

苏联国家计划局直属国家  
化学工业委员会国立应用化学研究院

# 发光体的化学和工艺学

Л. Я. 馬尔柯夫斯基主編的論文集

“化学”出版社

莫斯科·1964·列宁格勒

# 前 言

本汇编阐述了发光体在化学和工艺学方面的最迫切问题：

1) 发光体合成用原料的制取和精提纯法，2) 发光体的合成及其性质的研究，3) 发光纯原料和发光体的分析法。

第一部份中研究原料精提纯的某些新方法和制取特别纯物质用原始物质在化学方面的一系列问题。精提纯原料的这些新方法在合成发光体技术和半导体技术用特别纯的物质方面是具有现实意义的。

在第二部份最重要的问题中应注意到关于在场致发光发光体的合成和对其性能的研究方面的文章。最近几年内，无论在苏联，还是在外国，信号，照明和作其他目的用各种颜色场致发光发光体的实际应用均获得了巨大的发展。这一点决定了阐述与下列几方面有关问题的必要性：场致发光发光体最重要的特性，其中包括其在场致发光电容器内使用过程中的稳定性和场致发光电容器的光输出，以及场致发光发光体制造方法的改进。

第三部份论述了有关利用光谱法分析发光纯物质和发光体的问题。

# 目 录

## 前 言

### 发光体合成用原料的制取和精提純法

精提純浓硫酸鋅溶液用新色层法的

研究.....A. A. 拉柯一拉也夫斯卡婭 ( 1 )

精提純硫代硫酸鈉溶液的

色层法.....A. A. 拉柯一拉也夫斯卡婭 ( 6 )

精提純醋酸鉛溶液用方法的研究.....M. П. 彼洛夫 ( 8 )

硝酸鋅和硝酸鈰溶液中 Fe、Cu、Co、Ni 微量杂质的

提除.....M. П. 彼洛夫 ( 15 )

对酸性亚硒酸鋅的相組成和耐热性的

研究.....Ю. П. 薩波日尼柯夫, Л. Я. 馬尔柯夫斯基 ( 19 )

用氢还原亚硒酸汞.....Л. Я. 馬尔柯夫斯基 ( 32 )  
Ю. П. 薩波日尼柯夫

中性亚硒酸鋇的結晶水合物及其

热分解.....Ю. П. 薩波日尼柯夫 ( 36 )

### 发光体的合成及其性質的研究

场致发光发光体稳定性的

研究.....Ф. М. 別凱尔曼、Н. А. 柯茲洛瓦 ( 44 )  
Л. Н. 別托申娜、О. Н. 卡贊金

场致发光发光体“无气”合成法的

研究.....О. Н. 卡贊金 ( 61 )  
M. A. 季赫捷尔  
T. H. 哥李高尔耶瓦

- 为清除多余硫化銅场致发光发光体粉末表面处理过程  
的研究……………И. А. 米洛諾夫 (66)
- 场致发光电容器光輸出的  
研究……………Л. Н. 別托希娜、別凱尔曼 (77)
- 有关无激活剂氧化鋅发黄光和发綠光性质的  
問題……………Н.С. 奥尔善斯卡娅、Л.Я. 馬尔柯夫斯基 (88)
- 杀菌效应硼酸盐发光体的  
制备……………Е.И. 柯楚戈娃、И.М. 古列維契 (97)
- 輻射在光譜紫外区域以硅酸盐为基质的  
发光体……………А.А. 科尔巴科娃、Ф.М. 別凱尔曼 (103)
- 金激活的硒硫化鋅发光体的发光  
特性……………Л.А. 戈里柯娃、Р.И. 斯米尔諾娃 (114)
- 鈾和錳激活的  $MgO-SiO_2$  系的  
发光特性……………А.А. 柯尔巴科娃、Л. Я. 馬尔柯夫斯基 (120)

### 发光純原料和发光体的分析法

- 发射光譜分析对发光純物质和发光体  
的应用……………Л.Я. 赫列勃尼柯娃  
Л.А. 德沃尔任茨卡娅 (127)  
М.К. 史瓦涅娃
- 用真空蒸发的方法預先濃縮微量杂质的硫化鋅和  
硫化鎘的光譜分析……………Л. Я. 赫列勃尼柯娃  
Л. А. 德沃尔任茨卡娃 (132)
- 測定发光純硒化鋅中微量鎳和鈷杂质的  
化学光譜法……………Л. Б. 卡里尼娜 (139)
- 硫化鋅中微量氧的測定……………И. А. 米罗諾夫 (145)

# 发光体合成用原料的制取 和精提純法

## 精提純浓硫酸鋅溶液用新色层法的研究

A.A. 拉柯—拉也夫斯卡娅

从已知精提純硫酸鋅的所有方法中，发光材料工业最广泛采用在碳酸二甲基乙二醇（угольнодиметилглиоксимовый）塔中吸附—絡合剂（адсорбционно-комплексобразовательный）的色层提純 10—13% 硫酸鋅溶液的方法（1）。这种提純方法优于其它提純方法的特点是簡單，有效和可靠。

鉴于須提高制备发光純硫化鋅用设备的生产率，本文的宗旨是檢驗用色层法提純浓硫酸鋅的可能性。为此尝试了丁二酮肟（диметилглиоксим） $\alpha$ -亚硝基- $\beta$ -萘酚（ $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол），5,7-二溴-8-羟基喹啉和硫酰胺（5,7-дибром-8-оксикиолин и тионамид），这样一些易接近的有机試剂。

### 試 驗 部 分

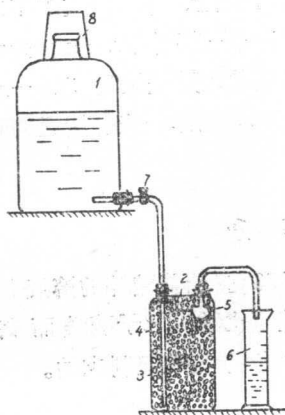
供提純用的原料是含有 300—350 克/升硫酸鋅的溶液（ $\text{pH} = 5.4-5.5$ ），該溶液是用发光純氧化鋅溶解于硫酸而获得的，硫酸溶液是由試剂級酸（化学純\*）与水配制成的。

\* 苏联“化学純”試剂相当于我国的“一級品”試剂級—譯者注

为了氧化鉄杂质而向硫酸鋅溶液中加添了过氧化氢，用量是每升溶液 1 毫升，然后让溶液最少静置两小时，并滤去不溶解的氧化鋅。这样制备的硫酸鋅原始溶液含有  $6-8 \cdot 10^{-5} \%$  的鉄， $1-2 \cdot 10^{-5} \%$  的 Cu， $>1 \cdot 10^{-4} \%$  的 Ni， $2 \cdot 10^{-5}$  的 Co 的杂质。鉄和銅杂质的含量按全苏化学试剂和特別純物质科学研究所<sup>(2)</sup>的方法测定，而 Ni 和 Co 的含量則按国立实用化学学院<sup>(3)</sup>的方法测定。

根据上述全部絡合剂准备色层塔时，采用 «BAV» 活性碳作为吸附剂载体。碳在装入塔中之前用 3% 的热盐酸处理，然后用蒸餾水清洗到中性反应用甲基橙 (метилловый оранжевый) 检验。

色层塔的底层 (见图) 按特定重量比装满絡合剂和风干碳的混合物。塔的上层装以約同样数量的純碳，开始工作前塔内徐徐注滿自来水，注意勿使絡合剂混乱，并且保持一段时间，例如 10—20 小时。



用色层塔提純硫酸鋅溶液的草图

- 1—原始溶液用瓶；
- 2—色层塔；
- 3—碳与絡合剂混合层；
- 4—純碳层；
- 5—棉花塞；
- 6—純淨溶液接收器；
- 7—閥門；
- 8—杯盖。

硫酸鋅原始溶液沉在塔的下部，溶液通過塔的過濾是靠塔內和原始溶液容器內的液面差進行的。過濾速度是在溶液放入塔內以前，用凡爾來調節的。

濃硫酸鋅溶液的提純工作是从採用丁二酮肟作為絡合劑后開始的，這種絡合劑已由 A.M. 古爾維契等<sup>(1)</sup>試用過。准備了兩個同樣的色層塔，其比例  $h : L = 1 : 2$ 。塔的下部裝滿了碘和丁二酮肟混合物，比例是  $5 : 1$ 。通過一個裝有碳酸二甲基乙二肟的塔過濾加有緩沖劑—醋酸鈉的  $10—13\%$  的硫酸鋅溶液，而通過另一個塔過濾含  $300—350$  克/升硫酸鋅的不加緩沖劑的溶液。

在同樣程度提純時，濃硫酸鋅溶液比稀硫酸鋅溶液多清除  $30\%$ （按  $Zn SO_4$  計算）。因此所作試驗的數據表明，在碳酸二甲基乙二肟塔中同樣可以提純濃硫酸鋅溶液。可以假定，濃原始溶液中不加醋酸鈉可提高塔的工作能力。此時濃硫酸鋅溶液通過塔的過濾速度比  $10—13\%$  的溶液約低  $23\%$ 。

還准備了裝有  $\alpha$ -亞硝基— $\beta$  萘酚， $5.7$ -二溴— $8$ -羥基喹啉以及硫酰胺的提純濃硫酸鋅溶液的吸附絡合劑塔。

在應用  $5.7$ -二溴— $8$ -羥基喹啉的情況下，須向待提純的硫酸鋅溶液中添加  $0.4$  毫升  $98\%$  的醋酸；此時溶液的  $pH$  值降低到  $3.5—4$ （按通用指示試紙）。

表中給出了用裝絡合劑的塔提純濃硫酸鋅溶液所作試驗的結果，以及這些塔的工作能力，按  $1$  克絡合劑計算。

表中的數據是在塔的最佳工作條件下獲得的（溶液的  $pH$  值和過濾速度）。比較所得數據時應注意到在各種提純方案下，塔的大小與碘和絡合劑之間重量比的不同。但是根據所引數據可以作出這樣的結論，即試用的四種絡合劑中每克絡合劑過濾性能最好的是硫酰胺。所試試劑的提純程度平均相同。

絡合劑	塔h:L 的比例	混合物中 碳和絡合 劑的量的 比	已提純硫酸鋅溶液中微量雜質的含量 %				1克絡合 劑提純硫 酸鋅的 克數
			Fe	Cu	Ni	Co	
丁二酮肟	1:2	10:1	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$<1-2 \cdot 10^{-6}$	—	—	1090
$\alpha$ -亞硝基- $\beta$ 萘酚	1:2	10:1	$1.5-2 \cdot 10^{-5}$	$1-2 \cdot 10^{-6}$	—	—	515
5,7-二溴-8 羥基噻咪	1:2	5:1	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$<1-2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	723
巯 酰 胺	1:10	5:1	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$<1-2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	1986

因而硫酰胺与丁二酮肟一样也可用来提纯大量的浓硫酸铋溶液。

### 参 考 文 献

- [1] А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович,  
Хим. пром., № 1, 31 (1956)
- [2] И. Г. Шафран, Материалы V Сопещания по  
люминесценции, Тарту, 1957, стр. 373—389.
- [3] В. Н. Васильева, Л. А. Дворжецкая, Л. Я.  
Хлебникова, Труды ГИПХ, вып, 43, 1960, стр.  
151.

## 精提純硫代硫酸鈉溶液的色層法

A.A.拉柯—拉也夫斯卡姬

目前正在研究一系列不用硫化氫來合成硫化鋅的方法，其中有一種稱之為硫代硫酸鹽法。這種方法在於硫酸鋅和硫代硫酸鈉的相互作用<sup>(1, 4)</sup>。為了用這種方法獲得發光純的硫化鋅，當然必須要有精提純硫代硫酸鈉的方法。到目前為止，精提純硫代硫酸鈉的這種方法即繁重而生產率又不高<sup>(3, 4, 5)</sup>。

本文的目的在於研究精提純硫代硫酸鈉溶液的色層法。這種方法適於發光體的生產。

### 試 驗 部 分

硫代硫酸鈉溶液是在吸附絡合劑色層塔中提純的；絡合劑是採用的雙苯硫棕（*дитизон*），而吸附劑則是採用的活性碳〔*BAV*〕。

塔的直徑和高度的比例是1：2。塔按高度約填充到50%，底部是碳和絡合劑的混合物，其重量比例是3：1（碳 « *BAV* » 的散重等於0.22公斤/升），塔的上部用淨碳填滿。開始工作前塔內須極緩慢地注滿蒸餾水，注意勿使雙苯硫棕混亂，並保持10—12小時。

碳 « *BAV* » 在裝入塔之前須用3%的熱鹽酸處理，並用熱蒸餾水清洗至中性反應為止，用甲基橙檢驗。然後將它放在兩層濾紙中於空氣中乾燥。

用雙折濾器濾去試劑級鹽（分析純或純）和自來水製備的硫代硫酸鈉溶液（濃度350—400克/升）的機械雜質，並放入

塔中以便提純。濾液通過塔的過濾速度用凡而來調節。用水沖淡的第一部分濾液（每克吸附劑大約2—2.5毫升）含銅量較高（可能是硫代硫酸鈉溶液能從碳中洗出銅所致）應重新提純。

按照國立實用化學學院〔6〕研製的方法分析已提純硫代硫酸鈉溶液鐵、銅、鎳雜質的含量。

在供提純用硫代硫酸鈉的試劑級鹽中含有  $\text{Fe} 5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2} \%$ ， $\text{Cu} 2 - 3 \cdot 10^{-5} \%$ ， $\text{Ni} 5 \cdot 10^{-6} \%$ 。在銅開始滲入前（觀察到濾液呈現黃色），獲得的濾液其雜質的濃度在各種情況下等於：鐵  $1 - 3 \cdot 10^{-5} \%$ ，銅  $\leq 1 - 2 \cdot 10^{-6} \%$  和鎳  $\leq 3 \cdot 10^{-6} \%$ （按硫代硫酸鈉的干鹽計算）。

塔的工作能力，按一克絡合劑—雙苯硫棕計算，為 390 克硫代硫酸鈉。因此所研究的方法對硫代硫酸鈉溶液的提純是很有效的。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 E. Grillot, Bull. Soc. Chim. France, 18, 39 (1951).
- 〔2〕 E. Grillot, P. Pascal, Compt. rend., 230, 543—545 (1950).
- 〔3〕 М. И. Томбак, А. А. Бундель, ЖНХ, № 4, 1568 (1959).
- 〔4〕 А. В. Попова, А. А. Рак-Раевская, М. Н. Хорошкова, Труды ГИПХ, вып. 43, 1960, стр. 135—147.
- 〔5〕 Концентрирование и определение микроэлементов при гидрохимических поисках рудных месторождений, изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1957.
- 〔6〕 И. З. Воронина, Т. М. Кириченко, Сборник рефератов научно-исследовательских Работ по химии и Технологии люминофоров, изд. ГИПХ, 1960.

# 精提純醋酸鉛溶液用方法的研究

М.П.彼洛夫

高純度的醋酸鉛是供合成半导体化合物，其中包括硫化鉛和硒化鉛用的<sup>(1,2)</sup>。因此，研究一种精提除这种盐中重金屬雜質的有效方法是有巨大意义的。

醋酸鉛中最難提除，而又总是存在着的雜質是鐵。銅、鈷、鎳和其它有限量的雜質可采用与 PbS 分級沉淀的方法提除。

## 提除醋酸鉛溶液中鐵雜質用方法的选择

所作試驗可根据提純方法分为下列几組：共同沉淀法提純，色层法提純，用澄清过的碳 « A » 吸附及其它方法提純。Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 中提純前后 Fe 的含量可用与硫氰化鉍比色的方法測定<sup>(3)</sup>。

用共同沉淀法所作試驗的数据列于表 1。

对表 1 所列結果需作如下补充：

1) 欲沉淀 PbS, 須向 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液中加注 8 毫升/升 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 饱和溶液；

2) Pb(OH)<sub>2</sub> 的沉淀是在向 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液中加注 NH<sub>4</sub>OH 的方法进行的，NH<sub>4</sub>OH 的用量为 2 克/升 Pb(OH)<sub>2</sub>；

3) 向 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 中加添 KMnO<sub>4</sub> 时生成 MnO<sub>2</sub> 褐色沉淀物，这可能是 Mn<sup>7+</sup> 由于 Pb<sup>2+</sup> 的氧化而还原所致；

4) Ю.В. 卡利雅金和 И.И. 安盖洛夫建議先用 PbO<sub>2</sub> 再用 PbO 煮沸 Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 溶液的方法提除 Fe<sup>(4)</sup>。PbO<sub>2</sub> 的加添量为 5 克/升，PbO 为 10 克/升。試驗証明，在煮沸的情况

表 1 用共同沉淀法提除  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中鉄杂质所作試驗的数据

提 純 方 法	鉄的提除量	
	提除前	提除后
分級沉淀 $\text{PbS}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
分級沉淀 $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
由 $\text{K.MnO}_4$ 中沉淀 $\text{MnO}_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
加 $\text{PbO}_2$ 和 $\text{PbO}$ 煮沸	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
加 $\text{PbO}_2$ 煮沸	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
不加热时 $\text{PbO}_2$ 的作用	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
連續两次加 $\text{PbO}_2$ 煮沸处理	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
与 $\text{PbHPO}_4$ 分級沉淀	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
与 $\text{PbCrO}_4$ 分級沉淀	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
与 $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 分級沉淀	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
由 $\text{K.MnO}_4$ 中沉淀 $\text{MnO}_2$ 和在加热的情况下加添 $\text{PbO}_2$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
与 $\text{PbO}_2$ 煮沸并分級沉淀 $\text{PbHPO}_4$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
与 $\text{PbO}_2$ 煮沸并分級沉淀 $\text{PbCO}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$

下,  $\text{PbO}$  是可以在  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中溶解的, 看来, 可生成碱性盐。因此, 在不加  $\text{PbO}$  的情况下反复提純(只用  $\text{PbO}_2$  煮沸)。在这两种情况下都能提除  $\text{Fe}$ , 但提除程度不佳。在不加热的情况下用  $\text{PbO}_2$  处理时, 根本不能提純。曾試圖用与  $\text{PbO}_2$  反复煮沸的方法来改进提純程度(滤清第一批  $\text{PbO}_2$  后), 但无結果;

5) 向  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中加添  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$  对  $\text{PbHPO}_4$  (2 克/升) 分級沉淀; 加添  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  对  $\text{PbCrO}_4$  分級沉淀; 加添  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  对  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  分級沉淀。在这些情况下都未能从溶液中提除鉄;

6) 用与  $\text{PbO}_2$  煮沸并分級沉淀  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$  和只用  $\text{PbO}_2$  提純相比較, 无本質上的改进 (向醋酸鉛溶液中加入醋酸銨沉淀  $\text{PbCO}_3$ )。

与  $\text{PbO}_2$  煮沸, 特別是煮沸后再分級沉淀  $\text{PbCO}_3$  时, 获得較好的結果, 但提純程度仍然不高。

用色层法提純醋酸鉛溶液所作試驗的教据列于表 2。

表 2 按色层法提純  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液  
所作試驗的教据

提 純 方 法 (采用塔)	鉄的提除量 %	
	提 除 前	提 除 后
«BAV» 碳和新沉淀出的 $\text{MnO}_2$ 組成的塔	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
碳酸 5·7-二溴-8—羟基喹啉塔	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
碳酸酞酰胺塔	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$

提純用色层塔的结构原理和作用原理于文献<sup>(5)</sup>中以碳酸二甲基乙二脞塔为例作了敘述。該文献中采用了高 25 厘米, 直径 2.5 厘米的塔。溶液由下向上, 以 40—50 毫升/小时的速度通过塔, 最初制得的 200 毫升应舍棄。

由表 2 看出, 未能获得良好結果。

用澄清过的碳 «A» 吸附法提純溶液的教据例子于表 3。

試驗中采用的絡合剂加入溶液时的用量为 2 克/升,  $\text{PbO}_2$  为 10 克/升, 碳 «A» 在加入絡合剂 (成  $\text{PbO}_2$ ) 一小时后加入, 用量为 10 克/升。加添  $\text{PbO}_2$  后加热溶剂至沸騰, 在其余情况下, 提純在室溫下进行。由表 3 看出, 用  $\text{PbO}_2$  和碳

表 3 用碳 « A » 吸附法提純  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液所作試驗的数据

采 用 的 試 剂	鐵的提除量 %	
	提 除 前	提 除 后
羥基喹啉和碳 « A »	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
5·7-二溴-8-羥基喹啉和碳 « A »	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
銅鉄灵和碳 « A »	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Купраль和碳 « A »	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
二氧化鉛和碳 « A »	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
乙酰丙酮和碳 « A »	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

« A » 提純时結果最好，但效果和只用  $\text{PbO}_2$  (无碳 « A ») 时一样。

为了寻求一种更有效的方法来提除  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中的鉄杂质，曾作了一些附加試驗。对以  $\alpha, \alpha'$  联吡啶 (дипир-идил) 的作用提除  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中鉄的杂质作了試驗。为了将  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ ，須向溶液中加添氯化羥氨 (гидроксиламин солянокислый) (5 克/升)，而后加入  $\alpha, \alpha'$  联吡啶 (0.025 克/升) 放置一小时后，溶液逐渐变为粉紅色，这說明产生  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\alpha, \alpha'$  联吡啶絡合物。为了分离这种絡合物曾用苯 (бензол)、三氯甲烷 (хлороформ)、異戊醇 (изоамиловый спирт) 作了試驗，但无結果。用硝基苯 (нитробензол) 可以提取这种絡合物，但这时  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液被有机化合物严重沾污。除提取外，还試驗了用  $\text{PbCO}_3$  (直接在醋酸鉛溶液中添加碳酸銨沉淀的) 和澄清过的碳 « A » 一类的吸附剂来吸附鉄。看来，碳 « A » 能很好地吸附絡合物。过滤后，溶液是无色透明的，含鉄量  $\leq 5 \cdot 10^{-5} \%$ 。

在以后的試驗中，采用了比較廉价的、极易溶于水的硫酸磷菲若啉（сернокислый о-фенантропин）代替  $\alpha, \alpha'$  联吡啶，其它条件保持不变。看来，硫酸磷菲若啉的作用与  $\alpha, \alpha'$  联吡啶的作用相类似。提純后，溶液中鉄的含量  $\leq 5 \cdot 10^{-5} \%$ 。曾试图用較廉价的中性磷菲若啉代替硫酸磷菲若啉，但結果不佳，因为这样提純后溶液中含有  $0.75 \cdot 10^{-4} \%$  的 Fe。

因此，采用硫酸磷菲若啉可获得最佳提純結果。

試驗結果列于表 4。

表 4 选择用硫酸磷菲若啉提純  $Pb(OH_3COO)_2$  溶液最佳条件的試驗数据

提 純 条 件	提純条件的变化	已提純溶液中 Fe 的含量 %	最佳提純条件
不加 $NH_4OH \cdot HCl$ 的提純	—	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	无氯化銨氨时
加入不同量的硫酸磷菲若啉时	0.50克/升	$< 5 \cdot 10^{-5}$	0.25克/升硫酸磷菲若啉
	0.25	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	
	0.10	$> 5 \cdot 10^{-5}$	
加入不同量的澄清碳 «A» 时	30克/升	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	20克/升澄清过的碳 «A»
	20	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	
	10	$> 5 \cdot 10^{-5}$	
碳 «A» 吸附絡合物的持續時間不同时	2.0小时	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	碳 «A» 吸附時間 1 小时
	1.0	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	
	0.5	$> 5 \cdot 10^{-5}$	

不加还原剂  $NH_2OH \cdot HCl$  之所以能获得如此良好的結果，可以解释为  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$  是由于为了吸附而加入了作为吸附剂的碳所致<sup>(6)</sup>。

## 用分級沉淀 PbS 的方法提純醋酸鉛

根据 И.И.安盖洛夫<sup>(7)</sup>的資料，在加注 8 毫升  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  的情況下，用分級沉淀法由  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  中提除 Cu、Co、Ni 及其它有限量的雜質。加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  后，將具有沉淀物（黑色）的溶液混合并在无空气接触（放在帶塞子的瓶子里）的情況下靜放至次日再行過濾。 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  中 Cu、Co、Ni 雜質的定量分析是用光譜法進行的，其餘雜質（As, Sb, Bi, Ag, Tl, Hg, Mn, Zn, Cd, Sn）定性測定存在與否（也用光譜法）。定量光譜分析的數據列于表 5。

表 5  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液中 Cu, Co 和 Ni 雜質的光譜分析結果

雜 質	Cu, %	Co, %	Ni, %
提 純 前	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
提 純 后	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Co 和 Ni 分析靈敏度的極限為  $3 \cdot 10^{-4} \%$ 。需定性測定的其餘雜質（As, Sb, Bi, Ag, Tl, Hg, Mn, Zn, Cd, Sn）在提純后未發現。

## 結 論

1. 研究了提除醋酸鉛中鐵雜質的方法。方法的實質在於鐵與硫酸磷非若琳的結合和用澄清過的碳 « A » 吸附所生成的絡合物。

2. 証實了用與硫化鉛共同沉淀的方法提除醋酸鉛溶液中的銅、鈷和鎳是可能的。共同沉淀用的硫化鉛在加添硫化銨時直接在醋酸鉛中生成。