

中国科学院
应用化学研究所集刊

第九集

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第 九 集

編輯者 中 国 科 学 院
应用化学研究所集刊編审委员会

出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1963 年 10 月第 一 版 书号：2873 字数：118,000
1963 年 10 月第一次印刷 开本：787×1092 1/16
(京) 0001—2,600 印张：5 插頁：2

統一书号：13031·1861

定 价： 0.85 元

本社书号：2873·13-3

54.7
144
j:2

中国科学院应用化学研究所集刊

第九集

目 录

二氧化鈦的氯化.....	任玉芳、傅俊毅、陈天朗 (1)
磷的提純.....	江漸佳、呂犹龙 (7)
In-InP 及 In-Sb 体系的組成-硬度及組成-密度的研究	呂犹龙、王蘊慧、潘旭初 (11)
离子交換法分离碱金属 I. 在国产阳 1 号树脂上分离鈉和鉀.....	李有謨、袁秀順、鍾广赤 (17)
矿石中銻与鉍的定量分离和測定.....	王中紀、彭春霖、袁淑貞 (22)
离子交換法定量分离銻、鉍、鈦.....	王中紀、焦玉清、姜克斌 (27)
混合希土元素氧化物的螢光 X 射綫譜常量分析.....	卢云錦、沈联芳、余仲元、史恩栋 (32)
悬汞电极某些性能的极譜研究.....	汪尔康 (39)
正丁醇的电化学氟化.....	胡振亚、彭新生、周清廉 (44)
电解引发聚合 I. 丙烯酸甲酯的阳极引发聚合.....	吳錦远、胡振亚 (49)
Schiff 碱型螯合高分子及其热稳定性	曹孟駿、沙人玉、于 旻、黃葆同 (53)
某些含氧或含氮化合物对丁二烯定向聚合的影响.....	謝洪泉、李平生、秦建国、孟繁影 (59)
聚四氟乙烯热裂产物的制备型色譜分离.....	謝筱帆、宋秀峯、金桂萍 (65)
超強度全皮粘胶纖維形成条件的探討.....	陈东霖、李之工、許淑貞、胡桂賢 (71)

研 究 簡 报

鎘的孔雀綠萃取比色測定.....	許生杰 (77)
------------------	------------



高低温自动控制温度-形变仪	江家奇、余賦生 (80)
---------------------	----------------

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. IX

CONTENTS

Chlorination of Titanium Dioxide	
.....Jen Yü-fang, Fu Chün-i & Chen Tien-lang (1)	
Purification of Phosphorus.....	Chiang Chien-chia & Lü Yu-lung (7)
Studies on the Composition-Hardness and Composition-Density Diagrams of In-InP and In-Sb Systems	
.....Lü Yu-lung, Wang Yun-hwei & Pan Hsü-chu (11)	
Ion-exchange Separation of Alkali Metals. I. The Separation of Sodium and Potassium on Cationite-1	
.....Li Yiu-mo, Yuan Siu-shen & Chung Kwang-chih (17)	
Quantitative Separation and Determination of Niobium and Tantalum in Minerals	Wang Jong-jii, Pung Chun-lin & Yuan Co-zhen (22)
Quantitative Ion-exchange Separation of Niobium, Tantalum, and Titanium.....	
.....Wang Jong-jii, Chiao Yü-ching & Chiang Ki-bin (27)	
Analysis of Rare Earth Oxides by Fluorescent X-Ray Spectrographic Method ...	
.....Lu Yun-chin, Shen Lien-fang, Yü Zhung-yuan & Shih En-dung (32)	
Polarographic Characteristics on Hanging Mercury Drop Electrode.....	
.....Wang Er-kang (39)	
The Electrochemical Fluorination of <i>n</i> -Butanol.....	
.....Hu Cheng-ya, Pung Hsin-sen & Chow Chin-lian (44)	
Polymerization by Electrochemical Initiation. I. The Anodic Polymerization of Methyl Acrylate	Wu Chin-yuan & Hu Cheng-ya (49)
Chelate Polymers from bis-Schiff Bases and Their Thermal Stability.....	
.....Tsao Mung-chün, Sha Yen-yu, Yü Min & Pao-tung Huang (53)	
The Effects of Some Oxygen- or Nitrogen-containing Compounds on the Stereospecific Polymerization of Butadiene	
.....Shieh Hong-chuan, Li Ping-sheng, Chin Chien-kuo & Meng Fan-ying (59)	
Separation of Pyrolytic Products of Polytetrafluoroethylene by Preparative Gas-chromatography.....	Shieh Hsiao-fan, Sung Siu-feng & Chin Kwei-ping (65)
Investigation on the Formation Process of High-strength All-skin Viscose Fibres	Chen Tung-lin, Li Chih-kung, Hsü Shu-cheng & Hu Kuei-hsien (71)

NOTES

Extraction-photometric Determination of Gallium with Malachite Green.....	
.....Hsu Sheng-chieh (77)	

EXPERIMENTAL TECHNIQUES

A High- and Low-temperature Automatically Controlled Thermo-mechanical Apparatus.....	Chiang Chia-chi & Yu Fu-sen (80)
---	------------------------------------

二氧化钛的氯化

任玉芳 傅俊毅 陈天朗

四氯化钛是制备金属钛的重要原料。它的制备一般有两个途径，即以金红石或二氧化钛为原料，在碳存在下进行氯化；或以高钛炉渣为原料，在碳存在下进行氯化。在这方面前人已作了不少工作^[1-5]。但在已有的文献中，二氧化钛氯化的数据很不一致。如1935年Памфилов的二氧化钛氯化报告中报导：有碳存在下，当氯化温度为550℃时，二氧化钛的氯化率仅为20.9%；在添加0.1%的二氧化锰后，520℃时，氯化率即可增至60%^[1]。而在1937年他的另一篇报告中报导：有碳存在时，在520℃不加二氧化锰，氯化率就可达83.69%，当添加0.2%的二氧化锰后，同一温度氯化率可达94.68%^[2]。在他的两篇报告中，并未指出差异的原因。此外为了降低氯化温度，以减少氯气对设备的侵蚀，前人也作了添加MnO₂、CeO₂等的研究^[3]。但对氯化试料的团块大小、氯气流速、流量与氯化的关系尚缺乏研究。

本文以锐钛矿型(anatase)的二氧化钛，在碳存在下进行氯化，对上述因素均作了详细的条件试验。从本工作可知，锐钛矿型的二氧化钛在碳存在下，400℃时，氯化率即达80%左右，500℃时，氯化率达96%。在我们工作的同时，佐伯雄造^[6]用热天平减重法研究了金红石和锐钛矿型的二氧化钛的氯化，在碳存在下，锐钛矿型的二氧化钛在380℃即开始氯化，540—650℃时反应剧烈；金红石在800℃时反应仍不剧烈。所以过去文献中二氧化钛氯化温度不一致，可能是由于原料的晶型不同。

又从本文可知，以锐钛矿型的二氧化钛作原料，有碳存在时，不加任何催化剂，氯化温度即可低至400—500℃，设备的防腐问题就易于解决。且在此条件下，氯气流速在3—12升/小时范围内，二氧化钛氯化反应的速度与氯气的流速成正比，故可采用高流速，提高设备利用率。

实验部分

(一) 原料

1. 二氧化钛：E. Merck 出品，纯度 > 99.8%。
2. 炭黑：固定碳 93.81%，挥发分 5.56%，灰分 0.63%（干基）。
3. 氯气：锦州化工厂出品，水分 0.046%（重量比）；含氧 99.85%（体积比）。
4. 氮气：大连化工厂出品。

(二) 分析方法

1. 碳的分析：采用燃烧重量法^[7]。
2. 钛的分析：烧去碳后，留于瓷舟的即为二氧化钛，称重即得二氧化钛量。此法经容

量法^[8,9]校正,偏差 ± 0.25 毫克(测残渣中的二氧化钛含量,尚须扣除碳的灰分)。

3. 四氯化钛的分析: 溶于 10% 的盐酸,以容量法^[8,9]分析钛。

(三) 氯化装置(见图 1)

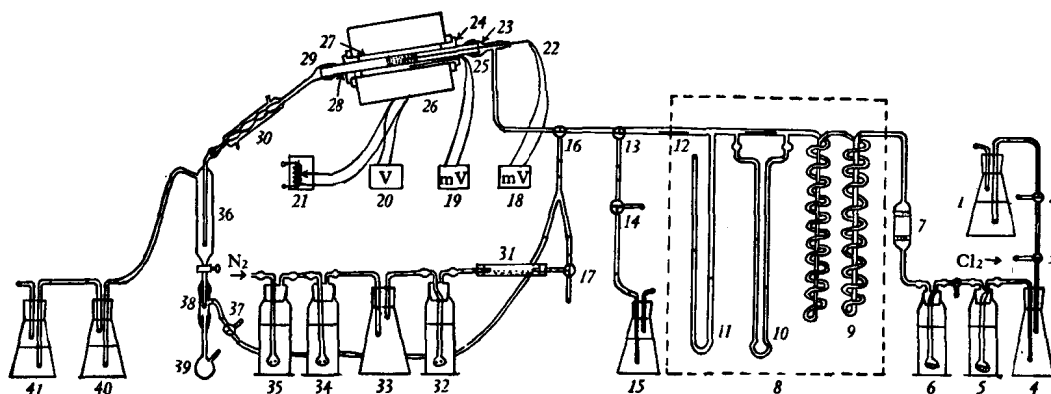


图 1 氯化装置图

1, 15, 41——锥形瓶, 内装 20% NaOH 溶液, 吸 Cl_2 ; 2, 3, 13, 14, 16, 17, 37——三通活塞; 4, 33——安全瓶; 5, 6——洗气瓶, 下为玻璃砂滤板, 内装浓 H_2SO_4 , 吸水; 7——玻璃砂滤气管; 8——恒温箱; 9——蛇形管; 10——毛细管流速计, 装比重为 1.84 的浓 H_2SO_4 ; 11——压差计, 内装比重为 1.84 的浓 H_2SO_4 ; 12——温度计; 18, 19——毫伏计; 20——电压表; 21——调压变压器; 22, 25——铂铑热电偶; 23, 29——玻璃盖; 24——石墨盖; 26——硅碳棒炉; 27, 28——石英管; 30——冷凝器; 31—— P_2O_5 管, 吸水; 32——洗气瓶, 浓 H_2SO_4 ; 34, 35——洗气瓶, 焦性没食子酸溶液; 36——收集器; 38——衔接玻璃管; 39——玻璃小球(收集 TiCl_4); 40——锥形瓶, 内盛 20% HCl 溶液, 收集逸出之 TiCl_4 。

(四) 操作

1. 炉料制备: 称取一定量的二氧化钛与炭黑, 加入 5% (以 TiO_2 为基准计算) 的糊精作粘结剂, 均匀混合, 加水调匀后, 在手摇成型机中压制成圆柱形的条, 105°C 烘干后, 切成一定大小的团块, 把它放在大瓷皿中, 在炭黑保护下, 在马弗炉中 800°C 焙烘 3 小时; 慢慢冷到室温取出, 为使实验条件一致, 在称炉料分析试样的同时, 即把每次实验所需的炉料都一份份称好, 保存在小瓶中。

2. 氯化操作: 称取一定量的炉料, 放于内径为 1.9 厘米的透明石英管内, 炉料二端有多孔石墨板挡住, 炉料柱长 6.5 厘米, 其中心插一铂铑热电偶, 石英管二端套上玻璃套, 再以橡皮管套在玻璃套与石英管外, 以保持气密。把此石英管装入硅碳棒炉中。石英管出口离炉料 5 厘米处放入松松的一团玻璃棉, 以滤去夹杂在四氯化钛蒸气中的炭黑微粒。然后把此石英管与流速计系统相连(玻璃焊接)。

通入干燥氮气, 同时升高炉温, 以赶去系统及炉料中的水分, 然后将石英管出口处与收集部分以玻璃焊接。装置见图 1。

当炉温升至所需氯化温度时, 停止通氮, 通入一定流速、流量的干燥氯气, 氯化完后, 再通入氮气, 赶去装置中之残余氯气及四氯化钛, 以及溶于四氯化钛的氯气。同时使炉子降温。炉温冷至将近室温时, 把氯化残渣取出, 分析碳和二氧化钛, 以计算二氧化钛的氯化率、碳利用率和氯利用率。

当收集四氯化鈦的玻璃小瓶(图 1, 39)装好四氯化鈦后,即用噴灯把小球密封。所得四氯化鈦透明无色,有时稍带微黄,純度大于 99.5%。

氯化的平行試驗最大誤差为 $\pm 3\%$ 。

实验結果与討論

(一) 氯化炉料的 X 射綫分析

从X射綫分析結果得知, E. Merck 的 TiO_2 为銳鈦矿型。此 TiO_2 与 C 混合, 在碳保护下, 經 800°C 焙烘 3 小时, 慢慢冷却, 經X射綫分析仍为銳鈦矿型, 晶型不变。所以本工作是对銳鈦矿型的 TiO_2 的氯化研究。

(二) 团块大小对氯化的影响

一般固相与气相的反应和参与物的顆粒大小、团块大小、孔隙率等有关。今所用的二氧化鈦及炭黑粒度均很細, 而产物四氯化鈦、二氧化碳、一氧化碳均是揮发性的, 故在氯化过程中孔隙率是变化的。因此本工作只进行了团块大小对氯化的影响。

从表 1 数据可知, 团块直径由 2—5 毫米, 长 3—5 毫米的改变对氯化沒有影响。后面各条件的团块直径均为 2 毫米, 团块长均为 3—4 毫米。

表 1 团块大小对氯化的影响

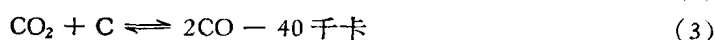
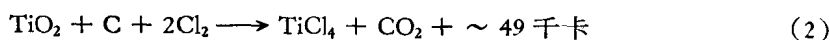
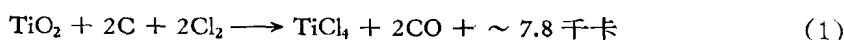
团 块		氯化温度 $^\circ\text{C}$	氯流速* 升/小时	炉 料 $\frac{\text{C}}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)	$\frac{\text{Cl}_2}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)	TiO_2 氯化率 %	氯利用率 %
直径, 毫米	长, 毫米						
2	3—4	510	3.30	1.86	2.14	96.1	89.2
5	3—5	500	3.20	1.75	2.11	95.1	91.1

* 氯气体积以 1 大气压, 25°C 計算。

(三) 温度对氯化的影响

文献上記載的二氧化鈦氯化温度很不一致, 有的认为 是 500°C 最合适, 有认为 是 800°C 的, 原料的晶型也未指明。今以銳鈦矿型的 TiO_2 进行氯化, 从表 2 的数据可知, 有碳存在下, 300°C 时已开始氯化, 405°C 已有 78.4% 的 TiO_2 氯化, 而在 500°C 已有 94% 氯化。所以前人所測得的氯化温度不一致, 可能由于使用不同晶型的 TiO_2 之故。而佐伯雄造^[6] 的数据与我們的結果符合。

二氧化鈦在碳存在下与氯反应大致以下列两种方式进行:



若氯化反应主要以式 (1) 进行, 則反应的 C/TiO_2 的克分子比将为 2, 而反应过程发热較少。若氯化反应主要以式 (2) 进行, 則反应的 C/TiO_2 克分子比值为 1, 而反应过程发热較多。从表 2 的反应的 C/TiO_2 克分子比值可見, 在 400°C , 500°C 时比值为 1.14—

表2 氯化温度对氯化的影响

氯化温度 ℃	氯气流速 升/小时	通氯时间 小时	炉料		$\frac{\text{Cl}_2}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)	TiO ₂ 氯化率 %	氯利用率 %	反应的 $\frac{\text{C}}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)	炉料中心温度与炉温的最大温差, °C
			重, 克	$\frac{\text{C}}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)					
302	3.34	2.0	13.00	2.00	2.22	1.31	1.18	—	12
310	3.30	2.0	13.00	1.86	2.16	1.50	1.41	—	7
370	3.34	2.0	13.00	2.00	2.22	21.0	18.9	—	15
405	3.20	2.0	13.00	2.00	2.10	78.4	74.4	—	—
420	3.34	2.0	13.00	2.00	2.22	84.5	77.2	1.15	55
500	3.05	2.0	13.00	2.00	2.00	94.3	93.4	—	—
510	3.30	2.0	13.00	1.86	2.16	96.1	89.2	1.14	57
610	3.30	2.0	13.00	1.86	2.17	92.8	85.7	1.22	27
710	3.30	2.0	13.00	1.86	2.16	92.3	85.6	1.41	25
810	3.30	2.0	13.00	1.86	2.16	92.5	86.3	1.72	16

1.15, 随着炉温升高, 比值逐渐增大。又从表2最后一项, 炉料中心温度与炉温的最大温差可见, 400—500℃时最大温差达55—57℃, 此时反应发热达最大值, 氯化温度(即炉温)升高时, 二氧化钛的氯化率未显著减少, 但反应热所导致的最大温差却显著下降到16—27℃。这二点都说明了在400—500℃时氯化反应中碳主要生成二氧化碳, 随着氯化温度升高, 生成一氧化碳的反应逐渐增多。

(四) 炉料组成对氯化的影响

不同 C/TiO_2 (克分子比) 的炉料在 508℃ 下进行氯化, 氯气流速为 3.34 升/小时, 通氯 2 小时, 团块直径为 2 毫米, 长 3—4 毫米。炉料中的 TiO_2 重量相同, 但 C/TiO_2 克分子比值改变, 所以每次炉料的总重量是不同的, 在石英管中的炉料柱长也是改变的。

表3 炉料组成对氯化的影响

炉料		TiO ₂ 氯化率 %	氯利用率 %
TiO ₂ 重, 克	$\frac{\text{C}}{\text{TiO}_2}$ (克分子比)		
9.71	0.90	78.1	69.0
9.88	1.40	92.0	82.7
10.04	1.86	96.1	89.2
9.95	2.64	96.8	87.7

从表3数据可知, 虽然 500℃ 时反应主要以式(2)进行, 但还是必须按理论量多加 40% 到 80% 的碳, 氯化率才能达到 92% 以上。加碳太少, 氯化率太低, 碳量过多也是不必要的。

(五) 氯气流速和流量对氯化的影响

从表4及图2可知, 在碳存在下, 锐钛矿型的二氧化钛的氯化反应非常快, TiO_2 氯化率与氯气流量近乎直线关系。而从图3可知, 在 500℃, 氯气流速在 3—12 升/小时范围内,

表 4 氯气流速和流量对氯化的影响

氯化温度 ℃	氯气流速 升/小时	通氯时间 分	氯气加入总量 升	加入总氯量 理论氯量, %	TiO ₂ 氯化率 %	氯化反应速度 (每 10 分钟氯化 TiO ₂) %
510	3.34	30	1.67	27.7	26.0	8.7
510	3.34	60	3.34	55.5	53.0	8.8
510	3.34	90	5.01	83.0	76.5	8.5
510	3.30	120	6.68	110	96.1	8.1
500	3.06	120	6.12	100	94.3	7.9
500	5.96	60	5.96	100	89.8	15.0
500	9.10	40	6.06	100	94.2	23.6
500	12.2	30	6.10	100	92.6	30.9

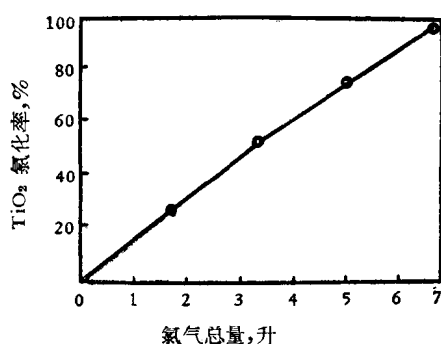


图 2 氯气流量与氯化率的关系

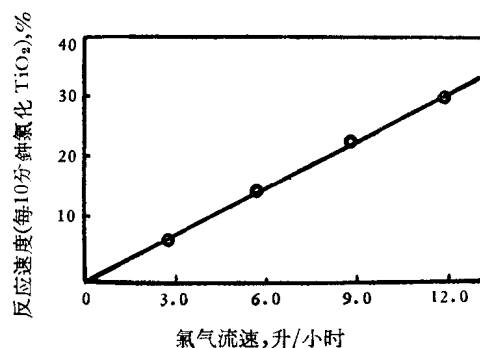


图 3 氯化反应速度与氯气流速的关系

氯化反应速度与氯气流速成正比。故可采用高流速，如 12 升/小时的流速，则 30 分钟氯化即可完成，二氧化鈦氯化率为 92.6%，氯利用率为 91%。比 Памфилов^[1] 所用的二氧化鈦加了 0.1% MnO₂ 后在 400℃通氯 7 小时（氯气流速 3 升/小时），二氧化鈦氯化率才达 91.8%，氯利用率仅 73.3%要好得多。

摘 要

1. 在碳存在下，銳鈦矿型的二氧化鈦經 800℃ 焙烘 3 小时，并不改变晶型，仍为銳鈦矿型。

2. 銳鈦矿型的 TiO₂，在碳存在下，300℃ 即开始氯化，500℃ 时氯化率达 95%，氯的利用率达 93%。

3. 团块大小从直径 2 毫米，长 3—4 毫米到直径为 5 毫米，长为 3—5 毫米范围内，对氯化无影响。

4. 400—500℃ 时，碳主要生成 CO₂，但碳加入量必须超过理论量（按 CO₂ 计算）40—80%，氯化率才能达 92% 以上。

5. 在碳存在下，500℃ 时銳鈦矿型的 TiO₂ 与氯反应甚快，氯气流速在 3—12 升/小时范围内，氯化反应速度与氯气的流速成正比，氯化率与氯气流量几近直线关系。所以可用高流速，节省时间，提高设备利用率。用 12 升/小时的流速，通入理论量的氯，二氧化鈦的

氯化率可达 92%，氯利用率达 91%。

致謝：最后向帮助我們 X 射綫分析的吉林大学的胡玉才和肖慎修老师致謝。

(工作完成日期：1957 年 12 月)

参 考 文 献

- [1] A. B. Памфилов, *Journal für Praktische Chemie N. F.*, **142**, 232 (1935).
- [2] A. B. Памфилов, *Ж. прикладной хим.*, **9**, 1770 (1937).
- [3] D. P. Kharkar, *Current Science*, **21**, 98 (1952).
- [4] C. H. Gorski, *J. of Metal*, 131 (1951).
- [5] W. R. Opie, *J. of Metal*, 807 (1954).
- [6] 佐伯雄造, 工业化学杂志, **60**, 403 (1957).
- [7] А. М. ДЫМОВ 著, 国家物资储备局东北区分局譯, 矿石与金属的工业分析 (下册), 16 頁, 高等教育出版社, 1954.
- [8] W. S. Syrokomsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 928 (1936).
- [9] G. E. F. Lundell, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2620 (1923).

磷 的 提 純*

江 漸 佳 呂 犹 龙

在 $A^{III}B^V$ 型化合物半导体中, InP 及 GaP 由于它們具有較好的半导特性, 从而引起人們很大的兴趣。但該二化合物于熔化时有較大的分解压^[1], 使得利用区域熔化方法将化合物提純較难。故欲获得較高純度的上述化合物, 就要求尽可能提高化合物中原始組分的純度。此外, 对硅和鍺的器件說来, 磷也是很好的掺杂物质。

在文献中曾有过用水蒸气蒸馏法^[2]、真空蒸馏法^[3-5]、区域熔化白磷及分解 InP 或其他磷化物等方法^[4] 提純磷的报导。在上述工作中, 只有文献[4]报导过提純后磷的純度, 即将赤磷真空蒸馏后, 經光谱分析, 只含 1—2 ppm 的硅和鎂, 而鉀、鈣、錳、鉄及銅等杂质均可除去。

我們考虑到用水蒸气蒸馏法得到的白磷容易含氧及水, 不易除去, 这在将白磷轉变为赤磷的过程中可能生成混合磷酸^[6]。这种混合磷酸极易腐蝕器皿, 易引进杂质。此外, 磷中的氧对化合物的半导性質影响很大^[5]。真空蒸馏法則可在一定程度上避免上述缺点, 故我們采用了这种方法提純磷。

实 驗 部 分

提純手續

将原料赤磷(吉林化工厂出品, 工业用赤磷, 純度为 98%) 在图 1 的装置中于 200—250℃, $\sim 10^{-2}$ 毫米汞柱下处理 3—4 小时, 以除去其中的水分及低沸点杂质。然后儲于盛有五氧化二磷干燥剂的真空干燥器中。

蒸馏装置見图 2 及图 3。图 2 中装置是由四段长为 15 厘米, 內径为 2.5 厘米的硬質玻璃管連接組成, 連接管內径为 0.5 厘米, 长 3 厘米。图 3 是把图 2 的装置当中两段玻璃管合并成一段。

当用图 2 装置提純时, 取經上述方法处理的赤磷 20 克自小管 5 加入管 1, 随即把小管 5 烧封。将管 4 左端小管接真空泵, 把管 1 放入管状电炉中, 使其余 3 个管子留在电炉外。当系統抽空后, 电炉即开始加热, 俟温度达 $\sim 400^\circ C$ 时, 赤磷即开始蒸出。蒸出速度开始时較快, 随后即逐漸变慢。在蒸馏时, 真空度一般維持在 10—30 毫米汞柱。俟 60

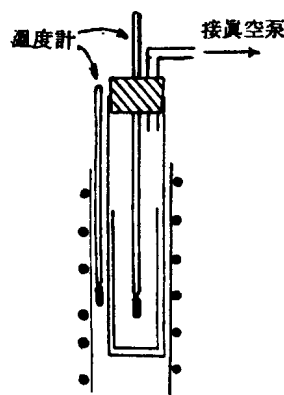


图 1 去除赤磷原料中水分和揮发性杂质的装置

* 邵鴻玲、卜德信同志参加实验工作。

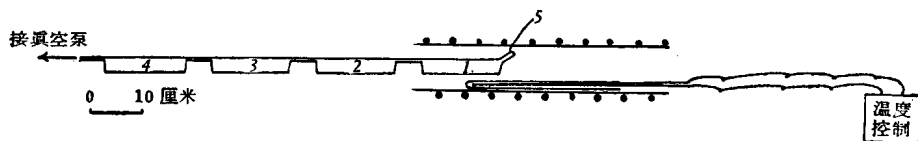


图2 蒸馏赤磷的装置

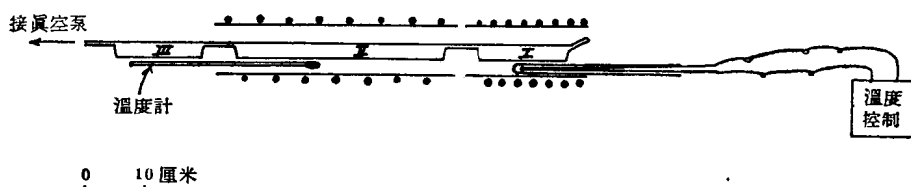


图3 蒸馏赤磷装置的另一型式

—70%赤磷蒸出后,将电炉降温至80—90℃,并依次把管2、管3放入电炉中管1原先的位置,进行第二次、第三次蒸馏(此时是白磷的蒸馏)。第二、三次的蒸馏是蒸至管内的白磷几乎全部蒸出,只剩微量的附在管壁上的赤磷及残渣为止。经上述三次蒸馏(有时四次)的白磷冷凝在管4。

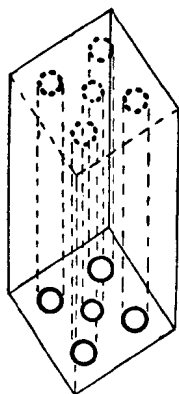


图4 将白磷转变为赤磷时所用的石墨块

把管4两端烧封,放在如图4所示的石墨块中,在电炉中于280℃保持2—3天,然后再于300—340℃保持~2周,使白磷转变为赤磷。为了除去转变不完全的白磷,将转变后的赤磷用化学纯的二硫化碳处理,再用无水乙醇、去离子水洗涤,干燥。所得赤磷经发射光谱半定量分析,结果列入下页表中。

当用图3装置蒸馏时,操作基本上与上述相同,不同处在于:把管I保持在~400℃,而把管II保持在80—90℃及90—120℃。为了使管II的温度均匀,在玻璃管外附加了一铁管。但由于自温度为~400℃的电炉辐射的影响,管II仍有一温度梯度(如上述)。经如此提纯并转变后,所得赤磷的纯度列入下页表中。

讨 论

从以上结果看,当使用图3装置提纯时,显然可使赤磷的蒸馏和蒸馏出的白磷的再蒸馏同时进行,故缩短了蒸馏的时间。

但从用不同装置提纯所得赤磷的分析结果来看,在使用图2装置提纯时,所得的13个样品中只有1个样品中含1.6 ppm的铜。而用图3装置提纯时,所得的样品中约有一半(5/11)的杂质含量超过分析的灵敏度下限。这表明使用图3装置时固有所得也有所失。

限于分析方法的灵敏度,对赤磷的蒸馏温度以及白磷的蒸馏次数对纯度的影响无从考查出。由于没有对非金属杂质进行分析,故非金属杂质在提纯过程中的行径亦无从判別。

将原料纯度及残渣分析与提纯后赤磷的纯度相比,不难看出本方法的提纯效率。

由于赤磷的光谱半定量分析的精确度为±200—300%,故表内所列结果中,个别试样

蒸餾条件及发射光谱半定量分析数据

試 样	蒸 餾 条 件 (图 2 装 置)										杂质含量, $\times 10^{-4}\%$									
	第 1 次		第 2 次		第 3 次		第 4 次				Cu		Ca		Al		Fe		Ti	
	溫度 °C	時間 小时	溫度 °C	時間 小时	溫度 °C	時間 小时	溫度 °C	時間 小时	溫度 °C	時間 小时										
試 样 編 号	2;48	390 16.5— 35.5	80—90	1.2—3.5	80—90	2—3					H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	14;15;17;29;31; 47—(1)	400	13—22	1—4	80—90	0.5—3.5					H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	47—(2)	400	15	2	80—90	1	80—90	1			H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	36;42	420	10.5—12	0.5—3	80—90	1—3					H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	40	430	6	4.5	80	4					1.6	H	H	H	H	H	H	H	H	H
原 料	41	430	6	8.0	90—120	4.3	90—120	4			H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
灵敏度 下 限											7—10	100—280	100—170	1000— >2500	<10—17	1600— 2500	65—310	<50	10—44	10—15
試 样 編 号	19,20,25,26 22	400 400	90—120 90—120	12—20 17	蒸餾時間, 小时						H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	44 46	410 410	80—90 90—120	17.5 25							4 20	H H	H H	1 8	H H	H H	H H	H H	H H	H H
	33 34	420 420	80—90 80—90	10.2 13							H H	H H	H H	2.2 1	H H	H H	H H	H H	H H	H H
	37,43	420	90—120	7—11							11	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	殘 渣										50	210	1000	>2500	1400	>2500	190	~50	28	25

注: H 表示低于光谱分析灵敏度下限。

中某些杂质含量偏高的现象,也很难用提纯条件的改变以及杂质在不同条件下的不同行径来解释。

本方法避免了使用石英器皿,经济且易于推广。

摘 要

设计了两种由硬质玻璃管(内径 2.5 厘米,长 15 厘米)组成的真空蒸馏提纯赤磷的装置及方法。赤磷的蒸馏温度为 400—430°C,白磷的蒸馏温度为 80—120°C,真空度为 10—30 毫米汞柱。将赤磷蒸馏一次,再将蒸出的白磷蒸馏 1—2 次。将蒸出的白磷转变为赤磷后,经发射光谱半定量分析,表明可把工业用赤磷(吉林化工厂出产,纯度约为 98%)提纯为:含 Cu, Fe $< 1 \times 10^{-4}\%$; Al, Mg $< 2 \times 10^{-4}\%$; Pb, Mn $< 3 \times 10^{-4}\%$; Si $< 5 \times 10^{-4}\%$; Ca $< 1 \times 10^{-3}\%$ 。

致谢:本工作中发射光谱半定量分析是由张锐、朴相烈同志进行,特此致谢。

(工作完成日期:1961 年 12 月)

参 考 文 献

- [1] J. Van den Boomgaard, et al., *Philips Research Reports*, **12**(2), 127 (1957); K. Weiser, *J. Phys. Chem.*, **61**, 513 (1957); O. G. Folberth, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 295—300 (1958).
- [2] Ю. Б. 卡尔雅金著,于忠等译,“纯化学试剂”下册,770 页,高等教育出版社,1956; G. P. Baxter, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **34**, 259 (1912).
- [3] W. E. Downey, *J. Chem. Soc.*, **125**, 347 (1924).
- [4] L. R. Weisberg, et al., *Materials Research On GaAs and InP*, “Properties of Elemental and Compound Semi-Conductors”, edited by H. C. Gatos, Interscience Publishers, 1960.
- [5] T. C. Harman, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 731 (1958).
- [6] John R. Van Wazer, “Phosphorus and its Compounds”, Vol. I: Chemistry, p. 118, Interscience Publishers, 1958.

In-InP 及 In-Sb 体系的組成-硬度及 組成-密度的研究*

呂犹龙 王蘊慧** 潘旭初

由元素周期表中 III^B 族元素(鋁、鎳、銻)及 VB 族元素(磷、砷、銻)組成的所謂 A^{III}B^V 型化合物为近年来极引人注意的新半导体。对这些化合物本身的研究——特别是对它們的一系列半导性质的研究,还是比较多的;但对相应体系的組成-性質間关系則研究得較少。

在 A^{III}-B^V 类型体系中,均有一組成为 1:1 (原子比)的化合物生成,其中絕大多数結晶为閃鋅矿型結構^[1]。化合物和純組分間的相互作用,属于簡單低共熔或蛻化的低共熔类型^[1,2]。

我們研究了 In-InP 体系的組成-硬度关系; In-Sb 体系的組成-硬度及組成-密度关系。

实 驗 及 結 果

(一) In-InP 体系

热分析: 热譜是在自己安裝的 Курнаков 高温計上自动記錄的。热电偶为鉑-鉑銻, 用分析純的 K₂SO₄, Na₂SO₄, NaCl, KCl, KI, NaCl + Na₂SO₄, KCl + Na₂SO₄, K₂Cr₂O₇, KNO₃, KNO₃ + NaNO₃ 及 H₂O 标温。每次将 8—10 克样品装入透明石英制的 Бергман-Степанов 瓶(图 1)中,于抽空至 10⁻⁴—10⁻⁵ 毫米汞柱时燒封。基准体为灼燒过的氧化鎂。热分析結果列入表 1。

表 1 In-InP 体系

熔 体 組 成				溫 度, °C	
重 量 百 分 数		分 子 百 分 数		液 相 綫	低 共 熔
In	P	In	InP		
100	0	100		156	
98.78	1.22	92.80	7.20	713	155
94.95	5.05	71.65	28.35	865	151
92.18	7.82	57.53	42.47	955	151
89.84	10.16	46.30	53.70	990	153
84.60	15.40	23.19	76.81	1038	153
79.48	20.52	2.97	97.03	1055	153

* 尙有邵鴻玲、裴好义等同志分別参加部分实驗工作。

** 原中国科学院山西分院化学研究所工作同志。

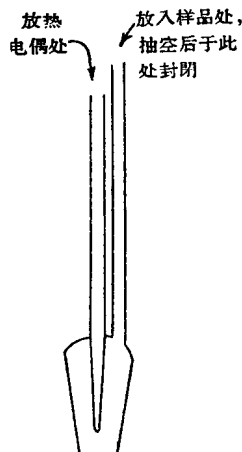


图1 Бергман-Степанов 瓶

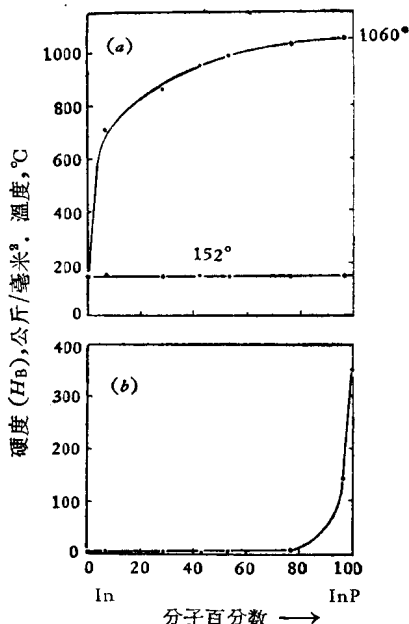


图2 In-InP 体系的状态图及硬度

表1中所列熔体的组成是在热分析后复经化学分析确定的。根据表1中数据,得到这一体系的状态图(图2a),该图与文献结果^[3]基本是一致的。

显微结构: 研究显微结构的样品是按金相学中一般方法制成的。抛光后的磨面分别用1% NaOH及25% HNO₃浸蚀3分钟,于金相显微镜下观察并摄影,结果见图3。

根据热分析及显微结构研究,可确定In-InP体系为一蜕化的低共熔体系。在这一体系中,除纯组分外,熔体均由化合物(InP)和组成基本为铟的低共熔物的机械混合物构成。

硬度: 将观察过显微结构的磨面在“Karl Frank GMBH”万能光学硬度试验机上于室温测量熔体的硬度(熔体未经热处理)。将所得印痕 d 依下式^[4]计算其Brinnell硬度:

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

式中 P ——荷重; D ——钢球直径; d ——印痕直径。测量及计算结果列入表2。

表2 In-InP 体系中熔体的硬度

熔体组成 含InP分子%	钢球直径(D),毫米	荷重(P),公斤	印痕(d),毫米	硬度(H_B) 公斤/毫米 ²
纯 In	—	—	—	0.75*
7.20	2.5	2	2.10 2.20(2.15)	0.42
28.35	2.5	2	1.23 1.23(1.23)	1.58
42.47	2.5	2	1.08 1.10(1.09)	2.04
53.70	2.5	2	0.63 0.65(0.64)	5.92
76.81	2.5	5	1.40 1.50(1.45)	2.75
97.03	2.5	10	0.30 0.30(0.30)	142
纯 InP	—	—	—	347**

* 根据文献[5]中数据。

** 根据我们所测的显微硬度(H_V)换算为Brinnell硬度(H_B)。

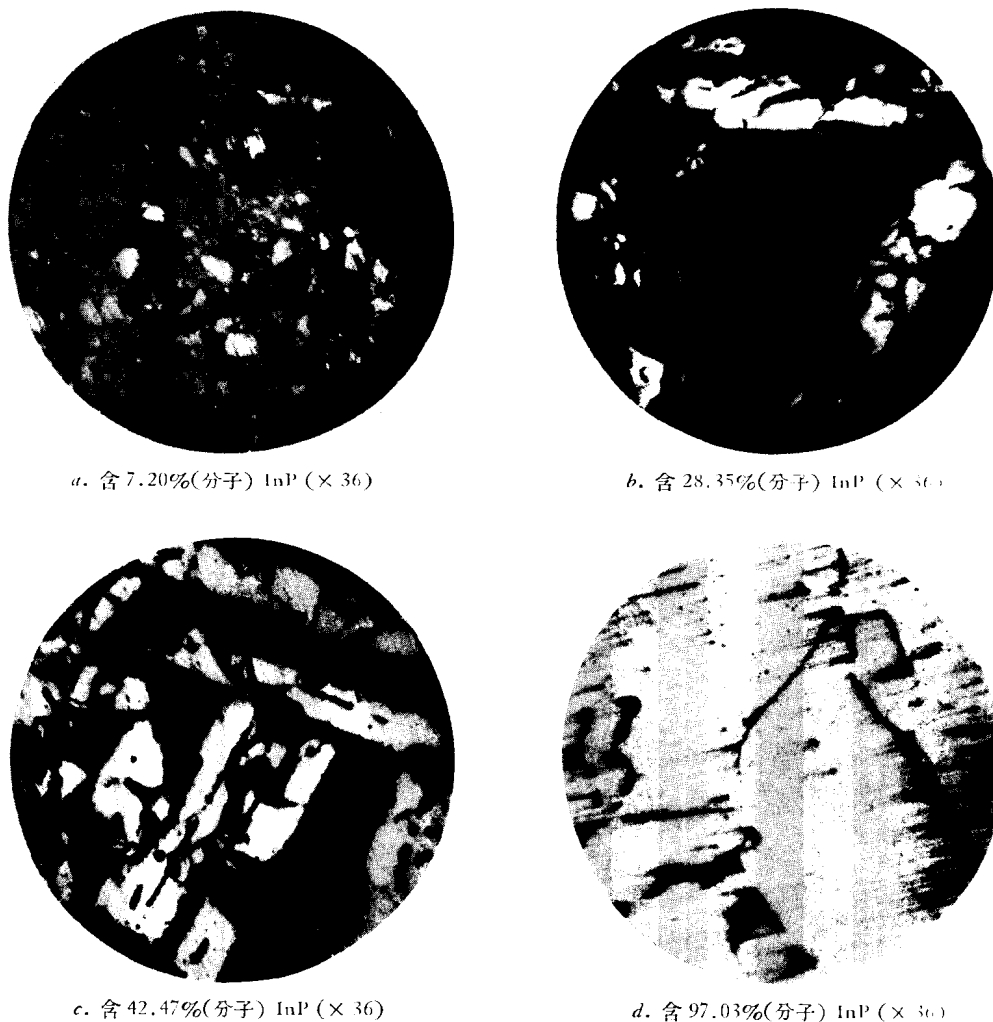


图3 In-InP 体系中熔体的显微结构

(二) In-Sb 体系

根据文献記載^[6],在 In-Sb 体系中(参見图 4a——根据 Hansen^[6]数据),化合物 InSb 和錫間的相互作用为蛻化的低共熔型;化合物和錫間的相互作用为简单低共熔型。在我們研究这一体系时,于金相显微镜下观察到的显微结构与文献記載的一样——亦和本文图 3 中 In-InP 体系中熔体的显微结构相类似,并充分反映这一体系的上述特性。

为了研究这一体系的組成-性質,我們合成了十四种熔体,其中錫的含量(原子百分数)分别为: 0.66, 10, 25, 40, 45, 49.5, 50.0, 50.3, 50.5, 56.5, 63, 68.3, 80.0, 90.0。其中錫含量为 0.66% 及 68.3% 的熔体分别相当于体系中的两个低共熔組成^[6]。

硬度: 將錫含量为 0.66—50.0% 的熔体在电炉中于 156℃ 退火一小时,然后使其在电炉中自然冷却至室温。將含錫 50.5—90.0% 的熔体于 500℃ 退火一小时,然后以 $\sim 100^\circ\text{C}/\text{小时}$ 速度冷至室温。將如此处理的熔体用前述的同样仪器及方法于室温下測量其硬度。