

文章编号: 1003—7837(2002) Dissipated Metals Special—0059—04

# Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的试制

王洪刚, 奚宏杰

(葫芦岛锌厂高纯研究所, 辽宁 葫芦岛 125003)

摘要: 利用硫酸与铊反应生成 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 通过重结晶除杂, 可制得纯度大于 99% 的 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 晶体.

关键词: 硫酸; 铊; 再结晶; 硫酸铊

随着科学技术的发展, 稀散金属及其化合物越来越引起世界各国的高度重视, 特别是它们的延伸产品, 在电子工业、红外光学和仪器制造等方面起着极其重要、广泛的作用, 是尖端技术领域不可缺少的新型材料. 为了适应军用与民用市场的需求, 我们进行了铊的深度加工, 即 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的试制, 以满足科研和生产的需要. 制备 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 有各种不同方法<sup>[1]</sup>, 本文主要采用硫酸溶解, 然后自然重结晶制得 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 1 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的性质

Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为白色或无色盐, 属斜方晶系, 密度为 6.77 g/L, 熔点 632℃, 加热时不发生分解而升华<sup>[2]</sup>, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在 500 ~ 525℃ 时会发生双变态转变. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 微溶于水, 带结晶水的 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 的熔点为 37℃, 在水中的溶解度见表 1. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 无味、无嗅、无刺激性, 主要用来作催化剂、灭鼠剂、杀虫剂、化学试剂等.

表 1 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在水中的溶解度Table 1 Solubility of Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in water

温度 $t/^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40
溶解度 $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2.63~2.70	3.70	2.64~4.87	5.46	6.16	7.0
温度 $t/^\circ\text{C}$	50	60	70	80	90	100
溶解度 $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	7.21	9.8~10.91	12.7	12.8~14.6	14.2	18.45

## 2 试验部分

## 2.1 仪器

电炉,水容器皿,玻璃杯.

## 2.2 试剂

4N 金属铊,高纯硫酸,离子交换水.

## 2.3 工艺流程

4N 铊块 → 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 洗涤 → 离子交换水冲洗 → 熔化 → 制粒 → 稀硫酸溶解 → 过滤 → 重结晶数次 → 烘干 → 分装.

# 3 试验结果与分析

### 3.1 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的生成

为了使反应顺利进行, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中不含过量 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及杂质含量低于 1%, 必须降低 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 用量, 并采取水浴加热. 将硫酸和离子交换水按体积比 1:3 混合均匀, 然后加入到存放铊块的烧杯中, 加热, 生成 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 其反应式为:



为了除去 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的其它金属盐, 需将 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 进行数次重结晶.

### 3.2 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的溶解度

在常温下, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在不同浓度的硫酸溶液中有不同的溶解度, 其溶解度见表 2.

表 2 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在硫酸溶液中的溶解度(25℃)

Table 2 Solubility of Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in different sulfuric acid solutions

饱和溶液组分 $w/\%$		固相
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0	5.20~5.23	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3.52~29.28	6.78~20.72	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
29.3~37.49	23.22~32.35	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + TIH <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
37.49~41.65	34.08~30.79	TIHSO <sub>4</sub> + TIH <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
38.25~40.44	32.77~36.85	TIHSO <sub>4</sub>
37.62	56.99	TIHSO <sub>4</sub> + Tl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
37.31~36.91	58.52~62.75	Tl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

从表 2 可以看出, 在硫酸溶液中 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的溶解度较大, 并且硫酸浓度增大, 其溶解度增大. Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在硫酸溶液中的溶解度不仅与硫酸的浓度有关, 还与溶液的温度有关. 由图 1 可知, 随着温度升高, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶解度增大.

### 3.3 重结晶

利用 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在水中溶解度不大的性质, 在重结晶溶解时可加入离子交换水. 水浴加热使晶体溶解, 一般将温度控制在 80℃ 左右, 待晶体全部溶解后, 让溶液慢慢冷却, 取大晶体烘干, 蒸去过量的硫酸.

将无水 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶于硫酸化的离子交换水中, 重结晶三次. 结晶时采取自然冷却, 由于结晶的过程需要较长的时间, 为防止尘埃沾污, 结晶皿上最好盖上有孔的石英玻璃, 这样水蒸汽可

从石英玻璃的孔隙中逸出,又防止尘埃进入。

在结晶过程中需陈化放置一夜,经过陈化,细小晶体溶解而粗大晶体成长,小晶体与大晶体同时存在于溶液中,如果溶液对大晶体已达饱和,则对于小于  $2\ \mu\text{m}$  的微小晶体尚未饱和,于是小晶体将逐渐溶解,溶解到一定程度后,对大晶体来说溶液为饱和溶液,离子将在大晶体表面上析出,这时对小晶体又变为不饱和,小晶体又继续溶解,如此循环,小晶体不断溶解,大晶体不断长大,经过陈化后,晶体不但颗粒变大而且更纯净,大晶体表面积较小,吸附杂质较少,此外,小晶体内部杂质在溶解过程中转入溶液,这样达到了进一步净化的目的。重结晶试验结果见表3。

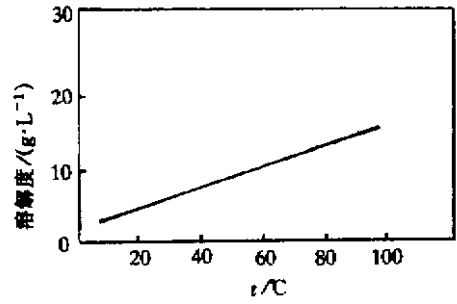


图1 在硫酸溶液中  $Tl_2SO_4$  的溶解度与温度的关系  
Fig.1 The relation between the solubility of  $Tl_2SO_4$  in sulfuric acid and the temperature

表3 重结晶试验结果

Table 3 Test results of recrystallization

试验编号	$Tl_2SO_4$ 晶体成分 $\omega/\%$				$\text{pH}^{1)}$
	$Tl_2SO_4$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Cu}^{2+}$	
一次结晶 94-1	99.4	<0.002	<0.01	<0.01	3
一次结晶 94-2	98.13	<0.002	<0.01	<0.01	2
一次结晶 94-3	99.81	<0.002	<0.01	<0.01	$\geq 3$
一次结晶 94-4	<99	<0.002	<0.01	<0.01	2.5
一次结晶 94-5	99.78	<0.002	<0.01	<0.01	5.0
一次结晶 94-6	99.77	<0.002	<0.01	<0.01	5.0
一次结晶 94-7	99.47	<0.002	<0.01	<0.01	4.0
三次重结晶 94-2 A	99.69	<0.002	<0.01	<0.01	4.5
三次重结晶 94-8	99.63	<0.002	<0.01	<0.01	4.5

注: 1) 配成 2%  $Tl_2SO_4$  水溶液的 pH.

从表3 试验数据可以看出,经过反复结晶陈化,  $Tl_2SO_4$  可达到规定指标,水溶解试验合格,最后再从结晶的余液中回收  $Tl_2SO_4$ .

## 4 结 论

本工艺流程简单、操作方便,制取的  $Tl_2SO_4$  晶体,  $\omega(Tl_2SO_4) \geq 99\%$ ,  $\omega(\text{Cl}^-) \leq 0.01\%$ ,  $\omega(\text{Cu}^{2+}) \leq 0.01\%$ ,  $\omega(\text{NO}_3^-) \leq 0.002\%$ , 2% 水溶液  $\text{pH} \leq 3$ , 水溶解试验合格。

## 参考文献:

- [1] 周令治. 稀有金属冶炼 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.  
[2] 宋玉林, 董贞. 稀有金属化学 [M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 1991.

## Trial-production of $Tl_2SO_4$

WANG Hong-gang , XI Hong-jie

( *High-purity Institute of Huludao Zinc Plant , Huludao 125003 ,China* )

**Abstract** : The  $Tl_2SO_4$  crystal with over 99% purity can be produced , based on  $Tl_2SO_4$  formed by reaction of sulfuric acid to thallium and then removing impurities by recrystallization.

**Key words** : sulfuric acid ; thallium ; recrystallization ; thallium sulfate



## 广州有色金属研究院的功能材料

利用在“稀有”及“稀散”金属提取冶金技术的优势 ,广州有色金属研究院在功能材料用基础原料及新型功能材料方面 ,进行了卓有成效的研究开发 ,并形成了一定规模的生产 .

- 能源材料 : 泡沫镍、纳米晶贮氢合金、锂钴氧化物、锂电池配套试剂 .
- 电子信息材料 : 过压保护低熔点合金、复印机硒鼓感光材料、钒酸钇粉体、半导体致冷元器件、SMT用锡铅焊粉、钨铜封装热沉材料、高纯硒、碲金属 .
- 催化材料 : RN 系列加氢催化剂 .
- 生物医用材料 : 低杨氏模量齿科植入材料、钛齿科材料、生物活性涂层材料 .