

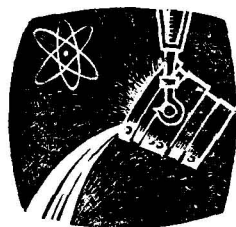
WUJINZHONGDEXIONGDI-XI

有色金属小丛书

五金中的兄弟 ——锡

湖南科学技术出版社

56.57146
374



姜锡录 编

五金中的兄弟——锡

湖南科学技术出版社

五金中的兄弟——锡

姜锡录 编

责任编辑：陈增林

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1980年11月第1版第1次印刷

字数：50,000 印张：2.625 印数：1—1,000

统一书号：15204-42 定价：0.21元

前 言

我们伟大的祖国，地大物博，矿产资源十分丰富。好几种有色金属矿石的储藏量，都名列世界前茅，其中锑、钨、锡矿居世界首位。

湖南一向以“有色金属之乡”著称。这套丛书所介绍的十种有色金属，矿区遍布全省。如湘西地区的金矿、汞矿、钨矿；湘中地区的锑矿、金矿；湘南和湘东北地区的铜矿、铅锌矿、锡矿；湘东和湘东南地区的钨矿、钼矿、铅锌矿等，储量都较丰富，真是璞玉浑金，星罗棋布，琳琅满目，美不胜收。

金、汞、铜、铅、锡等有色金属，早在数千年以前，我们的祖先就知道应用了。现在，它们已成为工业、农业、国防和科学技术各个领域里不可缺少的原料，是实现四个现代化的物质基础。

为了普及科学知识，我们编写了这套《有色金属丛书》。全书包括：金、汞、铜、铅、锌、锡、铝、锑、钨、钼十种金属，分为八册陆续出版。

目前，在国内已发行的有色金属丛书有好几种，由于服务对象不同，内容也有差异。这套科普丛书，主要供广大工农兵和中学生作为学习自然科学的参考。内容以介绍每种金属的性质和用途为主，也简单地介绍了它们的发现和应用的历史，元

素和矿物的由来，主要产地和产量，以及采矿、选矿、冶炼等常识。在编写这套丛书时，我们尽量做到语言通俗易懂，有一定的故事性和趣味性，以适应广大读者的要求。

由于我们的水平有限，又缺乏编写科学普及读物的经验，书中可能会有不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

引子.....	(1)
一 锡的性质.....	(2)
锡器“失踪”的秘奥.....	(2)
锡疫.....	(4)
为什么会响?	(6)
最多的稳定同位素.....	(7)
浮在上面的重金属.....	(10)
二 中国古代的锡.....	(12)
越王勾践剑和银样镞枪头.....	(12)
我国最早使用的合金.....	(15)
了不起的“六齐”规律.....	(18)
锡在我国古代的应用.....	(21)
我国锡矿小史.....	(22)
三 锡在四个现代化中的作用.....	(26)
马口铁的外衣.....	(26)
多用途的电镀合金.....	(29)
金光闪闪的颜料.....	(30)
二氧化锡的奇妙功能.....	(31)
“巴比特”风行于世.....	(33)

奇妙的记忆作用·····	(35)
不可缺少的“配角”·····	(38)
实用的超导金属化合物·····	(41)
焊接、低熔及印刷合金·····	(44)
高效能的船底涂料·····	(47)
锡的其他化合物种种·····	(49)
四 追根溯源找锡矿 ·····	(51)
含锡矿物·····	(51)
锡在地壳上的含量·····	(54)
几种锡矿床·····	(56)
含锡砂卡岩矿床·····	(59)
湖南的锡矿·····	(61)
五 锡矿的选矿 ·····	(64)
六 锡矿的冶炼 ·····	(70)
七 世界锡的储藏、生产和消费情况 ·····	(73)
结束语·····	(78)

引 子

在本世纪初期，有一支考察队，到南极进行考察。考察队带去了庞大的装备，有特制的帐篷，有很多机器和各种各样的仪表，还有丰富的食品以及作动力和取暖用的汽油等，准备对南极进行较长时间的系统考察。当考察队把营地建立起来，将要进行考察的时候，却发生了一件意外的事情，考察队带去的汽油全部漏得一千二净。考察队不得不暂时停下来，一方面发出紧急呼救电讯，要求赶紧提供汽油等新的燃料，以免被冻死饿死；另一方面检查汽油漏掉的原因。难道是有人破坏吗？不是，因为没有任何迹象表明油桶曾经被人破坏过；是碰坏的吗？事实也作了否定的回答。那么，究竟是什么原因呢？经过仔细检查，发现汽油全部是从油桶的焊缝漏掉的，而油桶的焊缝又都是用锡焊成的。为什么焊锡在南极的冰天雪地之中不起作用了呢？难道是由于油桶“冷缩”而将焊锡“缩”裂开了吗？不是。油桶上的焊锡根本看不见了，不知去向。当时，这成了一个很大的问题，深深印在每个考察队员的头脑中，百思不得其解。后来，经过科学家们深入研究，才解开了这个谜。

一、锡 的 性 质

锡器“失踪”的秘奥

类似上述油桶上焊锡不翼而飞的故事，历史上还屡见不鲜。1851年，德国蔡司地区的锡制风琴管，由于遇到严寒而变成了灰渣。1867年的冬季，在俄国彼得堡（十月革命后改为列宁格勒）的军装仓库里，军装上的锡钮扣，几天之内，象得了传染病似的，全部长满了黑斑，最后也化为灰烬，并因此而产生了一场严重的风波。

又考古学家们早就注意到了这样一种奇怪的事实：锡本来是人类最早发现和使用的金属之一，我们的祖先早在四、五千年以前就已经知道关于锡的生产和使用技术。锡与铜的合金所构成的青铜，在人类的历史上，经历了一个很长的时期，起过辉煌的作用，历史学家们还为此时期特地起了个名字，叫作“青铜时代”。但是奇怪的是，在考古的发掘中，曾经出土了很多金、银、青铜制品等珍贵文物，唯独锡制品不多。这是锡本身不漂亮、不宜制成各种器物吗？不是。是古人不喜欢用锡器作殉葬品吗？也不是。那末，出土文物中很少见到锡器的原因又在那里？

为了解释诸如此类的奇怪现象，不妨在这里先将锡的性质

作一般的介绍。

锡，洁白柔软，有强烈的金属光泽，很是美观，讨人喜爱。锡又很重，在20℃时，比重为7.31。也就是说，在体积相同的情况下，锡要比水重七倍多。常温下锡的布氏硬度为5，用小刀很容易切开，属于最软的金属之一。锡的展性非常好，在金属当中仅次于金、银和铜，是容易加工的一种金属。锡在100℃左右时，展性最好，是展制锡箔的最佳温度。可以压展成0.04毫米以下厚度的锡箔。这个厚度比普通纸要薄得多。但是锡的延性就差得多了，想将它拉成细丝是很困难的。

锡的化学性质也很稳定。在常温下，同空气几乎不起作用。但当它长期同潮湿空气接触时，其表面便会生成一层致密而稳定的二氧化锡薄膜。这层氧化薄膜对于被它所包裹的金属锡本身，就好象穿了件特制的防护衣似的，可以免遭进一步氧化。而氧化锡的化学性质，比金属锡的化学性质又要稳定得多。金属锡在硫酸、硝酸、盐酸的稀溶液中几乎不溶解。在浓硫酸、浓盐酸中需在加热的条件下，才能溶解。

不过，光凭这些物理、化学性质是不可能解释南极考察队等焊锡及锡制品“失踪”的秘密的，也不可能解释在考古出土文物中锡器不多的理由。科学家们经过深入的研究才知道，尽管锡从外表上看体态丰满，美丽动人。然而，有时却象弱不经风的“小姐”，既怕冷，又怕热。当温度下降到13.2℃以下时，它那洁白明亮的容颜，便会开始黯然失色；它那丰满结实的身体，也会逐渐碎裂成煤灰般松散的粉末。特别是在-33℃或有红盐($\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)的酒精溶液存在时，这种变化的速度便会大

大加快，一件宝贵的锡制品，很快就会变成一堆灰色的粉末。原来古墓出土的文物中很少锡器和南极考察队油桶的焊锡不翼而飞等的秘奥就在这里。

锡 疫

锡在 13.2°C 以下，就会变得容颜“憔悴”甚至变成煤灰般的粉末。也就是说，这时候锡因“病毒”或“细菌”的传染而得了“疫病”。而这种“疫病”还会象“瘟疫”一样传染给其他“健康”的锡器。人们把这种情况叫做“锡疫”。

为什么好端端的白锡遇冷后会得“病”，变成煤灰般的粉末呢？原来，在自然界里，锡有三种结晶形态，即 α （阿尔法）锡， β （贝他）锡和 γ （伽玛）锡三种。 α 锡属等轴晶系， β 锡为正方晶

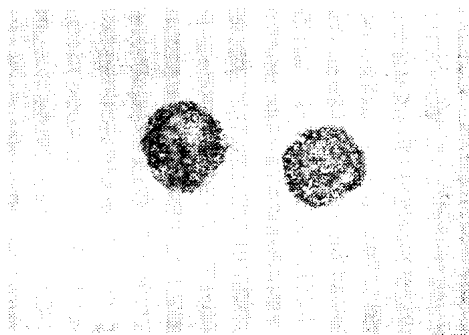


图1 金属锡感染了“锡疫”

系， γ 锡则是斜方晶系。当温度低于 13.2°C 时，正方晶系的白锡转变为等轴晶系的灰锡。结晶形态的这种变化，是锡得“病”的内因；温度的变化以及“病毒”或“细菌”的传染，则是锡得

“病”的外因。不过，得“锡疫”后变成粉末的锡，还是可以挽救的，只要再把这种粉末状的锡收集起来，重新熔炼一次，小心地使其冷却，又会使它起死回生，重新恢复美丽的原貌。然而，尽管锡粉可以回收重新熔炼，但是毁坏了的锡器却不能熔炼后自动恢复原状了。因此，最好的办法还是防患于未然。有些物质有时也象人一样，治病不如防病。人预防疾病要打预防针，预防“锡疫”也可以给锡打“预防针”。如果不是特殊用途的话，在锡中只要加入千分之五的铋，就起着打预防针的作用。那怕零下三、四十度的低温，或者红盐酒精的浸泡，白锡再也不会变成灰锡了。像南极考察队油桶的焊锡不翼而飞之类的事也可以避免了，再珍贵的锡器也不会自动“失踪”了。

当然，并不是说当温度低于 13.2°C 时，白锡马上就转变成灰锡，这种转变是比较缓慢地进行的。当温度在 -30°C 时，转变的速度最快，以 0.00405 毫米/小时的速度，从一个质点向四周扩散。温度在 -50°C 时，转变的速度为 0.00115 毫米/小时。温度在 0°C 时，转变的速度为 0.0009 毫米/小时。从许多的研究和实践得知，如果白锡事先不被灰锡的小晶体所感染，即使在很低的温度情况下，在较短的时间内，白锡也不曾转变成灰锡。当然，此时的白锡即使没有立刻转变成灰锡，也是处于一种暂时假平衡的不稳定状态。因为低于 13.2°C 时，等轴晶系的粉末状的灰锡才是它的稳定状态。

锡不仅怕冷，而且怕热。在 161°C 以上，正方晶系的白锡又转变成斜方晶系。斜方晶系锡的物理性质又发生了新的变化。斜方锡很脆，一敲就碎，展性很差，通常把这种锡叫做“脆锡”。

脆锡可以比较容易地磨成粉末。人们就利用这一特性制造锡粉，进而制造钎焊膏、涂料等。

当温度升到 231.85°C 时，脆锡便熔化成液体锡。液体锡再升温到 2270°C 时，便会象开水一样，沸腾起来。

为什么会响？

在我们的日常生活中，当某些物体受到外力的作用而被折断时，有的是“虽断无声”，有的是“断声清脆”。比如、当你把一根铝线或铜线反复曲折，直至最后断开，始终不发出任何“告饶”的声音；而当你弯曲一根钢锯条或一根玻璃棒时，若是超过了它们的弹性限度，便会随着它们折断而发出一种清脆的断裂声，向人们表明它已断开。

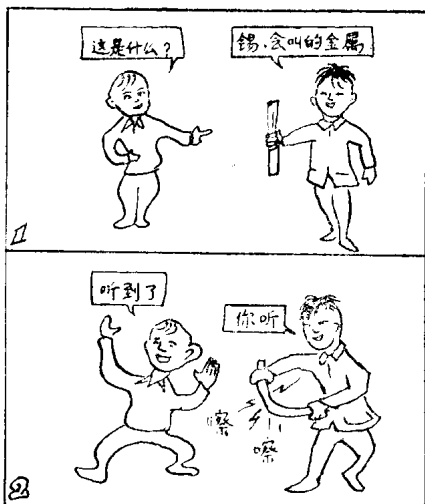


图2 锡鸣

但是，锡却不是这样，有它另外的特性。当你用力弯曲一根金属锡条或者取下一小块锡用牙齿咬的时候，就会发出“嚓！嚓！”的声音。这叫“锡鸣”，或者叫“锡响”。人们也可以利用这一特性来鉴定金属是不是锡。

它为什么产生“嚓！嚓！”的响声呢？上节讲了锡是一种结晶的物质，白锡的晶体属于正方晶系。一块金属锡是由无数个锡晶体所组成。我们在铸成的锡锭或者“马口铁”的表面看见无数密密麻麻的小花纹，这些花纹就是锡的结晶。当弯曲金属锡的时候，锡晶体的界面，即每个锡晶体的互相接触部位，产生滑动，或者两个相临的晶体结合在一起形成双晶，便会产生“嚓！嚓！”的声音。这就是“锡鸣”或“锡响”的秘密。

最多的稳定同位素

打开元素周期表，我们就可以看到，锡是周期表中第IV类主族元素，原子序数50，原子量 $\text{Sn}^{118.69}$ 。锡在自然界中有十种稳定同位素，是稳定同位素最多的元素。

什么叫同位素呢？我们可以打个比喻，元素周期表，就好象一栋大楼，有很多个房间，每个房间住有一户人家，每家都有几个兄弟姊妹。这一栋大楼中的房间，就好象周期表中的格，每个房间的人家，就相当周期表每一格中的元素，每家中的兄弟姊妹就类似同位素。这些兄弟姊妹虽然体重各不相同，但都是同一个姓。周期表中的每一格里的元素，都有好几个同位素，每一格里的同位素的质量各不相同，但化学性质则都是一样的，所以就叫它们为同位素。

同位素又有放射性同位素和稳定同位素之分。具有放射性的同位素叫放射性同位素，不具放射性的同位素叫稳定同位素，也叫非放射性同位素。

氢，在周期表中住第1号房间，原子序数是1，它有三个同位素，即由质量数为1的氕(piè瞥)、质量数为2的氘(dāo刀)和质量数为3的氚(chuān川)所组成。氧的原子序数是8，住在周期表中的第8号房间，它有三个同位素，由质量数分别为 $O^{16.00}$ 、 $O^{17.004638}$ 和 $O^{18.004888}$ 所组成。铁，住第26号房间，它有四个同位素，为 $Fe^{53.9567}$ 、 $Fe^{55.9527}$ 、 $Fe^{56.9535}$ 及 $Fe^{57.9517}$ 。锡，住的是第50号房间，它的稳定同位素最多，有十个稳定同位素，即 $Sn^{111.9407}$ 、 $Sn^{113.9394}$ 、 $Sn^{114.9401}$ 、 $Sn^{115.9385}$ 、 $Sn^{116.9412}$ 、 $Sn^{117.9398}$ 、 $Sn^{118.9412}$ 、 $Sn^{119.9404}$ 、

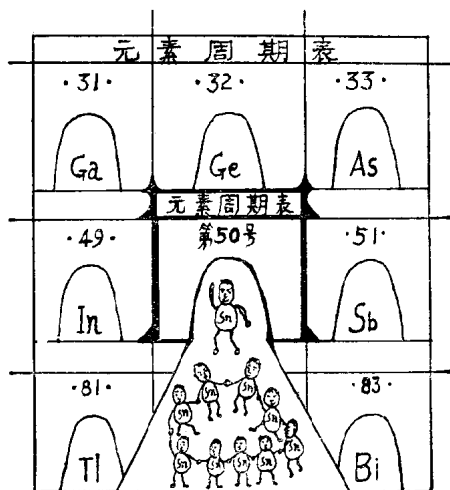


图3 最多的同位素

$\text{Sn}^{121.9425}$ 、 $\text{Sn}^{123.9448}$ 。

为什么锡有这么多的同位素呢？这要由原子核的结构来说明。

原子是由原子核和核外电子组成；原子核又是由质子和中子组成。质子数与中子数之和便是原子核的质量数。核外的电子带负电，核内的质子带正电，所以核内的质子数等于核外的电子数，也就是元素周期表上元素的顺序数，也叫原子序数。如锡在周期表上是第五十号元素，原子序数为50。在锡原子中，有50个质子和50个电子。质子数和电子数是不变的，但中子数

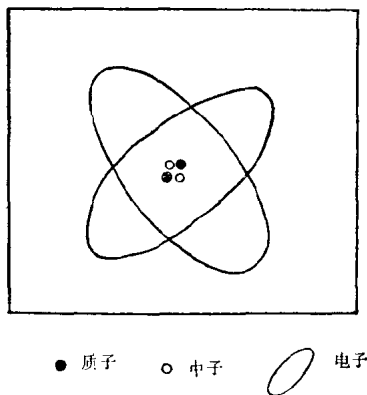


图4 氢原子构造图

则是变化的，构成锡同位素的原子核的中子数有66个，68个，70个等等。前面谈到，原子的质量数是由质子数和中子数构成的，正是由于中子数是变化的，所以就出现质量不同的同种元素，这就是所谓同位素。据核物理学家的研究，当元素的质子数等于8, 20, 28, 50, 82时，元素的稳定同位素最多，在50时，为最高

峰(见图5)。锡的质子数正好是50,所以,锡的稳定同位素最多。

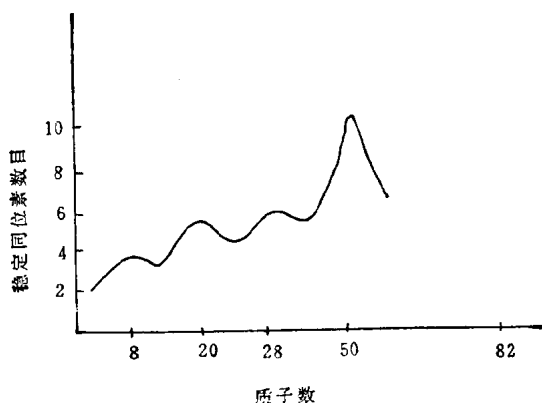


图5 稳定同位素和质子数的关系

此外,在原子反应堆中,用人工的方法,还可以获得 Sn^{113} , Sn^{119} , Sn^{121} 和 Sn^{126} 等放射性同位素, 其中部分的半衰期较短, 具有较大的意义。

浮 在 上 面 的 重 金 属

白锡在 20°C 时比重为7.31, 和铁(7.87)差不多, 属于重金属。但是, 别看它重, 在自然界中, 锡矿则经常产于花岗岩的上部。

这是什么原因呢? 道理是这样的: 原生锡矿是随着花岗岩岩浆从地壳的深部上来的。这种岩浆的主要成分是硅、铝、钙、镁、铁、钾、钠等, 同时还含有大量的水蒸气和多种容易挥发的气体, 如氟、氯、硫等。这些气态的物质, 很容易从岩浆中向上运动及向岩浆以外的周围岩石中扩散。我们从实验中知道,