ezen a téren, amidőn kidolgozták az úgynevezett elektrográfiai módszert. Az alapelv és *Fritz* megoldásának alapelve azonos. Megoldásuk lényege abban állott, hogy a vizsgálandó fémét, ötvözetet, illetve az ebből készült csiszolatot anódnak kapcsolják, vele szemben alumínium-, vagy rézlemezt (általában az alkalmazott reagenssel szemben indifferens anyagból készült lemezt) kapcsolnak katódnak. A katódra KCl , vagy K_2SO_4 oldattal átitatott szűrőpapírt, majd erre egy megfelelő reagenssel átitatott papírt helyeznek, mely utóbbi közvetlenül érintkezik a vizsgálandó, csiszolt felülettel. Az elektrolyzis megindításakor a keresett fém jelenlétét és a darabban való eloszlását a megfelelő reakció fellépte jelzi. Áramforrásnak akkumulátor, vagy zseblámpaelemekből álló telep használható. *Jirkovsky* volt az első, aki e vizsgálati módszert egyre inkább ásványok vizsgálatára is kiterjesztette és alkalmazta.

Ásványtani szempontból, különösen éremikroszkópiai szempontból a kérdés igen lényeges és a fenti megoldás sok lehetőséget rejt magában. Éppen ezért szükségesnek látszott a fenti vizsgálati módszert, a módszer alkalmazhatóságát ércsiszolatokon — elsősorban szulfidos érceken — rendszeres vizsgálat alá vetni, annál is inkább, mert míg külföldön — főleg Csehszlovákiában — számosan és eredményesen foglalkoztak e módszerrel, elsősorban metallográfiai vizsgálatok szempontjából, nálunk e kérdéssel ezideig nem foglalkoztak, holott széleskörű alkalmazási lehetősége van nemcsak az ásványtani-éremikroszkópi, hanem ezen túlmenőleg, esetleg korróziós vizsgálatok szempontjából is.

KÍSÉRLETI BERENDEZÉS:

Áramforrásként egy kis, hálózati táplálású egyenirányító berendezést használtam, melyhez megfelelő előtét ellenállással, illetve sönttel ellátva egy voltméter és egy milliamperméter csatlakozott. Az egyenirányítóba egy durva és egy finomabb szabályozásra szolgáló potenciométer, illetve ellenállás volt beépítve. Mérési határok: 0,01 — 5 V, 0,1 — 150 mA. A készülék kapcsolási, illetve felülnézeti rajzát az 1. sz. ábra szemlélteti.

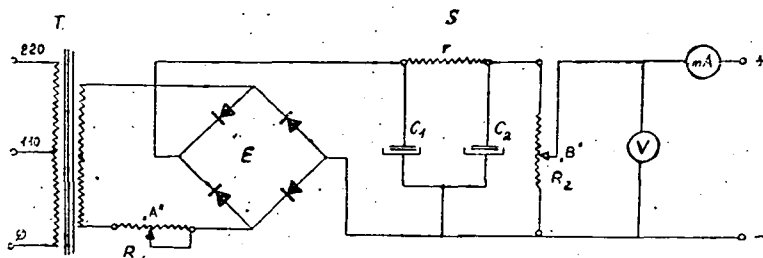
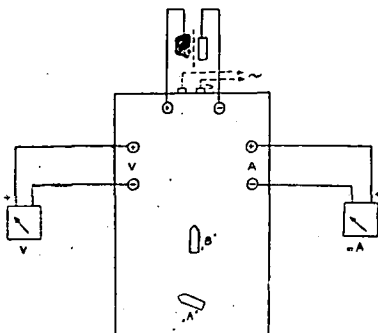
Az egyenirányító adatai a következők (a kapcsolási vázlat szerinti jelölést használva):

Tr: hálózati transzformátor, 110—220 V primér, 10 V szekundér feszültséggel, 10 W terhelésre. *E*: egyenirányító egység, 4 db 35 mm \varnothing szélén tárcsa Graetz kapcsolásban. *S*: szűrőkör, *r* 1 db 5000 Ω -os, 3 W terhelhetőségű rétegellenállás, *c*₁ és *c*₂ 1—1 100 MF-os, 15 V feszültségű elektrolitkondenzátor, *R*₁ 1 000 Ω -os szabályzó ellenállás (huzal), *R*₂ 1 0,01 M Ω -os potenciométer. Műszerek: voltméter alapérzékenysége 100 mV, amperméter alapérzékenysége 1 mA.

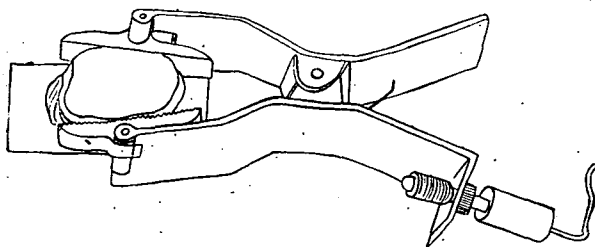
Katódként egy 3x3 cm felületű, 1,5 cm vastag alumíniumlemez használtam, oldalában egy furattal, mely az összeköttetést szolgáló banándugó befogadására szolgált.

A csiszolatoknál, melyeknek nagysága megengedte, már készítésük-nél szembenfekvő függőleges oldalukat párhuzamosra csiszoltam, hogy

a 2. sz. ábrán látható fogóval történő befogásra alkalmasakká váljanak. Ahol ez nem volt lehetséges, a csiszolat alá csiszoltunk egy síma felületet, ahol azután érintkezést lehetett létesíteni. A befogó segítségével könnyen és jól biztosítható érintkezés.



1. sz. ábra



2. sz. ábra

A VIZSGÁLATOK VÉGREHAJTÁSÁNAK ÁLTALÁNOS MÓDJA:

1. A katódra megfelelő elektrolitoldattal átitatott, majd a fölösleges nedvességtől megszabadított szűrőpapírt helyezünk.

2. A vizsgálathoz használt zselatinpapírt 2–3 percre ugyanebbe az oldatba mártjuk, majd két száraz szűrőpapír között gumihengerlővel áthengerelve, megszabadítjuk a fölösleges nedvességtől és 1 percre a megfelelő reagensoldatba helyezzük, majd az előzőhöz hasonló módon ismét eltávolítjuk a fölös reagenst.

3. A fentiek szerint előkészített reagenspapírt, zselatinos felével fölfelé rátesszük a katódon fekvő szűrőpapírra.

4. A vizsgálandó csiszolat polírozott felét ráhelyezzük a zselatinpapírra, a fogóval befogatjuk, vagy más úton létesítünk érintkezést és megindítjuk az elektrolízist. A jelen vizsgálatokat általában 2—10 mA, 2,5—5 V mellett, 60—25 mp időtartam alatt végeztem.

A zselatinos papír fényes, fotópapír kifixálásával, vízzel történő alapos kimosásával, majd elektromos tükörfényezésön történő megszáritásával állítható elő.

EGYES ALKOTÓRÉSZEK VIZSGÁLATA:

Az eddigiekben az egyes szerzők a vas kimutatására a káliumferro-, illetve a káliumferrocianidot, a réz kimutatására ugyancsak a káliumferrocianidot, a nikkelt a dimetilgloximot, a kobaltra az ammoniumrodanidot, vagy a káliumnitritet, ólomra a káliumkromátot, ezüstre a káliumjodidot, illetve a káliumkromátot, zinkre ismét a káliumferrocianidot, arzénre az ezüstnitrátot, bizmutra a káliumjodidot, illetve ezekkel a reagensekkel impregnált papírt alkalmaztak. Amint ebből a vázlatos felsorolásból is látható, az említett reagensnek nem mindegyike specifikus, szelektív hatású, melyekkel a kimutatás a zavaró elemek álcázása nélkül valóban egyértelmű lenne és amely reakciót éppen az alkalmazott reagens szelektivitása folytán minden zavar nélkül lehetne alkalmazni egy-egy fém kimutatására, figyelembevéve az illető ásvány, érc természetéből adódó, lehetséges kísérő fémek esetleges jelenlétét. Így a vizsgálatokat elsősorban ebben az irányban kellett folytatni.

a) Vas kimutatása:

A káliumferrocianid, illetve a káliumferrocianid helyett olyan reagenst kerestem, mely részben érzékenyebb az említetteknel, szelektívebb hatású, a II-értékű vassal reagál (tekintettel arra, hogy az anódnak kapcsolt vastartalmú szulfidból a vas mint ferro-ion lép ki) és amelynél nincsen zavaró ion, mely vele intenzív színeződést, vagy csapadékot adna.

Így a kísérletek folyamán igen jól bevált az α - α' -dipiridil, melyet 0,5%-os vizes oldatban alkalmaztam. Ez a reagens csupán a II-értékű vassal reagál, a III-értékűvel egyáltalában nem, ez utóbbi a reakciót egyáltalában nem zavarja ennek következtében és az egyszer már reakcióba lépett ferro-vas védve van a további oxidációtól. Az irodalmi adatok szerint a II-értékű vasnak az említett reagenssel történt kolorimetrikus kvantitatív meghatározásánál csupán a mangán és a zink zavar, az előbbi sárgás színeződést, az utóbbi szintelen zavarosodást idézve elő.

Ezen kissé hiányos adatoktól eltérően azonban bányavizek ferrofeiri tartalmának éppen ezzel a reagenssel végzett meghatározásai során úgy találtam, hogy a kolorimetrikus meghatározást az oldatok réztartalma is befolyásolja, kékes-kékeszöld színeződést okozva. Ez a tény zavart jelent ugyan a kolorimetrikus kvantitatív meghatározásnál, azonban a mostani vizsgálatok céljának szemszögéből nézve éppen előnyös, mert míg a rézmentes vasszulfidok erősebb-gyengébb piros szín-

nel (1. sz. lenyomat), vasmentes rézszulfidok kék-kékeszöld színnel, addig a réz-vastartalmú szulfidok, mint pl. a kalkopirit, a két szín keverékével — enyhén lilásba hajló piros színnel — reagálnak.

Igy az α — α' -dipiridilnek, mint új reagensnek az elektrografiai vizsgálatoknál való hevezetésével lehetőségünk nyílik egyszerre és egymás mellett kimutatni az említett összetételű szulfidokat, illetve a vasat és a rézet.

A reagenst kipróbáltam többek között több-enargit, illetve tetraedrit csiszolaton, melyek kisebb-nagyobb szemcséjű, vagy egészen finom eloszlású piritet, illetve kalkopiritet tartalmaztak. A pirit szemcsék helyén jelentkezett mindenütt a jellegzetes piros színeződés, a tiszta enargit, illetve tetraedrit részleteknek megfelelően a lenyomaton kékes-kékeszöld színeződés lépett fel, míg a kalkopirit szemcsék helyén ugyanaz a lilás árnyalatú piros színeződés volt észlelhető, mint amely teljesen tiszta, homogén kalkopiritnél is mutatkozott. A 2. sz. képen jól megfigyelhető az apró, tiszta piritszemek eloszlása az alapot képező enargitban. A lenyomatban az egészen finom piritszemcsék is élesen jelentkeznek.

A reagenst jó eredménnyel alkalmaztam az alábbi ásványok vastartalmának kimutatására:

pirit	— FeS_2	pentlandit	— $(Ni, Fe)_9S_8$	safflorit	— $(Co, Fe)As_2$
markazit	— FeS_2	bravoit	— $(Ni, Fe)S_2$	kalkopirit	— $CuFeS_2$
pirrhotin	— FeS	arzenopirit	— $FeAsS$	bornit	— Cu_5FeS_4
		löllingit	— $FeAs_2$	stannin	— Cu_2FeSnS_4

Ugyancsak jól lehetett alkalmazni az alábbi ásványok csekély vas szennyezésének kimutatására:

linneit	— Co_3S_4	ullmannit	— $NiSbS$	szfalerit	— ZnS
		smaltin-chloantit	— $(Ni, Co)As_3$		

A fentiekben felsorolt ásványok összetétele alapján tehát nem zavarják a vasnak α — α' -dipiridillel elektrografiai úton történő kimutatását a $Cu, Co, Ni, Zn, As, Sb, Sn, Pb$, tekintettel arra, hogy ezen fémeket tartalmazó ásványokban a vasat egyértelműleg ki lehetett mutatni. Semmiféle álcázás nem volt szükséges. Ahol réz is volt jelen, a réz és a vas együttesen, a már előbb említett színnel jelentkeztek. Külön vizsgáltam még galenit és nikkelin csiszolatot ezzel a reagenssel, azonban a reakció negatív volt, a papíron színeződés nem volt észlelhető, vagyis a vizsgált darabok egyrészt nem tartalmaztak vasszennyeződést, másrészt pedig az ólom és a nikkell sem zavarják a reakciót, a vas kimutatását.

A zselatinpapírt fenti vizsgálatok alkalmával először 10%-os ammóniumszulfát oldattal, majd a reagenssel preparáltam. Az elektrolizist általában 1 percig 8—10 mA mellett folytattam.

Megjegyzendő, hogy míg a kalkopirit, vagy a stannin esetében a vas és a réz együttesen halvány liláspiros színnel jelentkezett, addig a bornitnál, ha a csiszolatot 1 percig tettem ki 10 mA-es áram hatásának, csupán rézreakciót kaptam, míg a vas legfeljebb a bornitban levő piritszemcsék helyén jelentkezett, de magának a bornitnak megfelelő

helyeken a papír zselatinos felén a vasra jellemző színeződés nem volt észlelhető. Ellenben a papíron átnézve jól lehetett látni, hogy a vasra jellemző színeződés a papír belsőbb rétegébe húzódott be, míg a felületen csupán a réztől származó kékeszöld színeződés maradt vissza. Ha a behatás csak 3–4 mA mellett 20–25 mp-ig tartott, jelentkezett már a jellemző együttes vas és rézreakció, csak gyenge intenzitással.

b) Réz kimutatása:

A fentiek szerint a vas reagense tökéletesen alkalmas egyúttal a réz kimutatására is.

Ettől függetlenül megvizsgáltam még egy érzékeny rézreagensnek, a benzoinoximnak az alkalmazhatóságát. A benzoinoximot 5%-os alkoholos oldatban használtam. A rézzel zöld színeződést ad, mely ammóniagáz hatására még erőteljesebb lesz.

A benzoinoximot alkalmaztam kalkopirit, bornit, kalkozin, enargit, tetraedrit, stannin, linneit réztartalmának kimutatására, azonban a réz kimutatásánál a vasnál is alkalmazott reagens a benzoinoximmal szemben előnyben részesítendő, már csak azért is, mert a vas kimutatásánál egyúttal — amennyiben jelen van — a réz is ki tudjuk mutatni az előbbivel, másrészt pedig mivel a benzoinoximos papíron a vas gyengébb-erősebb sárgás színeződést idézett elő, mely, különösen csekély mennyiségű réz esetében, midőn ennek a reagenssel adott sárgászöld színeződése is gyenge, esetleg zavarhatja a réz felismerését.

Egy linneit csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton látható, hogy réz is van jelen a vas mellett. Ugyanerről a csiszolatról benzoinoximmal készült lenyomaton észlelhető volt, hogy a rézreakció valóban ott jelentkezik erőteljesebben, amely helyeken jelenlétét már a vas kimutatása alkalmával egyúttal megállapítottuk. A 3. sz. lenyomat kalkopiritet és pirrotint tartalmazó csiszolatról készült α - α' -dipiridillel. A pirrotin piros, míg a kalkopirit ugyanazt a színárnyalatot adja, mint a tiszta, homogén kalkopiritekről készült lenyomatok általában. Kalkopiritet tartalmazó tetraedrit csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton a kalkopirit szemcsék jól és élesen megkülönböztethetők, liláspiros színükkel (a kalkopirit $Cu+Fe$ reakciója) jól kiválnak kékeszöld színű környezetükből (a tetraedrit Cu reakciója), míg ugyanerről a csiszolatról benzoinoximmal készült lenyomaton már ez utóbbi reagens rézreakciója (zöld színeződés) dominál és a kalkopirit szemek már nem tűnnek jól ki, erősen fedve vannak.

A benzoinoxim is igen jól alkalmazható, főleg akkor, midőn csupán a réz kimutatásáról van szó, azonban midőn a vas és a réz együttes kimutatására van szükségünk, az α - α' -dipiridil alkalmazása előnyösebb, mivel ezzel a reagenssel a vas és a réz egyazon ásványszemesében is, vagy külön-külön, más-más ásványszemekben is egyszerre és jól megkülönböztethetően mutatható ki.

c) Nikkel kimutatása:

A nikkelt kimutatására az általánosan jól bevált reagenst, a dimetilglioximot használtam, 1%-os oldatban. A kérdés az volt, hogy a vas, réz, kobalt mennyiben okoznak zavart a nikkelnél elektrografiai úton az említett reagenssel történő kimutatásánál.

A reagenst először tiszta nikkellel próbáltam ki. (12. sz. lenyomat). A reagenspapírt először, akárcsak a vas, vagy a réz kimutatásánál 10%-os ammoniumsulfátoldattal, majd ezután 1%-os alkoholos dimetilglioxim oldattal kezeltem. Az elektrolizist ebben az esetben 1 percig 10 mA mellett végeztem, majd ezután a papírt ammoniákgőzbe tartottam.

A vas és a réz mellett vizsgálva a nikkelt kimutathatóságát, a következők voltak megállapíthatók: ha a reagenspapírt a reagenssel való preparálás előtt Seignette só oldattal is kezeljük — jöllehet a vas ennek ellenére is idéz elő színeződést — a nikkeltartalmú szemcsék a lenyomaton élénk, jellegzetes liláspiros színükkel, még apróbb szemcsék esetében is kiemelkednek a vastól színezett környezetből. Pirrhotint, pentlanditot, bravoitot tartalmazó csiszolatokat használtam fel a vizsgálatok céljaira. A 4., 7., 9. sz. lenyomatok ezekről a csiszolatokról készültek vasreagenssel, míg az 5., 8., 10. sz. lenyomatok ugyanezekről a csiszolatokról nikkelt-reagenssel. A képeken jól látható a nikkeltartalmú szemcsék eloszlása a csiszolatban. A 4. sz. lenyomat színeződése pedig azt is megmutatja, hogy az alapot képező pirrhotin réztartalmú, azonkívül, hogy kalkopiritet is tartalmaz külön szemcsékben, amint az egy benzoinoximos papíron készült lenyomaton is látható volt. A dimetilglioximos papíron kalkopirit szemcsék helyén a benzoinoximmal kapott rézreakciókhoz hasonló színeződés jön létre, mely azonban, akárcsak a vas előidézte színeződés, nem fedi el és ennek következtében nem is zavarja a nikkelt okozta színeződést. Egy pirrhotin, pentlandit, kalkopirit tartalmú csiszolatról vasreagenssel készült lenyomaton jól észlelhető a rézmentes vassulfid és a rézvassulfid előidézte színeződés közti különbség mint a 3. sz. lenyomaton). Egy másik lenyomat ugyanerről a csiszolatról készült dimetilglioximos papíron. A kalkopirit helyén zöldes színeződés lépett fel, mely mellett azonban a nikkeltartalmú pentlandittól származó jellegzetes nikkelt színeződése jól felismerhető volt, még egészen apró szemcsék esetében is.

A végzett vizsgálatok alapján a vas és a réz a nikkellel dimetilglioximmal történő kimutatását nem zavarják. A kimutatás akkor is kifogástalan, ha a reagenspapírt előzetesen nem kezeljük Seignette só oldattal.

Vizsgáltam továbbá a nikkelt kimutathatóságát kobalt-, valamint antimontartalmú ásványoknál is, így smaltin-chloantit, illetve az ullmannit esetében. A vizsgált ásványok igen csekély vasat tartalmaztak. A nikkelt kimutatása dimetilglioximmal tökéletes volt anélkül, hogy a kobalt zavart okozott volna (13., 15. sz. lenyomatok). Az említett csiszolatok lenyomatában a kobaltban gazdagabb, helyesebben a kobalttartalmú részeknek megfelelően, mint azt a 13. sz. lenyomaton is láthatjuk, a dimetilglioximos papíron a kobalttól származó sárgás színeződés lép fel, mely azonban a nikkelt kimutatását egyáltalában nem zavarja.

A nikkelt kimutatását az alábbi ásványokon alkalmaztam:
 nikkelin — $NiAs$ ullmannit — $NiSbS$ smaltin-chloantit — $(Ni,Co)As$,
 pentlandit — $(Ni,Fe)_2S_2$ bravoit — $(Ni,Fe)S_2$

Az elvégzett vizsgálatok alapján a nikkeltartalmánál nem zavaróak a *Fe*, *Cu*, *Co*, *As*, *Sb*, vagyis azok a fémek, melyekre nikkeltartalmú ásványokban számítani lehet, melyek akár magához a molekulához tartoznak, akár pedig izomorf szennyezésként vehetők számításba.

A továbbiakban megkíséréltem, hogyan lehetne a vasat és a nikkelt, sőt esetleg még a rezet is egyszerre, egymás mellett kimutatni. A vasnál, illetve a nikkelnél alkalmazott reagenst egyenlő arányban elegyítettem és a zselatinpapírt ezzel az oldattal kezeltem. A Seignette oldattal való kezelés elmaradt. A vas enyhén barnás rózsaszínnel, ugyanakkor a nikkelt a rendénél valamivel halványabb liláspiros színnel jelentkezett, sőt a kalkopirit szemcsék helyének megfelelően, halványan ugyan, de még a rezet jelentő sárgászöld színeződés is megfigyelhető volt. Tehát a két reagens elegyítésével a vas és a nikkelt egyazon folyamatban egymás mellett jól kimutatható, sőt halványan még a réz is jelentkezik. A 6. és a 11. sz. lenyomatok készítésénél a fenti reagens-elegyhez még benzoinoximot is adtam. A nikkeltartalmú szemek helye élesen jelentkezik, a 6. és a 11. sz. lenyomatok készítésénél a fenti reagens-elegyhez még benzoinoximot is adtam. A nikkeltartalmú szemek helye élesen jelentkezik, a 6. sz. képen ismét felfedezhető a kalkopirit.

Az említett lenyomatok a 12. sz. kivételével 6–8 mA mellett 25–30 mp alatt készültek. Elektrolitként *KCl* oldatot használtam.

d) Kobalt kimutatása:

A kobalt kimutatására az egyes szerzők általában az ammonium-rhodanidot ajánlják. A kimutatást a nikkelt nagyobb mennyiségben zavarja, amennyiben szintén kék színeződést okoz. Zavar még a *Cu*⁺⁺ és a *Fe*⁺⁺⁺ is.

A kobaltnak az említetténél érzékenyebb reagense az α -nitroso-- β -naftol, melyet 1%-os ecetsavas oldatban alkalmaztam (1 g reagens oldva 50 ml jégcetben és vízzel 100 ml-re hígítva). A reagens érzékenyebb ugyan az ammoniumrhodanidnál, azonban ennél is fennállanak bizonyos zavaró körülmények. Így zavar a *Cu*⁺⁺ és a *Fe*⁺⁺⁺. Ehhez a vizsgálatok alapján hozzátehetjük még, hogy bizonyos mértékben zavar még a *Fe*⁺⁺ is. Azonban míg az előbb említett két ion a reagenssel preparált papíron a kobaltéval azonos barna színeződést idéz elő, tehát egymástól nem különböztethetők meg, addig a *Fe*⁺⁺ haragos olajzöld színeződést okoz, így a kobalt előidézte színeződéstől jól megkülönböztethető. Nem zavar ellenben a rhodanidos reakcióval szemben a nikkelt. A vizsgálandó csiszolattal mindenestre előbb a vas- és rézreakciót végezzük el α - α' -dipiridillel, mely megmutatja, hogy az említett fémek jelen vannak-e vagy sem. Amennyiben nincsenek jelen, vagy csak minimális mennyiségben — főleg a réz — a kobalt kimutatása az említett reagenssel kifogástalan eredményt ad.

A kobalt kimutatásánál a zselatinpapírt először *KCl* oldattal, majd a reagens ecetsavas oldatával kezeltem. Ez utóbbiban azonban a papírt legfeljebb 1 percig hagytam, majd folyóvíz alatt jól leöblítettem a papírt mindkét oldalát, két szűrőpapír közti áthengerléssel eltávolítottam a fölösleges nedvességet és az elektrolizist 5 mA-rel 20–25 mp-ig végeztem. Így eljárva tökéletesen éles képet kaptam, mint azt a 14. sz. — ullmannitról készült. — felvételen is láthatjuk.

A 13. sz. lenyomat ullmannitról készült dimetilglioximos papíron a nikkelt kimutatására. Jól látható ezen, hogy a nikkeltreakció következtében liláspiros színnel jelentkező ullmannit szemeket keskeny sárgás sáv határolja, mely nikkelt nem tartalmazott. A 14. sz. lenyomaton, mely ugyanerről a csiszolatról készült α -nitroso- β -naftolos papíron, éppen ezeken a helyeken jelentkezik erőteljesen a kobalt reakciója barna színeződés formájában, jelezve, hogy az ullmannitot körülvevő szegély kobalttartalmú. Természetesen ez a szegély ércmikroszkóp alatt is észlelhető volt, ott csupán azt nem lehetett pontosan megmondani, hogy tulajdonképpen miből is áll.

A kobalt kimutatására a fenti reagenst az alábbi ásványoknál alkalmaztam:

safflorit — $(Co, Fe)As_2$ smaltin-chloantit — $(Ni, Co)As_2$
linneit — Co_3S_4 ullmannit — $NiSbS$

Megjegyzendő, hogy a vas mindegyik említett ásványból kimutatható volt, ezenfelül a linneit kevés rezet is tartalmazott, melynek jelenlétét mind a dipiridiles, mind a benzoinoximos reakció kimutatta, azonban nem zavarta, annál is inkább nem, mert kimodottan kobalt ásványról lévén szó, a kobalt mennyisége túlnyomó volt.

Az eddigi vizsgálatok alapján nem zavarják tehát a kobalt kimutatását a Ni , As , Sb , kisebb mennyiségben a vas, mely elektrolízis alkalmával ugyis Fe^{2+} alakban megy oldatba, zavar ellenben, különösen nagyobb mennyiségben a Cu^{2+} , mely a kobaltéval azonos színeződést okoz.

Amennyiben a zselatinpapírt a reagensoldatban húzamosabb ideig áztatjuk, majd nem mossuk le alaposan és nem távolítjuk el tökéletesen a fölösleges nedvességet (ez utóbbi bármely más kimutatásnál fennáll), valamint túllépjük az 5 mA-t és a fent megadott időtartamot, a kapott lenyomat nem lesz éles, hanem összefolyó, elmosódott.

e) Ezüst kimutatása:

Az ezüst kimutatására az alábbi megoldás igen előnyösen alkalmazható: a katódon fekvő szűrőpapírt is, valamint a zselatinpapírt is káliumbromid oldattal kezeltem, majd a csiszolatot ráhelyezve a reagenspapírra, 10 mA-rel, 1 percen át elektrolizáltam, végül a papírt egyszerű fényképezeti előhívóval kezeltem. A csiszolat ezüsttartalmú helyeinek megfelelően a lenyomaton a kivált ezüstitől származó fekete színeződés lépett fel.

Az ezüst fentiek szerinti kimutatását az alábbi ásványoknál próbáltam ki:

dyskrasit — Ag_3Sb stromeyerit — $Ag_2S \cdot Cu_2S$

A stromeyerit mellett kalkopirit, covellin, tetraedrit, galenit volt, zavart egyik sem okozott. A lenyomaton — ércmikroszkóp alatt vizsgálva — jól meg lehetett figyelni a stromeyeritnek, vagy a dyskrasitnak az ércszövetben való legfinomabb eloszlását is. Az ezüstnek fenti módon történő kimutatásánál az eddigi vizsgálatok folyamán zavaró körülmények nem léptek fel.

e) *Ón kimutatása:*

Az ón kimutatására a kakothelin reakció jól felhasználható. A brucinból készült kakothelin hidegen telített vizes oldatát használtam és fém ónnal elvégezve a szokásos módon a reakciót, tökéletes lenyomatot kaptam. A lenyomat színeződése lila. Óntartalmú ásványként csupán stannin állott rendelkezésre, azonban míg a vas és a réz együttes kimutatása a dipiridiles, vagy külön a réz kimutatása a benzoinoximos reakcióval tökéletes volt, addig az ón kakothelinnel a stannin vizsgálatánál csupán igen gyenge, halvány színeződést adott. Ennek ellenére az említett reakció igen alkalmas lehet ónbevonatok sérülésének kimutatására, „letérképezésére“.

A továbbiak folyamán vizsgálni kívánom még a *Pb, Zn, As, Sb, Hg* kimutatási lehetőségeit szulfidos ércásványokon, majd a megfelelő elemek kimutatását oxidos ércásványokon. Ugyancsak további vizsgálatok tárgyát képezi az ugyanezzel a megoldással létrehozható elektrolitos szerkezetítés is, melyre már az eddigiek folyamán is több jó példát láttam.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS:

Hálás köszönetemet fejezem ki ezúton is prof. dr. R. Jirkovsky-nak (Ostrava, Csehszlovákia) azon szívességéért, hogy részemre több, e tárgykörbe tartozó cikket megküldött és figyelmemet néhány fontos forrásmunkára felhívta.

ELECTROGRAPHICAL INVESTIGATIONS ON SULPHIDE ORE POLISHED SECTIONS

For the qualitative chemical investigations of alloys, iron and steel mainly Csecho-Slovak investigators, in the first place *Glazunov, Jirkovsky* and co-workers have elaborated a new method, the so-called electrographical method. This method enables the rapid detection of the metals contained in the various alloys, without that the sample should be damaged. Jirkovsky applied this method to an always greater extent also for the examination of minerals. The essence of the procedure is that the sample to be investigated is connected as anode, whereas an aluminumplate opposite is used as cathode. Between the two a paper is incerted impregnated with a suitable electrolyte and reagent solution. At the electrolysis metalions migrate from the polished section used as anode into the gelatin paper and the proceeding of the expected reaction on the test-paper or its non-occurrence shows the presence or absence, respectively, of the anticipated metal.

From the mineralogical point of view, particularly from that of the investigations of ore-tissues this solution is very significant and involves many possibilities.

It enables the qualitative chemical examinations of polished sections or parts of them without impairing the polished section. This is especially important in cases in which some component of the ore-tissue to be examined cannot be determined by simple optical examination. Whereas if with this method the qualitative composition of the mineral granule in question is determined, or at least if we succeed in detecting one or two metals involved we approach the solution of the question the determination of the so far unknown ore-mineral.

Another advantage is that the print obtained corresponds exactly to that of the polished section and can always be compared with the original one, and that the various ore-minerals occurring in the ore-tissue can be precisely localised. Furthermore the procedure also renders possible structure etching which provides valuable data at the investigation of polished sections too.

A small rectifier-apparatus was used at the investigations. Its connection and data can be seen in the Hungarian text (Fig. 1).

Forceps shown on Fig. 2. was used for the seizure of the polished sections and for the inducing about of the contact as well. For small sections a plane surface was ground on the bottom where a contact could be brought about.

The general method of the examinations: a filter paper impregnated with an electrolyte solution was placed onto the cathode, and onto this the test paper with its gelatinous surface face up. The test paper was prepared by extracting the silver halide salts from a glossy photographic paper with hypo, washing thoroughly and drying on a glossy surface. The paper prepared in this manner was first immersed for two or three minutes in the same electrolyte solution which was also used for the filter paper and then the excess moisture was removed by blotting between filter paper with aid of a rubber roller. Then it is placed for one minute in the suitable reagent solution and the excess reagent removed as before, finally the test section is inclined onto the gelatin surface. The examinations were generally carried out with 3—10 mA, 2.5—5 V and during a time interval of 60—25 seconds.

Hitherto usually the following reagents, test papers impregnated with these reagents, respectively, were used for the detection of the different metals:

potassium ferrocyanide: iron, copper, zinc

potassium ferricyanide: iron

dimethylglyoxime: nickel

potassium iodide: silver, bismuth

ammonium rhodanide: cobalt

potassium nitrite: cobalt

potassium chromate: lead, silver

silver nitrate: arsenic

The first task at these investigations was to seek for reagents beside from those employed so far for electrographic investigations, or partly to substitute them, which owing to their specific selective

action-render possible the rapid detection, free of interfering conditions of the metals.

The detection of iron: thus in the course of the examinations the α - α' -dipyridyl was very satisfactory on using it in an aqueous solution of 0.5 per cent. This reagent only reacts with ferrous iron and not with ferric, the latter does not interfere the reaction and the ferrous iron which has already once undergone a reaction is protected from further oxidation. According to the literary data at the quantitative colorimetric determination also ferrous iron with the mentioned reagent merely manganese and zinc interfere the former produced a yellow colour the latter a colourless turbidity.

However, in the course of other investigations it was found that copper also interferes with the colorimetric determination causing a bluish-green colourization.

Although this fact interferes at the colorimetric quantitative estimation, however, from the point of view of the present investigations it is just advantageous because whilst the copper-free iron sulphides react with a deeper or lighter red colour, the iron-free copper sulphides with a bluish-green colour the copper-iron sulphides on the other hand like e. g. chalcopyrite react with mixture of the two colours — with a red colour playing into a gentle violet.

Thus the introduction of the α - α' -dipyridyl as a new reagent for electrographical examinations opens up the possibility of detecting simultaneously and parallel the sulphides of the composition mentioned above.

The reagent was employed successfully for the detection of the iron sulphide. For the enumeration of the ore minerals see the Hungarian text.

In the course of the examinations no interference occur thus *Cu, Co, Ni, Zn, Pb, As, Sb, Sn* did not interfere considering that the iron in minerals containing these metals could unequivocally be established. Masking was nowhere needed.

The examinations were usually carried out for 1 minute at 8—10 mA. As electrolyte a 10 per cent ammonium sulphate was used. The print was in all cases well distinguishable. It should be mentioned that in the case of bornite the print bearing the characteristic colour of iron+copper could only be obtained if the sample was exposed at the utmost for 20—25 seconds to the action of a current of 3—4 mA. At the conditions described above nearly the pure copper reaction appeared.

The detection of copper: the use of α - α' -dipyridyl enabling the simultaneous detection of iron and copper makes really speaking the application of a specific copper reagent superfluous. If only the detection of copper is involved a 5 per cent alcoholic solution of benzoin-oxime can successfully be employed. The sulphides containing copper produce a green colourization on the test paper treated with the reagent. If the simultaneous detection of iron and copper is desired the use of the iron reagent is preferable.

The detection of nickel: for this purpose dimethylglyoxime the commonly well applicable reagent of nickel was used in an 1 per cent

alcoholic solution. The print was exposed for a short time into ammonia. The reagent was first of all tested with pure nickeline (Print No. 12). An ammonium sulphate solution of 10 per cent was used as electrolyte, and the electrolysis was continued for 1 minute at 10 mA. The detection of nickel was investigated in presence of iron, copper and cobalt. Prints 4, 7, 9. were prepared with iron reagent from polished sections containing pentlandite, pirrhotite and bravoite, whereas prints 5., 8., 10. were prepared from the same polished sections with nickel reagent. The grains containing nickel protrude well from their environment coloured by the iron through their characteristic bright violet-red colour. Masking with Seignette salt is unnecessary, the nickel can also be detected without that it would be interfered with by the colourization originating from iron. On dimethylglyoxime test paper the chalcopyrite grains yield a greenish colourization which, however, does not cover that of the nickel, thus copper does not interfere with the detection of nickel. The print exhibited a yellowish colourization corresponding to the parts containing cobalt (Prints 13, 15.) The detection of nickel was tested on the minerals enumerated in the Hungarian text.

According to the investigation carried out iron, copper, cobalt, arsenic, and antimony do not interfere, i. e. the metals which are probably contained in nickel minerals, belonging either to the molecule itself or which are contained as isomorphous impurity.

On a gelatinous test paper treated with a mixture of the iron- and nickel reagents in equal proportions iron and nickel can be simultaneously detected. The iron appears as a brownish pink colourization, the nickel with a somewhat fainter violet-red colourization than usual. For the preparation of Prints 6. and 11. benzoinoxime was still added to the reagent. The yellowish-green colourization characterising copper can also be faintly observed. The localisation of the grains containing nickel is well defined. The mentioned prints but for No. 12. were prepared during 25—30 seconds at 6—8 mA. Electrolyte: a solution of *KCl*.

The detection of cobalt: a larger amount of nickel interferes with the detection of cobalt by means of ammonium rhodanide as it produces a blue colourization similar to that of cobalt.

A sensitive reagent of cobalt is α -nitroso- β -naphthol (1 g. reagent dissolved in 50 ml. glacial acetic acid diluted with water to 100 ml). In the case of this reagent certain interfering circumstances also prevail. Cu^{+} and Fe^{++} cause the same brown colourization as cobalt. Fe^{+} produces a deep olivegreen colourization on the test paper treated with the reagent. At the investigations the iron goes into solution as Fe^{+} thus the interfering action of Fe^{++} must not be taken into account, whereas the colourization caused by Fe^{+} can be distinguished from the brown colour produced by cobalt, i. e. — particularly when smaller quantitative ares involved — iron does not interfere whilst Cu^{+} does. It is essential that nickel does not cause any interference, thus, this reagent is very suitable for the identification of the various details of polished sections containing cobalt- and nickel minerals.

The gelatin paper was first treated with a solution of *KCl* and then for one minute with the acetic acid solution of the reagent. Then

the paper was well wash out under the tap and the excess moisture removed. On carrying out the electrolysis for at the most 20—25 seconds at 5 mA a perfectly well distinguishable print is obtained as can also be seen on the photo prepared from the ullmannite No. 14. On Print 13. prepared from the same section it can be well seen that the ullmanite grains are bordered by a narrow nickel free yellow band. On Print 14. prepared with the cobalt reagent appears just on these places intensively showing that the band surrounding the ullmannite contains cobalt.

The minerals used for the examinations are enumerated in the Hungarian text. *Ni*, *As*, *Sb*, and in smaller quantities iron which as it goes into solution as Fe^{++} does not interfere, however, Cu^{++} interferes.

The detection of silver: the filter paper on the cathode as well as the gelatin paper were treated with a solution of potassium bromide and then the polished section was placed onto the test paper, and electrolysis carried out for 1 minute at 10 mA. Then the test paper was developed. The presence of silver was exhibited by the black colourization of the test paper originating from the reduced silver. The procedure was also applied to stromeyerite and dyskrasite. The smallest details were well distinguishable on the print (particularly this was well visible under the metal microscope between crossed nicols). There was no interference.

The detection of tin: investigations were carried out with metal tin and stannite. The gelatin paper was impregnated with a could saturated aqueous solution of kakotheline. The presence of tin was shown by the lilac colourization. In the case of stannite the colour was very faint, however, the iron and copper reaction performed with the suitable reagents was perfect.

Detection of iron, iron sulphides, arsenides, respectively, with α - α' -dipyridyle. See prints No. 1., 2., 3., ~~5~~ 7., 9.

Detection of nickel, nickel sulphides, arsenides etc. with dimethylglyoxime. See prints No. ~~5~~ 8., 10., 12., 13., 15.

Simultaneous detection of iron and nickel, iron and nickel sulphides etc. with dipyridyle + dimethylglyoxime + benzoinoxime.

See prints No. 6., 11.

Detection of cobalt, cobalt sulphides, arsenides etc. with α -nitroso- β -naphthol. See prints No. 14., 16.

Contribution from the Mineralogical and Petrographical Institute of the University of Szeged. Hungary. 1951.

IRÓDALOM:

1. *Schneiderhöhn — Ramdohr*: Lehrbuch der Erzmikroskopie Bd. I, II. 1934, 1931.
2. *Ramdohr*: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 1950.
3. *Lange*: Kolorimetrische Analyse. 1942.
4. *Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 1935.
5. *Rudzik*: Selektive Analyse von Metallen in Salzgemisch. 1941.
6. *Böttger—Heyrovsky—Jander—Pfundt—Sanderá*: Leitfähigkeit, Elektroanalyse und Polarographie. 1936.

7. *Berglund—Meyer*: Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Atzverfahren. 1940.
8. *Yagoda*: The localization of copper and silver sulfide minerals in polished sections by the potassium cyanide catch pattern. The Amer. Min. Vol. 30. No. 1,2. 1945.
9. *Jirkovsky*: Elektrographische Methoden. Mikrochemie. Bd. XVI. 1934.
10. *Jirkovsky*: Glazunov, tvorca novych chemických metod-elektrografické a planochronometrické. Hutnické listy, ročník III. 1948.
11. *Jirkovsky*: Gediegenheitsprüfung in der Dokimastik mittels Tüpfelreaktionen. Mikrochimica Acta, Bd. I. 1937.
12. *Jirkovsky*: Nová metoda ke kvalitativnímu stanovení malých množství niklu a kobaltu v ocelích, bez porušení vzorku. Chem. listy 25. 1931. Chem. Zbl. 1931.
13. *Glazunov*: Über das elektrographische Verfahren zur Analyse von Legierungen. Chem. Zbl. 1952.
14. *Glazunov*: Eine neue Methode der Schnellanalyse von Legierungen ohne Zerstörung der Probe. Chem. Zbl. 1931.

TÁBLAMAGYARÁZAT:

1. Pirít lenyomata. Vas kimutatása α — α' -dipyridyllel.
2. Pirittartalmú enargit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Piros: pirít, kékeszöld: enargit.
3. Pirrhotin-kalkopirit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Piros: pirrhotin, lilás árnyalatú: kalkopirit.
5. Pirrhotin, pentlandit, bravoit, (kalkopirit) lenyomata. Reagens: dipyridyl.
4. Mint a 5. sz. lenyomat. Reagens: dimethylglyoxim. Lila: nikkeltartalmú ércszemek, pentlandit, bravoit. Zselatinpapír előzőleg Seignette só oldattal kezelve.
6. Mint a 4. sz. lenyomat. Reagens: dipyridyl + dimethylglyoxim + benzoinoxim. Rózsás barna: vas, lilás: nikkell és gyengén zöldes: réztartalmú ásványszemek lenyomata.
7. Pirrhotin, pentlandit lenyomata. Reagens: dipyridyl. Erősen piros: pirrhotin, halványan színezett: pentlandit.
8. Mint a 7. sz. lenyomat. Reagens: dimethylglyoxim. Lila: pentlandit.
9. Pirrhotin, pentlandit lenyomata. Reagens: dipyridyl.
10. Mint a 9. sz. lenyomat, de reagens: dimethylglyoxim. Papír, előzőleg Seignette oldattal kezelve.
11. Mint a 7—10. sz. lenyomatok. Reagens: mint a 6. sz. lenyomatnál. Barnás rózsaszín: vas, lilás: nikkell.
12. Nikkell lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Tiszta nikkell reakció.
13. Ullmannit lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Nikkell kimutatása.
14. Mint a 13. sz. lenyomat. Reagens α -nitroso- β -naphthol. Kobalt kimutatása.
15. Smalltin—chloantit lenyomata. Reagens: dimethylglyoxim. Nikkell kimutatása.
16. Mint a 15. sz. lenyomat. Reagens: α -nitroso- β -naphthol. Kobalt kimutatása.

Felelős kiadó: Koch Sándor



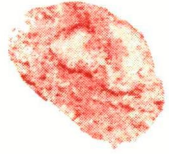
1



2



3



4



5



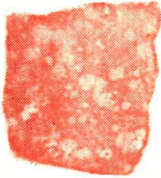
6



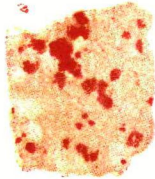
7



8



9



10



11



12



13



14



15



16

- Tomus I.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** A fehérmegyei Szárhegy ólomérc előfordulásai, Das Bleierzvorkommen auf dem Szárhegy im Komitat Fejér. — **Mezősi József:** Királyhelmec környékének közettani viszonyai, Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Királyhelmec. — **Maklári Lajos:** A legszebb magyar melanterit, Der schönste ungarische Melanterit. — **Grasselly Gyula:** A kovásznai forrásüledék analízise módosított Winkler-féle eljárással.
- Tomus II.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor:** Bizmutásványok a Kárpátmedencéből, Bismuth Minerals in the Carpathian Basin. — **Julius Grasselly:** Analyses of some Bismuth Minerals. — **Mezősi József:** Láposbánya környékének geológiai felépítése, Geological structure of the environment of Láposbánya. — **Mezősi József:** Rézérc előfordulás a zempléni Sziget-hegységben, Occurrence of copper ore in Mountain Sziget at Zemplén.
- Tomus III.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Mezősi József és Grasselly Gyula:** A gyöngyösoroszi Zgyerka altáró kőzetei és ásványai, Rocks and Minerals exposed by the Zgyerka adit of Gyöngyösoroszi. — **Koch Sándor:** A lévai (Levice, Csehszlovákia) és korondi (Corund, Románia) ferráskövek, Spring Limestones of Léva (Levice, Czechoslovakia) and Korond (Corund, Roumania). — **Pákozdy Veronika:** Kémiai vizsgálatok a tetraedrit család ásványain, Chemical Examinations of the Minerals of the Tetrahedrite Group. — **Mezősi József és Grasselly Gyula:** A bajpataki (Mátra heg.) természéz vizsgálata, The Occurrence of Native Copper in the Mátra Mountains at Bajpatak. — **Mezősi József:** A misztbányai (Nistru) Késsasszony-patak völgyi telérsoport geológiai helyzete és felépítése, Geological Constitution and Position of the Késsasszony-creek Lode Group of Misztbánya (Nistru). —
- Tomus IV.** Tartalomjegyzék — Contents: **Koch Sándor, Grasselly Gyula és Donáth Éva:** Magyarországi vasércelőfordulások ásványai, — The Minerals of the Hungarian Iron Ore Deposites. — **Koch Sándor és Donáth Éva:** Adatok a Sacaramb-i (Nagyág, Románia) alabandin és a Kalinkai (Csehszlovákia) hauerit ismeretéhez, — Data Relating to the Alabandin Deposites in Sacaramb (Nagyág, Roumania) and to those of Hauerite in Kalinka (Czechoslovakia). — **Koch Sándor és Grasselly Gyula:** A Stanija-i (Sztanizsa, Románia) áttait, — Alttait from Stanija (Sztanizsa, Roumania). — **Mezősi József:** A borsodi Bükk-hegység közettartomány helyzete, — The Rock Provincial Situation of the Bükk Mountain Range.