

測定矿石中硫化錫的新方法

Л. В. 茲維列夫、Н. В. 別特羅娃

錫矿合理分析的基本任务是分別測定氧化錫和硫化錫。所提出的測定方法都是根据：用酸处理时，黝錫矿（硫化錫）的錫进入溶液中，而錫石（氧化錫）的錫則留于不溶殘渣中这一事实为基础的。

根据核尔沙的方法〔1〕，黝錫矿用王水溶解；В. В. 杜利沃—杜布罗沃利斯基及Ю. В. 克利門科的方法〔2〕基于矿样在有氧化剂存在时，用鹽酸煮沸則黝錫矿溶解。И. И. 沙罗庆〔3〕叙述在許多企业中所使用的方法：即用硫酸处理矿样以溶解黝錫矿。

这些方法中沒有一种能測定矿石中硫化錫的真实含量，因为除了几乎不溶于酸的錫石外，矿石中常遇到錫的其他氧化形态：膠体的氧化物，次生錫石（黝錫矿氧化的产物）和“木錫”，当用酸处理时，它們与黝錫矿一起全部或部份被溶解。Ю. И. 克尼卜維奇及Ю. В. 毛拉奇夫斯基提出的錫矿合理分析方法〔4〕是根据用不同濃度的硫酸溶液处理为基础。膠体氧化錫溶于稀硫酸（1:3）；黝錫矿溶于濃硫酸，以錫石形态存在的錫則于殘渣中測定。但用此法測定硫化錫也未必可靠。作者叙述此法時曾指出，某些形态的次生錫石有一部分随同黝錫矿进入溶液中。此外，由于膠体氧化錫的性質不定（溶解度可能随其天然性質而悬殊很大），用稀硫酸处理时，其中全部的錫是否均能进入溶液，是值得怀疑的。

为了工艺上的目的，在研究含黝錫矿精矿的氯化作用时，我們察覺：用气体状态的氯在四氯化碳的介質中处理时，黝錫矿起氯化作用并生成氯化錫溶于四氯化碳中。加少量單体硫于四氯化碳中能增加氯化作用的速度，并保証以黝錫矿形态存在的錫实际上完全被抽取入溶液中。在此条件下錫石和人工合成的氧化錫均不起氯化作用。

这种观察到的事实可以作为測定矿石中硫化錫的新方法的基础。为了分析的目的，我們用溴化法代替氯化法。在分析实验室的實踐中，使用溴是較便利的，此外用溴代替氯，大大地促进了在四氯化碳溶液中錫的測定。在四氯化碳中溴化作用后，用硫酸溶液將錫从有机溶剂层定量地抽取出来，这样不会生成單

体的硫。用酸性的水溶液將氯化錫从四氯化碳中抽取出来，是困难的，由于氯化錫的分配系数是不利的，且由于硫的氯化物起水解，生成大量單体硫的沉淀。

通过一系列的試驗后，我們提出下面的方法測定矿石和选矿产物中的硫化錫含量。

將研細的称样 0.5~2 克置于乾燥的錐瓶中，加 25 毫升四氯化碳，10 毫升溴水和 1 克單体硫。錐瓶用玻璃盖住，不加热，搖动 2.5 小时。然后用乾的或用四氯化碳潤湿的快速濾紙過濾，濾紙上的沉淀用少量的四氯化碳洗滌数次，濾液用来測定硫化錫的含量。將沉淀棄去，或用来直接測定氧化錫；于殘渣中可以測定酸溶性氧化錫及原生錫石。如果所含的硫化錫显著地多于氧化錫时，則前者可从試样中总的含錫量中減去溴化作用后的含量而求出。

为了測定溴化作用后濾液中的錫，濾液（体積約为 50 毫升）在分液漏斗中与等体积的硫酸（1:1）一起搖动 30 分鐘。从有机溶剂层分开后，按照所推荐的硫酸性抽取液中定錫的碘量法〔4〕，于硫酸溶液中定錫。

为了証明上述方法的可靠性，必須确定，在溴化作用时硫化錫全部能进入四氯化碳溶液中，而氧化錫（包括膠体氧化錫）却不起溴化作用从而不能进入溶液中；还須确定，用硫酸溶液抽取时，溴化錫由四氯化碳层全部进入水层。

証实上述情况的一系列的試驗結果已列入在表 1 中。試驗时采用了：合成的二硫化錫（按照布勞尔法〔5〕制备的），含 63.8% Sn 及 34.7% S；合成的一硫化錫〔5〕，含 77.35% Sn 及 22.14% S；二氧化錫（按照 Ю. В. 卡略庆法合成的），含 78.05% Sn；同样的二氧化錫（但曾在 800° 灼燒过的）； α -錫酸（按照 Ю. В. 卡略庆〔6〕書上所描述的制备法获得的）；純黝錫矿样品（从 Эрцгебург—цинвальд 矿床取得的），具有下列組成：14.6% Sn；24.9% Pb；17.2% Cu；12.7% Zn 和 4.3% Fe。

由前四种样品的数据可以看出：合成的硫化錫和天然的黝錫矿在处理时，全部錫均进入溶液中。在三

用純的制成品和混合物的試驗結果

表 1

物 質	称样(克)	錫 含 量 (克)			溶液中測定值 Sn		殘渣中測定值 Sn	
		硫化物的	氧化物的	合 計	克	佔所取硫 化物的 %	克	佔所取氧 化物的 %
SnS_2	0.19	0.1106	—	0.1106	0.1095	99.01	未檢出	—
SnS_2	0.3385	0.2160	—	0.216	0.2140	99.07	—	—
SnS	0.1965	0.1520	—	0.152	0.1481	97.43	0.0021	—
錳錫礦	0.0555	0.0081	—	0.0081	0.0080	100.00	未檢出	—
SnO_2 (灼燒過的)	1.8244	—	1.424	1.424	未檢出	—	1.422	99.81
SnO_2 (未灼燒的)	0.9910	—	0.7735	0.7735	0.0002	—	0.7731	99.95
錫 酸	1.60	—	1.015	1.015	0.00033	—	1.015	100.00
SnS_2	0.0432	0.0276	1.424	1.4516	0.281	101.81	1.422	99.86
SnO_2 (灼燒過的)	1.8244							
SnS_2	0.06	0.0387	2.136	2.1747	0.384	99.22	2.137	100.04
SnO_2 (未灼燒的)	2.73							
空白試驗	—	—	—	—	0.00024	—	—	—

種情形中，殘渣完全未發現含錫；在用一硫化錫進行的試驗中，發現殘渣只含極少量的錫，為原來含量的~1.5 %。以下樣品的數據證明：在此種試驗條件下，氧化錫實際上完全不溶解，不論它是何種狀態。溶液中所發現的最大量的錫（0.00033 克）是可以和空白試驗數據相比擬的。因此，用此法處理試樣時，氧化錫的膠體形式—未灼燒的氧化物和偏錫酸—是不起溴化作用的，也是不溶解的。表 1 的最后一行有混合物的分析結果，此結果說明本法的準確度很高。

因此，當用硫酸溶液抽取時，實際上能將溴化錫從四氯化碳溶液中完全抽取出來。用溴化錫、硫和溴的四氯化碳溶液進行的專門的試驗同樣也証實了這一點。

含 0.2 克錫的溶液 100 毫升與等體積的硫酸（1：1）一起搖動 30 分鐘；如分析手續所述。操作要進行兩次。所取的錫全部出現在第一次酸性抽取液中；在第二次抽取液中只有痕量的錫，其量可以和空白試驗數據相比。

這里所提出的方法曾用以分析了三個樣品，這三個樣品過去曾在全蘇礦物原料研究所用酸法做過合理分析。第一個樣品是含錳錫礦的精礦；曾用顯微鏡觀察未發現其中有錫的氧化物。第二個樣品—硫化礦，含磁硫鐵礦，黃銅礦，碲鐵礦，石英；用顯微鏡觀察主要地發現有與閃鋅礦連生的錳錫礦和細粉浸染的

合理分析結果的比較 表 2
(錫含量用百分率表示)

物質名稱	Sn 含 量	核爾沙法		杜利沃— 杜布羅沃利 斯基法		溴化法	
		可溶 Sn	不溶 Sn	可溶 Sn	不溶 Sn	硫化物的 Sn	氧化物的 Sn
硫化物精礦	3.32	—	—	3.06	0.26	3.03	0.28
硫化礦石	1.45	0.73	0.68	0.74	0.71	0.45	1.00
石英礦石	20.03	1.92	18.15	2.07	17.96	0.015	20.00

錫石。第三個樣品是含錫較富的石英礦石，含有錫石；其中僅發現有極稀少的硫化物包裹體，未發現有錳錫礦。第二個和第三個樣品曾由克利門科，略尼奇夫和貝索諾夫用化學方法詳細地研究過，我們將他們的數據與用本法所得分析結果進行過比較（表 2）。

三個樣品中的兩個樣品用新法測定了硫化錫的含量，根本上不同於用酸法所測定的可溶錫的含量。顯然，在這些樣品中，部分的錫是在酸溶性氧化物中存在的。本法可用於礦石的分析及選礦。

王鼎梅 譯自蘇聯 “Защодская лаборатория”

第 23 卷 12 期 (1957)