羟锡锌石与 Vismirnovite 特征对比

Vismirnovite 产于苏联中亚细亚多金属矿床含锡氧化带中。我国发现的羟锡锌石则产于地表风化壳残坡积钨锡矿床中。除产状外，其成分、晶系、物理化学及光学性质，以及X射线分析数据、晶胞参数等特征，都与苏联发现的 Vismirnovite 矿物基本相同，现将矿物特征对比于表 2。

羟锡锌矿和Vismirnovite特征对比表　　表 2

性质	羟锡锌矿	Vismirnovite
成　分	(Zn, Cu, Fe)Sn(OH)$_6$·nH$_2$O、(Zn>Cu, Fe)	(Zn, Cu, Fe)Sn(OH)$_6$·nH$_2$O、(Zn>Cu, Fe)
晶　系	等轴	等轴
颜　色	浅黄、桔黄、土黄色	浅黄色
形　态	粉末状、土状集合体	细粒土状集合体
光　泽	油脂、玻璃光泽	玻璃光泽
比　重	4.26～4.51 g·cm^3(计算)	4.075 g/cm^3(计算)
硬　度	硬度低	3.9
化　性	溶于微热盐酸	溶于盐酸
折光率	1.718（黄光）	1.737
光　性	均质性	均质性
X射线数据	3.8635(10)(200),1.7273(8)(420),2.7277(7)	3.840 (10) (200), 1.728(9)(420), 2.728(7)
（强线）	(220), 1.5765(6)(422), 1.0326(6)(642)	(220), 1.570(8)(422), 1.031(6)(642)
晶胞参数	7.726±0.005Å	7.72±0.02Å
单位晶胞分子数	4	4
空间群	P_n3m	P_n3m
产　状	地表风化壳残坡积钨锡矿床中锡石的次生矿物	多金属矿床的含锡氧化带中

羟锡锌石的发现与研究，自始至终得到武汉地质学院北京研究生部彭志忠教授的热情支持和指导，湖南省地矿局实验室刘振云工程师对矿物做了电子探针定量分析，广东省地矿局中心实验室探针组林毓川工程师，钟玲工程师给予热情协助，初稿写成后，承蒙中国地质科学院矿床所郭宗山先生审阅，并提出宝贵意见，笔者在此一并致谢。

参　考　文　献

[1] Glossary of Mineral Species, 1983

[2] Miner. Deposite., 1966, V.2, p.148～171

[3] Amer. Mineral., 1971, V.65, p.1069～1070

[4] Mineralogical Abstracts, 1982～1983

硫氰酸汞钾是鉴定自然金属元素矿物的特效试剂

石铁铮

（辽河油田职工大学）

硫氰酸汞钾试剂在微化分析中不仅是鉴定Cu, Zn, Cd等元素的有效试剂，而且还能依据金属电动序中金属元素与汞元素之间的电位差所发生的氧化还原反应，把试剂中的汞还原成亮白色薄膜状或珠球状的金属汞。另外，利用自然金属元素矿物与试剂的不同反应物来鉴别自然金属元素矿物的种属名称。使用设备简单（只需一台双目镜），用矿样少，是一经济、简便、快速准确鉴定自然金属元素矿物的特效方法。

原　　理

从金属电动序[1]Li, Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca,

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Na, Mg, Ti, Be, Al, V, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, W, H, Sb, As, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au的排列可以看出：从左至右（即Li→Au）氧化还原电位由低→高；还原能力由强→弱；氧化能力由弱→强。在反应过程中，电位较高的金属元素，从其盐溶液中能被电位较低的金属元素所还原，同时自身亦氧化。汞的氧化还原电位较高，故硫氰酸汞钾中的汞离子被还原成金属汞（呈亮白色汞薄膜或小珠球覆盖于金属颗粒表面），而电位较低的金属元素则氧化。其化学反应式如下：

$$M + K_2Hg(CNS)_4 = Hg + K_2M(CNS)_4$$

金属元素与汞元素相距愈远，两者的电位差愈大，反应愈强烈、明显，再据各种金属元素生成物的颜色、形态等特征可鉴别自然金属元素矿物的名称。

试验和结果分析

将样品放入凹玻璃片中，在样品上加一小滴1：5 HCl溶剂（或不加溶剂），10秒钟后再加一小滴硫氰酸汞钾试剂，尔后，将凹玻璃片放在双目镜下观察。要在5分钟内观察完。

现将硫氰酸汞钾试剂与几种金属及自然金属元素矿物的试验反应特征列于下表。

元素	试　样	溶　剂	与试剂反应特征
铝	纯度为99.9%的金属铝	不需溶剂	直接加试剂，试样立即有氢气泡缓慢地逸出，随之在试样表面有灰白色胶状薄层$KAl(CNS)_4$生成物，过2分钟后，试样表面完全被亮白色金属汞置换覆盖。若试样为粒状或扁豆状的，在氢气泡冲动下，试样不断地转动，直至变成亮白色金属汞的球形为止
锌	纯度为99.9%的金属锌	不需溶剂	直接加试剂，试样表面立即有雪白色柱状$K_2Zn(CNS)_4$生成物，过十几秒钟后，试样表面出现较密集的亮白色金属汞的小珠球
铁	纯度为99.9%的金属铁及自然铁	不需溶剂	直接加试剂，几秒钟后，试样表面置换出较密集的亮白色金属汞小珠球，4分钟后，在试液边部（由于蒸发浓缩）呈现红色（示有铁）
镍	纯度为99.9%的金属镍	不需溶剂	直接加试剂，几秒钟后，试样表面有薄层白色$K_2Ni(CNS)_4$生成物，随之在试样表面出现密集的亮白色金属汞小珠球
锡	纯度为99.9%的金属锡	不需溶剂	直接加试剂，试样表面立即析出薄层乳白色$K_2Sn(CNS)_4$胶状物，十几秒钟后，在试样表面置换出零星的亮白色金属汞小珠球
铅	纯度为99.9%的金属铅及自然铅	不需溶剂	直接加试剂，试样表面立即失去光泽，十几秒钟后，在试样表面置换出零星的亮白色金属汞小珠球
锑	纯度为99.9%的金属锑	1：5 HCl	先加溶剂，10秒钟后加试剂，过1分钟后试样表面失去光泽，2分钟后只在试样边部置换出密集的金属汞小珠球
砷	纯度为99.9%的金属砷及自然砷	1：5 HCl	先加溶剂，10秒钟后加试剂，过2分钟后在试样边部出现密集的亮白色金属汞小珠球
铋	纯度为99.9%的金属铋及自然铋	1：5 HCl	先加溶剂，10秒钟后加试剂，试样表面立即失去光泽，3分钟后试样表面有薄膜状白色$KBi(CNS)_4$生成物，随后在试样边部置换出密集的亮白色金属汞小珠球
铜	纯度为99.9%的金属铜及自然铜	1：5 HCl	先加溶剂，10秒钟后加试剂，试样表面立即覆上淡青色薄膜$K_2Cu(CNS)_4$生成物，4分钟后在试样边部出现零星的亮白色金属汞小珠球

从表中可以看出：

1.按金属电动序，在氢元素以前的金属元素或自然金属元素矿物无需加溶剂，金属元素与试剂直接作用可置换出$K_2Hg(CNS)_4$中的汞。但在氢元素以后，汞元素以前的金属元素或自然金属元素矿物都应先加溶剂，使金属元素变为离子，尔后再加硫氰酸汞

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钾试剂才能在试样表面产生金属汞薄膜或珠球。故可从是否加溶剂来确定被检金属元素位于金属电动序氢元素之前或其后。

2.金属汞小珠球分布于试样表面的应为Zn，Fe，Ni，Sn及Pb 5种金属元素或自然金属元素矿物；分布在试样边部的应为Sb，As，Bi及Cu 4种金属元素或自然金属元素矿物。因前者试样直接与试剂相遇，加之这些金属元素的离子与汞离子电位差较大，凡试样与试剂接触的部位都能同时将汞离子还原，被还原的金属汞呈小珠球状均匀地分布于试样表面。而后者要在溶剂作用下，才能使金属元素变成金属离子。试样溶解时，由于试样边棱部位与溶液接触面较试样表面大，故溶解速度亦大，所以离子浓度大于试样表面部位，当加入硫氰酸汞钾试剂后，其中的汞离子马上被边部的金属离子置换出来，而试样表面的金属离子浓度较低，一般在5分钟内还不能置换出金属汞。

3.在试剂中起慢气泡的金属元素只有Al，这种气泡经鉴定确为氢气[3]，其化学反应按下式进行：

$$2Al + 2K_2Hg(CNS)_4 + 2H_2O \rightleftarrows 2KAl(CHS)_4 + 2Hg + 2KOH + H_2\uparrow$$

由于氢气的逸出，冲动着试样翻转，边翻转边还原金属汞，被还原的金属汞就贴附于铝试样表面上，最后直至镀好汞薄膜为止。至于铝金属以外的那些金属为何不见有氢气逸出，主要由于这些金属与氢的电位差[4]（0.76以下）小于铝金属与氢的电位差（1.67）。

4.上列10种金属或自然金属元素矿物，除Pb，Sb，As外，其余7种与硫氰酸汞钾试剂作用，均有反应物生成，故可根据反应物的特征来鉴定金属或自然金属元素矿物的名称。

试剂配制

1.精制配方[5] 硫氰酸汞钾是白色板状晶体，有潮解性。成品常因含杂质而不宜应用，最好用硫氰酸钾和氯化汞自行配制，其化学反应式为：

$$2KCNS + HgCl_2 = Hg(CNS)_2 + 2KCl$$

按化学反应式的化合量及需用量，先将硫氰酸钾（20℃时溶解度为217%）溶于少量蒸馏水中，待溶后加相应量的氯化汞，搅拌，使氯化汞充分溶解，随后见有乳白色硫氰酸汞的结晶析出，过滤，用蒸馏水洗涤（硫氰酸汞的溶解度在25℃时为0.07%）3次。将得到的硫氰酸汞再与硫氰酸钾作用便得硫氰酸汞钾，其化学反应式为：

$$2KCNS + Hg(CNS)_2 = K_2Hg(CNS)_4$$

把制成的硫氰酸汞钾，用无水酒精洗涤3次，自然蒸发干燥，贮于棕色玻璃瓶中密封备用。用时，配制10%的水溶液即可使用。

2.一般配方 室温下，将5.3克$HgCl_2$和7.7克KCNS溶于100毫升蒸馏水中，即得10%的$K_2Hg(CNS)_4$试剂。配制好的试剂为无色透明的液体。

应用实例

笔者曾快速而准确地解决了某选矿产品中自然铋的定名及单体解离度的百分含量问题。该选厂的自然铋、辉铋矿、磁黄铁矿等矿物加浮选药剂后，常使这3种矿物难于区分，加之自然铋颗粒细小（粒径在0.37毫米以下），品位低。在矿样中加入硫氰酸汞钾试剂，自然铋表面析出亮白色金属汞小珠球，小珠球的出现增大了自然铋颗粒的表面积。它的颜色和形状特殊易认，而辉铋矿及磁黄铁矿等矿物无任何反应。

又如，在某铅矿床中，一直认为只有白铅矿和砷铅矿，未发现过自然铅，在作铅金属量平衡时，白铅矿和砷铅矿的铅金属量之和远远小于铅金属总量。我们在重选产品中取样，直接加硫氰酸汞钾试剂，在双目镜下观察，清晰地看到在灰色细粒状（一般粒径为0.07～0.12毫米）颗粒的表面析出亮白色金属汞小珠球。灰色小颗粒做微化分析，具铅的反应，经X射线粉晶分析，确定为自然铅。

工作中，曾蒙某选厂赵本仁及某铅矿王和等同志的热情帮助，X光粉晶分析由云锡公司中心试验所刘俊波同志分析，在此一并致谢。

参考文献

[1] 贵志二一郎：《常用化学便览》，共立全书，1960年，第618～622页

[2] 弗里茨·费格尔：《有机分析点滴试验》（中译本），燃料化学工业出版社，1972年，第52页

[3] 曹忠良等：《无机化学反应方程式手册》，湖南科学技术出版社，1982年，第225页

[4] 傅献彩等：《物理化学》（下册），人民教育出版社，1961年，第82～83页

[5] Chamot, E. M., et al.: Handbook of chemical microscopy, v. 11, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc. London, New York, 1960, p. 421

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net