

有色金屬礦石分析

(第二分冊)

C. IO. 法因別尔格 著

东北工学院化学教研組等 譯

冶金工業出版社

56.85

304

213

有色金屬矿石分析

(第二分册)

C. IO. 法因別尔格 著

东北工学院化学教研组等 译

冶金工业出版社

本書系根据蘇聯國立黑色與有色冶金科學技術書籍出版社出版的法因別爾格著《有色金屬礦石分析》1953年第二版增訂版譯出。

本書可用作有色冶金工業廠礦與研究機關實驗室的實驗指導書，並可用作有色及黑色冶金高等學校與中等專業學校的教學參考書。

本書中譯本共分四冊出版。第二分冊包括下列十種元素的測定方法：錫、砷、銻、鉍、鎳、鈷、鋁、鎢、鐵與硫。

第二分冊的譯者為東北工學院吳錦、甄鳳山與化學教研組二十四位同志；校閱者為洪盈、梁英敦、甄鳳山、李培樞、程力方等同志，由程力方同志負責總校閱。

С. Ю. Файнберг

АНАЛИЗ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металлургиздат (Москва—1953)

有色金屬礦石分析（第二分冊）

東北工學院化學教研組等 譯

1956年1月第一版 1957年3月北京第三次印刷 3,514冊（累計 8,567冊）

850×1165 • $\frac{1}{32}$ • 244,000字 • 印張 $6\frac{14}{32}$ • 定價 (10) 1.10元

冶金工業出版社印刷廠印

新華書店發行

書號 0352

冶金工業出版社出版（地址：北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

目 錄

(第二分冊)

第六章 錫	(10)
I、概 論	(10)
§ 1 錫礦物與錫礦石	(10)
§ 2 錫及其某些化合物的基本性質	(11)
II、分解錫石與測定錫的方法簡述	(13)
§ 1 分解錫石的方法	(14)
§ 2 測定錫的方法	(14)
1. 碘量法測定錫	(14)
2. 用三氯化鐵溶液以容量法測定錫	(15)
3. 重量法測定錫	(16)
4. 電解法測定錫	(16)
5. 比色法測定錫	(16)
III、礦石及其精選產物中錫的測定	(16)
§ 1 含錫量低(0.5%以下)的錫礦石中、銅的多金屬 礦石中以及浮選尾礦中錫的碘量法測定	(16)
1. 預先處理秤樣以除去干擾性成分	(17)
2. 礦石的分解	(20)
3. 四價錫的還原	(23)
§ 2 錫礦石中錫的半微量化學測定	(29)
§ 3 錫精礦中錫的半微量化學測定	(32)
§ 4 用內電解法測定錫精礦中的錫	(35)
§ 5 含鎢的礦石與精礦中錫的測定	(37)
1. 用硫化氫分離錫與鎢	(37)
2. 用氨水分離錫與鎢	(38)
3. 用焦硫酸鉀熔融法分離錫與鎢	(39)
4. 以四溴化錫的狀態蒸餾出錫的方法分離錫與鎢	(40)
§ 6 預先用氫氟酸處理試樣以測定錫熔煉爐渣中的錫	(42)

1467646

§ 7 不用氫氟酸預先處理試樣時， 錫熔煉爐渣中錫的快速測定法	(43)
--	------

第七章 砷

I、概 論

§ 1 砷礦物與砷礦石	(45)
-------------------	------

§ 2 砷及其某些化合物的基本性質	(46)
-------------------------	------

II、析出與測定砷的方法簡述

§ 1 析出（分離）砷的方法	(47)
----------------------	------

1. 用硫化氫析出砷	(47)
------------------	------

2. 用蒸餾法分離砷	(48)
------------------	------

3. 用氨水使少量砷同氫氧化鐵一起析出	(48)
---------------------------	------

§ 2 測定砷的方法	(49)
------------------	------

1. 重量法測定砷	(49)
-----------------	------

2. 容量法測定砷	(49)
-----------------	------

3. 次磷酸鹽法測定砷	(50)
-------------------	------

4. 比色法測定砷（基于使砷成胂而析出）	(50)
----------------------------	------

III、礦石及其精選產物中砷的測定

§ 1 預先蒸餾出砷後的砷的測定	(51)
------------------------	------

§ 2 碘量法測定砷	(55)
------------------	------

§ 3 次磷酸鹽法測定砷	(56)
--------------------	------

§ 4 預先用二氯化錫析出砷後以容量法測定砷	(62)
------------------------------	------

§ 5 用砷化物法比色測定砷	(64)
----------------------	------

第八章 銻

I、概 論

§ 1 銻礦物與銻礦石	(68)
-------------------	------

§ 2 銻及其某些化合物的基本性質	(69)
-------------------------	------

II、析出與測定銻的方法簡述

§ 1 析出銻的方法	(70)
------------------	------

1. 用硫化氫析出銻	(70)
------------------	------

2. 在銅箔上析出銻	(71)
------------------	------

3. 用氨水使銻與氫氧化鐵共同析出	(71)
4. 銻與水化二氧化錳共同析出	(72)
5. 用金屬鐵析出銻	(72)
§ 2 測定銻的方法	(72)
1. 比色法測定銻	(72)
2. 容量法測定銻	(73)
III、礦石及其精選產物中銻的測定	(73)
§ 1 預先析出銻後銻的比色測定 (吡啶-碘化物法)	(73)
§ 2 不預先使銻析出的銻的比色測定	(77)
§ 3 容量高錳酸鹽法或溴酸鹽法測定銻	(81)
1. 預先使鐵及砷分離出去的銻的測定	(81)
2. 預先除去砷後在鐵的存在下測定銻	(85)
第九章 鉍	(88)
I、概 論	(88)
§ 1 鉍礦物與鉍礦石	(88)
§ 2 鉍及其某些化合物的基本性質	(88)
II、析出與測定鉍的方法簡述	(89)
§ 1 析出鉍的方法	(89)
1. 從酸性溶液或酒石酸鹽的鹼性 溶液中以硫化物的狀態析出鉍	(89)
2. 用內電解法析出鉍	(90)
3. 以氧氯化物或氧溴化物的狀態析出鉍	(90)
§ 2 測定鉍的方法	(90)
1. 比色法測定鉍	(90)
2. 重量法測定鉍	(91)
III、礦石及其精選產物中鉍的測定	(91)
§ 1 預先析出鉍後鉍的比色測定	(91)
1. 用硫化氫析出鉍後鉍的比色測定	(91)
2. 用硫化銨使鉍從酒石酸鹽的 鹼性溶液中析出後鉍的比色測定	(95)

3. 用內電解法析出鉍後鉍的比色測定	(96)
§ 2 不預先使鉍析出的鉍的比色測定 (硫脲法)	(98)
第十章 鎳	(101)
I、概 論	(101)
§ 1 鎳礦物與鎳礦石	(101)
§ 2 鎳及其某些化合物的基本性質	(102)
II、析出與測定鎳的方法簡述	(103)
§ 1 析出鎳的方法	(103)
1. 用二甲基乙二醛肟析出鎳	(103)
2. 用各種肟析出鎳	(103)
§ 2 測定鎳的方法	(104)
1. 重量二甲基乙二醛肟法測定鎳	(104)
2. 容量二甲基乙二醛肟法測定鎳	(105)
3. 容量氫量法測定鎳	(105)
4. 光電比色法測定鎳	(105)
III、礦石及其精選產物中鎳的測定	(105)
§ 1 丘加也夫的重量法測定鎳	(105)
§ 2 容量二甲基乙二醛肟法測定鎳	(107)
§ 3 容量氫量法測定鎳	(109)
§ 4 光電比色法測定鎳	(112)
第十一章 鈷	(116)
I、概 論	(116)
§ 1 鈷礦物與鈷礦石	(116)
§ 2 鈷及其某些化合物的基本性質	(117)
II、析出與測定鈷的方法簡述	(118)
§ 1 析出鈷的方法	(118)
1. 用亞硝酸鉀析出鈷	(118)
2. 用 α -亞硝基- β -萘酚析出鈷	(118)
3. 鈷的電解析出 (與測定)	(119)
§ 2 測定鈷的方法	(119)

1. 重量法測定鈷	(119)
2. 電位法測定鈷	(119)
3. 比色法測定鈷	(119)
4. 藉亞硝基-P-鹽測定鈷 (光電比色法)	(120)
III、礦石及其精選產物中鈷的測定	(120)
§ 1 預先將鈷析出後鈷的比色測定	(121)
1. 鈷的析出	(121)
2. 用硫氰化物法作鈷的比色測定	(123)
3. 用 α -亞硝基- β -萘酚法作鈷的比色測定	(125)
4. 用鹽酸法作鈷的比色測定	(126)
§ 2 不預先將鈷析出的鈷的測定	(128)
1. 藉亞硝基-P-鹽作鈷的光電比色測定	(123)
2. 用硫氰化物法作鈷的比色測定	(132)
3. 鈷與錳的聯合電位測定	(137)
4. 鈷與錳的分別電位測定	(140)
第十二章 鋁	(144)
I、概 論	(144)
§ 1 鋁礦物與鋁礦石	(144)
§ 2 鋁及其某些化合物的基本性質	(145)
II、析出與測定鋁的方法簡述	(146)
§ 1 析出鋁的方法	(146)
1. 用硫化氫析出鋁	(146)
2. 以鋁酸鉛的狀態析出鋁	(146)
§ 2 測定鋁的方法	(146)
1. 重量法測定鋁	(146)
2. 比色法測定鋁	(146)
3. 容量氧化法測定鋁	(148)
III、礦石及其精選產物中鋁的測定	(149)
§ 1 測定鋁時試樣的分解	(149)
1. 試樣的酸分解法	(150)

2. 試樣的碱分解法	(150)
§ 2 重量法測定鉬	(151)
§ 3 以硫脲爲還原劑作鉬的比色測定	(151)
§ 4 以二氯化錫爲還原劑作鉬的比色測定	(157)
第十三章 鎢	(160)
I、概 論	(160)
§ 1 鎢礦物與鎢礦石	(160)
§ 2 鎢及其某些化合物的基本性質	(161)
II、析出與測定鎢的方法簡述	(162)
§ 1 析出（與分離）鎢的方法	(162)
1. 以鎢酸的狀態析出鎢	(162)
2. 以鎢酸亞汞的狀態析出鎢	(162)
3. 鎢與第IV分析組金屬的分離	(163)
4. 鎢與錫石的分離	(163)
§ 2 測定鎢的方法	(163)
1. 比色法測定鎢	(163)
2. 容量法測定鎢	(163)
3. 重量法測定鎢	(164)
III、礦石及其精選產物中鎢的測定	(165)
§ 1 以三價鈹爲還原劑作鎢的比色測定	(165)
§ 2 以二氯化錫爲還原劑作鎢的比色測定	(171)
§ 3 用複製法作鎢的比色測定	(172)
§ 4 礦石與浮選尾礦中少量 （萬分之幾至十萬分之幾）鎢的測定	(173)
§ 5 容量法與重量法測定鎢	(174)
第十四章 鐵	(175)
I、測定鐵的方法簡述	(175)
§ 1 基於將二價鐵氧化成三價的測定鐵的方法	(175)
1. 高錳酸鹽法測定鐵	(175)
2. 鉻酸鹽法測定鐵	(176)

3. 藉氯胺 T 溶液測定鐵的方法	(176)
§ 2 基於將三價鐵還原成二價的測定鐵的方法	(177)
1. 鈦量法測定鐵	(177)
2. 藉二氯化錫溶液測定鐵的方法	(177)
3. 藉硝酸亞汞溶液測定鐵的方法	(177)
4. 藉抗壞血酸的還原作用以測定鐵的方法	(178)
5. 藉二價鉻鹽的還原作用以測定鐵的方法	(178)
II、有色金屬礦石及其精選產物中鐵的測定	(179)
§ 1 高錳酸鹽法測定鐵	(179)
§ 2 以二苯胺磺酸鈉為指示劑的鉻酸鹽法測定鐵	(184)
§ 3 以矽鉬酸與二苯胺 2-羧酸 為指示劑的鉻酸鹽法測定鐵	(186)
§ 4 鈦量法測定鐵	(188)
第十五章 硫	(191)
I、概 論	(191)
§ 1 硫的礦物	(191)
§ 2 硫及其某些化合物的基本性質	(191)
II、硫的測定方法簡述	(192)
§ 1 用鹼分解試樣的測定硫的總含量的方法	(192)
§ 2 用酸分解試樣的測定硫的方法	(193)
§ 3 燃燒試樣的測定硫的方法	(193)
§ 4 將試樣與草酸和金屬鈣 一起燒結的測定硫的方法	(193)
III、有色金屬礦石及其精選產物中硫的測定	(194)
§ 1 用試樣與過氧化鈉熔融法測定硫的總含量	(194)
§ 2 用試樣與氧化鋅-碳酸鈉 混合物燒結法測定硫的總含量	(197)
§ 3 用酸分解試樣法測定硫	(198)
§ 4 硫的快速測定法（燃燒試樣法）	(200)

第六章

錫

門捷列夫元素週期系第四族元素

原子量 118.70；原子序 50

I. 概 論

§ 1. 錫礦物與錫礦石 [參考文獻 17, 75, 86]

已發現的含錫礦物有二十餘種。按照化學成分可將其分爲：氧化物(錫石)、硫化物(硫化錫礦 Кольбекит)，硫代錫酸鹽(黝錫礦)、砷酸鹽(砷酸錫礦 Арандизит)、硼酸鹽(硼酸鈣錫礦 Норденшилдит)和鉍酸鹽(鉍鐵礦)。

錫石具有工業的價值，而黝錫礦則只有某些價值。

錫石 SnO_2 。實際上，錫石的含錫量約在 70—78% 範圍內。錫石還常常含有各種不同的夾雜物，如鐵、鉍、鉍、錳及其他金屬。它們使錫石呈黑褐色，有時甚至呈黑色。錫石的比重是 6.8—7.0。各種呈黑色的錫石含有較多的鐵，並能被電磁鐵所吸引。

從分析的觀點來看，值得注意的是錫石不能被酸(甚至王水)分解。錫石加硫酸長時間蒸發(在析出三氧化硫的溫度下)或用氫氟酸與硫酸的混合液處理時，則有一部分能溶解。

黝錫礦，錫黃鐵礦 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ 。在含錫礦石中，黝錫礦比錫石更爲罕見。

大部份的黝錫礦都 存在於含錫的閃鋅-方鉛礦和閃鋅-磁黃鐵礦中。在理論上，黝錫礦含有 27.5% 錫；29.5% 銅；13.1% 鐵；29.9% 硫。它還常常含有鉍、鎢、鉛、銀的夾雜物。

與錫石不同，黝錫礦可被硝酸和王水分解。

錫礦石的分類是非常複雜的。不同層系礦床的礦石，其所含之礦物的成分是不相同的，如表 6 所示 [參考文獻 75]：

由礦床的層系與類型所決定的錫礦石的礦物學組成

礦床的層系	礦床的類型	標準的礦物學組成
1. 偉晶花崗岩層系	(1) 鉀微斜長—石英型	石英，鈉長石，鉀微斜長石，白雲母，錫石。
	(2) 鉀微斜長—錳輝—石英型	石英，鈉長石，錳輝石，鉀微斜長石，鱗雲母，錫石。
2. 石英—錫石層系	(1) 石英雲母結晶岩石型 (Грейзеновый тип)	石英，黃晶，白雲母，螢石，鱗雲母，鐵葉母石，錫石，有時還有錳鉍鐵礦
	(2) 黃晶—石英型	石英，黃晶，白雲母，螢石，錫石
	(3) 野晶—石英型	石英，正長石，鈉長石，錫石。
	(4) 石英型	石英，電氣石，磷黃鐵礦，錫石，往往還有錳鉍鐵礦
3. 硫化物—錫石層系	(1) 矽酸鹽接觸脈石型 (Скарновый тип)	石榴石，輝石，方解石，石英，綠泥石，磷黃鐵礦，黝鐵礦，錫石，往往還有過酸鈣礦
	(2) 電氣石—硫化物型	電氣石，石英，綠泥石，磷黃鐵礦，黝鐵礦，磁黃鐵礦，錫石
	(3) 綠泥石—硫化物型	綠泥石，石英，方解石，磷黃鐵礦，黝鐵礦，黃銅礦，閃鋅礦，輝黃鐵礦，黝錫礦，錫石
	(4) 方鉛—閃鋅礦型	方鉛礦，閃鋅礦，纖維鉛礦，黃鐵礦，錫石，硫代錫酸鹽

§ 2. 錫及其某些化合物的基本性質 [參考文獻 67]

錫是銀白色的金屬，即使在潮濕的空氣中，它也不能被氧化和失去光澤。

錫有三種同素異形體，其比重各為 5.70、6.55 和 7.28；熔點為 232°C。

錫是易鍛的金屬，可軋壓成很薄的金屬片；在接近熔點的溫度時，錫就變脆，並且可被磨成細粉末。

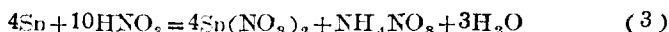
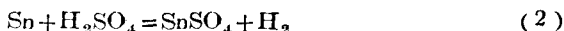
錫用於製造各種合金，如青銅（錫和銅），鋅條（錫和鉛），印刷合金（錫、銻和鉛），同時還鍍在製罐頭的薄鐵片上及調製食品的鍋上，這是因為錫鹽沒有毒的緣故。

在化合物中錫是二價和四價的元素。所有測定錫的容量方法，都是基於錫在還原劑或氧化劑的作用下能改變其原子價的特性；例如，錫的碘量法測定就是建

立在用碘將二價錫氧化成四價錫的基礎上的。

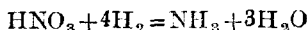
根據在電位序中的位置，錫能將氫離子還原成單質；因此，鹽酸、稀硫酸和稀硝酸能因含大量氫離子而將錫溶解，並生成相對應的鹽。

反應按下式進行：



由方程式 (3) 可以看出，當錫溶解於稀硝酸時，並不放出氫，而是將硝酸還原了。

硝酸的還原反應按下式進行：



或



不解離的濃硫酸和濃硝酸的作用則不是這樣。

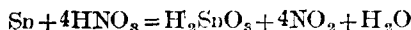
濃硫酸將錫氧化成四價^①。

反應按下式進行：



濃硝酸將錫氧化成爲 β -偏錫酸。

反應按下式進行（省去中間過程）：



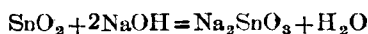
β -偏錫酸 H_2SnO_3 不同於 α -偏錫酸（例如，苛性鈉作用於錫的氯化物時所生成的）之點在於它不溶於稀酸中，而後者則易溶於稀酸和稀碱中。

如所週知，用濃硝酸分解含錫的合金時常常得到灰色絮狀的 β -偏錫酸沉澱。

氧化錫 SnO 。

二氧化錫 SnO_2 。此二化合物是兩性的氧化物，與酸及鹼都能生成相應的鹽。反應按下式進行：

- ① 當含錫的溶液與硫酸共同蒸發至析出三氧化硫時，錫與鋇不同，鋇變成四價而錫在這時候却變成三價。



將天然產的二氧化錫（錫石）和過氧化鈉放在一起熔融，便得到錫酸鈉 Na_2SnO_3 。

從分析的觀點來看，錫的可溶性硫代酸鹽的形成也是很重要的。

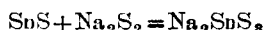
二硫化錫 SnS_2 溶於硫化鈉或硫化鉍的溶液中，生成相應的硫代酸鹽——硫代錫酸鹽。

反應按下式進行：



將硫化錫 SnS 溶解在多硫化物的溶液中，也可得到硫代錫酸鈉 Na_2SnS_3 。

反應按下式進行：



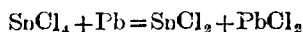
二硫化錫 SnS_2 溶解於苛性碱溶液中，生成硫代錫酸鹽和錫酸鹽。

二氯化錫 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 常常用作還原劑。

在分析的實際工作中，金屬對二氯化錫 SnCl_2 和四氯化錫 SnCl_4 的作用是很重要的。

鉛、銻、鎳和鐵能把四氯化錫 SnCl_4 還原成二價。

還原反應按下式進行：

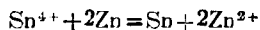


或

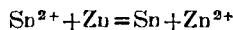


四氯化錫 SnCl_4 與二氯化錫 SnCl_2 都能被鋅和鋁還原成金屬狀態。

還原反應按下式進行：



或



在增高氫離子濃度時，析出的錫重又溶解。

II. 分解錫石與測定錫的方法簡述

與其他有色金屬不同，絕大部分的錫含於為酸所不能分解的礦物（錫石）中。

分解錫石是分析化學中最複雜的問題之一，並且它在錫礦石和含錫的精礦的

分析中佔有特殊的地位。

§ 1. 分解錫石的方法

在過去所提出的許多分解錫石的方法中，實際上只有用各種熔劑的鹼性熔融法得到了推廣。

在蘇聯的實驗室中，為進行大批分析而分解錫石時，只採用鹼性熔融法，此法可用三種熔劑依三個方案進行。

1. 與過氧化鈉熔融——是操作最方便的方案，此方案可直接用於氧化礦石及硫化礦石。

2. 與苛性鈉和無水硼砂的熔塊熔融。此法與過氧化鈉熔融法同樣方便；不過製備熔劑比較複雜。

3. 與加入金屬鈉的苛性鈉熔融〔參考文獻 174〕。在獲得某些經驗後及從苛性鈉中完全除去水時，熔融進行得十分順利和迅速。

後兩種方案，可直接用於氧化礦石。在分析硫化礦石時必須預先將其灼燒。否則，熔化時生成硫化鈉並在隨後酸化時會生成妨礙繼續工作的硫化氫。

由上面所列舉的熔劑可以看出，錫石能够在氧化性熔融時（與過氧化鈉熔融）分解，也能在還原性熔融時（附加金屬鈉）分解。

在文獻中也指出過其他一些還原性熔劑，例如，苛性鈉加木炭、鋅粉與苛性鈉的混合物。

依照吉列布蘭德和林傑利的意見〔參考文獻 27，第 264 頁〕，在鐵坩堝中進行熔融是不需要另加還原劑的，因為坩堝的材料——鐵——就作為還原劑了。

作者本人用自備的鐵坩堝所進行的實驗還沒有證實這個意見。

除了碱分解錫石以外，還有用在氫或照明氣的氣流中灼燒來還原它的分解法〔參考文獻 175〕。此法不僅比鹼性熔融法沒有任何優越之處，且遠不及它。分析的時間顯著地增加，却沒有獲得更準確的結果。相反地，在熔融時常常可以確定試樣是否已完全分解，而用氫還原時，則很難確定錫石是否已完全被還原。

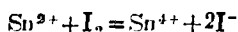
根據盧利耶和特羅依茨卡婭的多次實驗〔參考文獻 176〕，為了使錫石完全還原必須在氫氣流中把試樣處理兩次。

§ 2. 測定錫的方法

1. 碘量法測定錫

廣泛地流行的（幾乎是通用的）測定錫的碘量法應用於分析各種天然的和人工的產品。此法是基於用碘將二價錫氧化為四價錫的反應。

氧化反應按下式進行：



以澱粉溶液作指示劑。

✓ 少量的砷和銅（約 20—30 毫克）以可溶性鹽的狀態存在時，對測定錫的碘量法並無妨礙。

在用碘溶液滴定錫時的酸度下（按體積計，大約含 10—12% 的鹽酸），三價的砷不與碘發生反應，而五價的砷也不能從碘化鉀中使碘析出。只有當採用次磷酸鈉（鈣）來還原錫至二價時，砷才留於溶液中，在溶液的酸度低時次磷酸鈉（鈣）不能析出單質狀態的砷。用鋁還原四價錫時，砷則以分散狀態的元素而析出；同時，假若在稱樣中砷量超過 10 毫克，則所得到的錫的測定結果偏低。測定結果的降低大概是由於砷的沉澱將錫吸附的緣故。

正如我們的實驗所證明的那樣，即使銅的含量達到 20 毫克，也不影響在含錫高達百分之幾的產品中錫的碘量法測定。用鋁還原錫時所分離出來的銅渣，在煮沸時能溶於稀鹽酸中（總體積約為 120 毫升的錫溶液中含有比重為 1.19 的鹽酸 25—30 毫升）；這時銅以一價的形式存在於溶液中。如銅量超過 20 毫克，於加入碘化鉀時銅成碘化亞銅 Cu_2I_2 而析出。

以金屬還原錫時，鎢生成藍色可溶性化合物，該化合物與碘不起反應。若鎢的含量很高（在所取稱樣中達 10—15 毫克以上），則溶液的藍色如此之深，以致不能準確地用碘溶液來滴定錫。

鈦的存在，即使其量已經達到 0.3 克，對錫的碘量法測定也無妨礙〔參考文獻 176、179〕。鉻、釩、鉬和鈮的存在則有妨礙。可以用硫化氫將錫與這些金屬分離，但較好的辦法是使它們成溴化物除去（參看本章第 40 頁）。鉬的存在也妨礙測定，可用氨水使錫與氫氧化鐵一同與鉬分離，分離錫和鎢是比較複雜的（參看本章第 39 頁）。

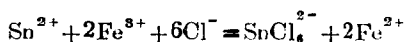
當用碱熔法分解錫石時，砷酸的存在，只有當其含量很高時——即在所取的稱樣中超過一克時——才有妨礙。在此種情況下，當酸化溶液時，砷酸沉澱降落。它有很大的吸附能力，故能使錫的測定結果降低。

當螢石含量高時，必須把稱樣置於鉍製或鉛製蒸發皿中加硫酸處理以除去氟（參看本章第 19 頁）。有氟存在時，測定錫的結果便會降低，這可能是由於生成一種不能被鋁所完全破壞的絡合物 H_2SnF_6 〔參考文獻 176、179〕的緣故。

2. 用三氯化鐵溶液以容量法測定錫

此種測定錫的容量方法是建立在用三價鐵氧化二價錫的基礎上的。

反應按下式進行：



用鞣脂溶液做指示劑，少許過量的三氯化鐵即可使此溶液呈深藍色。

3. 重量法測定錫

在以重量法測定錫時，分解錫石的方法與用碘量法時相同。從得到的鹽酸溶液中用硫化氫析出錫。為除淨雜質，用硫化銨或硫化鈉溶液處理硫化錫沉澱。將溶液酸化以後，用硫化氫重新將錫從硫代酸鹽溶液中沉澱出來。灼燒沉澱並以二氧化錫的形態稱量之。

許多雜質，雖然它們少量地存在時並不妨礙碘量法測定，却完全改變了重量法測定的結果。因此重量法不能獲得準確的測定結果，特別是當錫的含量較少時。這一方面是因為很難得到十分純的沒有外界雜質的硫化錫沉澱，因此常常使測定結果偏高；而另一方面是因為沉澱的徹底淨化和再沉澱引起錫的損失。

4. 電解法測定錫

錫的電解測定法是有某些困難的。

在電分析的指導書中沒有使用此法去分析錫礦石和錫精礦的說明。更值得注意的是由契爾尼霍夫和羅希娜〔參考文獻 180〕所製定的在錫精礦中用內電解法測定錫的方法。它可以以重量測定結尾而作為對照法使用。內電解法與其他測定錫的重量法相比，困難較少，且完成得亦較快。為了這個測定，使用一種陽極板為膠棉層所保護的簡單儀器（參看第一篇）。

5. 比色法測定錫

礦石中錫的比色測定法還沒有得到廣泛的應用。在文獻中關於這個問題只有一篇極詳細的論文，其作者為那札連柯、斯瓦爾赤布魯特和索依費爾曼〔參考文獻 260〕。

III. 礦石及其精選產物中錫的測定

§ 1. 含錫量低（0.5%以下）的錫礦石中、銅的多金屬

礦石中以及浮選尾礦中錫的碘量法測定

按照常量分析方案礦石中錫的碘量測定法是依下列順序完成的：