

纯化学物质的制备

[苏] Ю. В. 卡里亚金 著
И. И. 安格洛夫

任 道 华 译

山西科学教育出版社

纯化学物质的制备

〔苏〕 Ю·В·卡里亚金 著
И·И·安格洛夫

任道华 译

山西科学教育出版社

纯化学物质的制备

【苏】Ю·В·卡里亚金 著
И·И·安格洛夫

任道华 译

山西科学教育出版社出版（太原并州北路十一号）

山西省新华书店发行 山西新华印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：22.25 字数：496 千字

1986年7月第1版 1986年7月太原第1次印刷

印数：1—3,700 册

书号：15370·23 定价：4.60 元

内 容 简 介

这是一本化学化工类工具书，原著《ЧИСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА》在苏联是一本纯化学物质方面的权威著作。书中所述纯物质的制备方法简单可靠，且大都可普通条件下制得。

本书适用范围较广，除可供化学化工专业的科研、生产人员使用外，还可作为化学化工专业高等及中等专业学校的教学与实验参考书，也可供其它专业有关人员阅读。

目 录

绪论.....	(1)	磷酸二氢铵.....	(33)
氮.....	(8)	磷酸氢二铵.....	(33)
二氧化氮及四氧化二氮.....	(10)	磷酸铵.....	(34)
一氧化二氮(笑气).....	(11)	氟化铵.....	(34)
一氧化氮.....	(12)	氯化铵.....	(35)
硝酸铝.....	(13)	高氯酸铵.....	(35)
溴化铝.....	(13)	铬酸铵.....	(36)
氢氧化铝.....	(14)	草酸铵.....	(36)
氧化铝.....	(15)	三氧化二硼.....	(36)
三硫化二铝.....	(16)	三氧化钨.....	(37)
硫酸铝.....	(16)	五氧化二碘(碘酸酐).....	(37)
氯化铝.....	(17)	三氧化钼(钼酸酐).....	(38)
氨.....	(18)	三氧化二砷(亚砷酸酐).....	(38)
亚硝酸铵.....	(20)	五氧化二砷(砷酸酐).....	(39)
硝酸铵.....	(21)	二氧化硒(亚硒酸酐).....	(40)
溴化铵.....	(21)	二氧化硫(亚硫酸酐).....	(40)
酒石酸铵.....	(22)	三氧化硫(硫酸酐).....	(42)
酸式酒石酸铵.....	(22)	三氧化二铋(亚铋酸酐).....	(43)
钨酸铵.....	(23)	五氧化二铋(铋酸酐).....	(44)
重铬酸铵.....	(23)	二氧化碲(亚碲酸酐).....	(45)
碘化铵.....	(24)	三氧化碲(碲酸酐).....	(46)
偏钒酸铵.....	(25)	五氧化二磷(磷酸酐).....	(46)
多硫酸铵.....	(26)	三氧化铬(铬酸酐).....	(47)
钼酸铵.....	(26)	氙.....	(48)
过硫酸铵.....	(27)	硝酸钡.....	(48)
硫氰化铵.....	(28)	氢氧化钡.....	(49)
硫化铵.....	(29)	氧化钡.....	(50)
酸式硫化铵(硫氢化铵).....	(30)	过氧化钡.....	(51)
硫酸铵.....	(30)	硫化钡.....	(51)
碳酸铵.....	(31)	硫酸钡.....	(52)
碳酸氢铵.....	(31)	碳酸钡.....	(53)
醋酸铵.....	(32)	醋酸钡.....	(53)

氯化钡	(54)
氯酸钡	(54)
铬酸钡	(55)
氟化硼	(55)
溴	(56)
五氧化二钒	(58)
硫酸氧钒	(59)
二氯氧钒	(60)
铋	(60)
硝酸铋	(61)
硝酸氧铋(碱式硝酸铋)	(61)
三氧化二铋	(62)
三氯化铋	(62)
水	(63)
氢	(65)
多硫化氢	(67)
过氧化氢	(68)
胼(联氨)	(69)
水合胼	(70)
硫酸胼	(70)
盐酸胼	(71)
硫酸羟氨	(72)
盐酸羟氨	(73)
铁	(73)
硝酸铁	(74)
溴化亚铁	(76)
溴化铁	(77)
氢氧化铁	(77)
四氧化三铁	(78)
氧化铁(三氧化二铁)	(78)
硫化铁	(79)
硫酸亚铁	(81)
硫酸铁	(82)
氯化亚铁	(83)
三氯化铁	(84)
金	(86)
碱石灰	(87)
次氯酸钙(漂白粉)	(87)

碘	(88)
一氯化碘	(89)
三氯化碘	(90)
镉	(90)
硝酸镉	(91)
氧化镉	(91)
硫酸镉	(92)
碳酸镉	(93)
乙酸镉(醋酸镉)	(94)
氯化镉	(94)
亚硝酸钾	(95)
硝酸钾	(96)
氟硼酸钾	(97)
溴化钾	(97)
溴酸钾	(98)
氢氧化钾	(99)
重铬酸钾	(100)
亚铁氰化钾(黄血盐)	(100)
铁氰化钾(赤血盐)	(101)
碘化钾	(102)
碘酸钾	(103)
酸式碘酸钾	(104)
高碘酸钾	(105)
锰酸钾	(106)
高锰酸钾	(106)
过(二)硫酸钾	(107)
酒石酸钾钠	(108)
碳酸钾钠	(108)
焦亚硫酸钾	(108)
焦硫酸钾	(109)
酸式焦锑酸钾	(109)
硫氰化钾	(110)
硫酸钾	(111)
硫酸氢钾	(111)
硫代碳酸钾	(112)
碳酸钾	(112)
碳酸氢钾	(113)
磷酸二氢钾	(113)

磷酸氢二钾.....	(114)	钼酸.....	(145)
氯化钾.....	(114)	过一硫酸.....	(146)
酸式氯化钾.....	(115)	砷酸.....	(147)
氯化钾.....	(115)	亚硝基硫酸.....	(147)
氯酸钾.....	(116)	锡酸.....	(149)
高氯酸钾.....	(117)	焦硫酸.....	(149)
铬酸钾.....	(117)	焦磷酸.....	(150)
氰化钾.....	(118)	氯铂酸.....	(151)
草酸钾.....	(119)	亚硒酸.....	(151)
硝酸钙.....	(120)	硒酸.....	(152)
氢氧化钙.....	(121)	硫酸.....	(153)
氧化钙.....	(122)	盐酸.....	(153)
硫化钙.....	(122)	碲酸.....	(156)
硫酸钙.....	(123)	乙酸.....	(157)
碳酸钙.....	(124)	铀酸.....	(158)
醋酸钙.....	(124)	亚磷酸.....	(158)
氟化钙.....	(125)	磷酸.....	(159)
氯化钙.....	(125)	连二磷酸.....	(160)
碳硅胶.....	(127)	次磷酸.....	(160)
铝铵矾.....	(128)	钨磷酸.....	(161)
铝钾矾.....	(128)	钼磷酸.....	(162)
铁铵矾.....	(129)	氢氟酸.....	(162)
铬钾矾.....	(129)	高氯酸.....	(164)
氧.....	(130)	氯酸.....	(166)
硝酸.....	(132)	次氯酸.....	(167)
硼酸.....	(134)	氯磺酸.....	(167)
氢溴酸.....	(135)	氢氰酸.....	(168)
溴酸.....	(137)	草酸.....	(169)
钨酸.....	(138)	硝酸亚钴.....	(170)
氯金酸.....	(138)	三氯六氨合钴.....	(171)
氢碘酸.....	(139)	氢氧化钴.....	(171)
高碘酸.....	(140)	二氯化钴.....	(172)
(正) 碘酸.....	(140)	三氧化二钴.....	(174)
硅酸.....	(142)	硫酸亚钴.....	(175)
硅代钨酸.....	(143)	三氟化钴.....	(176)
硅钼酸.....	(144)	碳酸钴.....	(176)
氟硅酸.....	(144)	醋酸钴.....	(177)
偏磷酸.....	(145)	可溶性淀粉.....	(177)

二氧化硅·····	(177)	亚硝酸钠·····	(203)
氢化铝锂·····	(178)	硝酸钠·····	(204)
硫酸锂·····	178)	钠汞齐·····	(205)
碳酸锂·····	(179)	氨基(化)钠·····	(205)
氯化锂·····	(179)	磷酸氢铵钠·····	(206)
镁氧剂·····	(180)	四硼酸钠·····	(206)
硝酸镁·····	(180)	溴化钠·····	(207)
氧化镁·····	(180)	酒石酸钠·····	(208)
过氧化镁·····	(181)	酒石酸氢钠·····	(280)
硫酸镁·····	(182)	铋酸钠·····	(209)
碳酸镁·····	(182)	铈酸钠·····	(210)
碱式碳酸镁(镁白)·····	(183)	氢氧化钠·····	(210)
醋酸镁·····	(183)	连二亚硫酸钠·····	(211)
氯化镁·····	(184)	重铬酸钠·····	(212)
高氯酸镁·····	(184)	碘化钠·····	(213)
硝酸锰·····	(185)	酸式高碘酸钠·····	(214)
氧化锰·····	(186)	亚硝酸钴钠·····	(214)
二氧化锰·····	(186)	硅酸钠·····	(215)
硫酸锰·····	(187)	氟硅酸钠·····	(216)
碳酸锰·····	(189)	偏钒酸钠·····	(216)
二氯化锰·····	(190)	偏亚砷酸钠·····	(217)
铜·····	(191)	偏铈酸钠·····	(217)
硝酸铜·····	(192)	偏磷酸钠·····	(218)
溴化亚铜·····	(192)	甲酸钠·····	(218)
溴化铜·····	(193)	过硼酸钠·····	(219)
氢氧化铜·····	(193)	过二硫酸钠·····	(219)
碘化亚铜·····	(194)	一亚硝基五氰铁酸钠(硝普钠)·····	(220)
氧化亚铜·····	(195)	原钒酸钠·····	(221)
氧化铜·····	(195)	原砷酸钠·····	(221)
硫酸铜·····	(197)	过氧化钠·····	(222)
碱式碳酸铜·····	(198)	焦亚硫酸钠·····	(222)
醋酸铜·····	(198)	焦硫酸钠·····	(223)
氯化亚铜·····	(199)	焦磷酸钠·····	(224)
氯化铜·····	(200)	焦磷酸二氢钠·····	(224)
砷·····	(201)	五硫化二钠·····	(225)
三硫化二砷·····	(201)	亚硫酸钠·····	(225)
三氯化砷·····	(202)	亚硫酸氢钠·····	(226)
钠·····	(202)	硫化钠·····	(226)

硫代硫酸钠·····	(227)	硝酸亚汞 (I) ·····	(256)
硫酸钠·····	(228)	硝酸汞·····	(256)
硫酸氢钠·····	(228)	溴化亚汞·····	(257)
碳酸钠 (苏打) ·····	(229)	溴化汞·····	(257)
碳酸氢钠·····	(230)	碘化亚汞·····	(258)
醋酸钠·····	(231)	碘化汞·····	(259)
次磷酸钠·····	(231)	氧化汞 (I) (氧化亚汞) ·····	(259)
钨磷酸钠·····	(233)	氧化汞·····	(260)
磷酸二氢钠·····	(234)	硫化汞·····	(260)
磷酸氢二钠·····	(235)	硫酸亚汞·····	(261)
磷酸钠·····	(235)	硫酸汞·····	(261)
铝磷酸钠·····	(236)	醋酸汞·····	(262)
氯化钠·····	(237)	氯化亚汞 (甘汞) ·····	(262)
氯化钠·····	(237)	氯化汞·····	(263)
次氯酸钠·····	(238)	铅·····	(264)
氯酸钠·····	(238)	铅汞齐·····	(264)
高氯酸钠·····	(239)	硝酸铅·····	(265)
草酸钠·····	(240)	氢氧化铅·····	(265)
硝酸镍·····	(240)	碘化铅·····	(266)
硫酸镍铵·····	(241)	一氧化铅·····	(266)
三氧化二镍·····	(242)	四氧化三铅·····	(267)
硫酸镍 (II) ·····	(242)	二氧化铅·····	(268)
碱式碳酸镍·····	(243)	硫化铅·····	(269)
二氯化镍·····	(243)	硫酸铅·····	(269)
臭氧·····	(244)	碳酸铅·····	(270)
锡·····	(246)	醋酸铅·····	(270)
氧化锡 (II) ·····	(247)	二氯化铅·····	(271)
二氧化锡·····	(247)	铬酸铅·····	(272)
二硫化锡·····	(248)	硒·····	(273)
硫酸亚锡·····	(248)	硫·····	(274)
硫酸锡·····	(249)	溴化硫·····	(275)
氯化亚锡·····	(249)	氯化硫·····	(276)
四氯化锡·····	(250)	六氟化硫·····	(276)
二氯化钨·····	(252)	银·····	(277)
铂·····	(252)	亚硝酸银·····	(279)
二氯化铂·····	(253)	硝酸银·····	(280)
四氯化铂·····	(253)	溴化银·····	(281)
汞·····	(254)	重铬酸银·····	(281)

碘化银.....	(282)	八氧化三铀.....	(307)
氧化银.....	(282)	三氧化铀.....	(308)
硫酸银.....	(283)	硝酸铀酰 (硝酸双氧铀)	(308)
氯化银.....	(283)	硫酸铀酰 (硫酸双氧铀)	(309)
氯化银.....	(283)	醋酸铀酰 (醋酸双氧铀)	(309)
铬酸银.....	(284)	光气.....	(310)
硫化氢.....	(284)	碘化磷.....	(311)
二硫化碳.....	(286)	磷.....	(312)
摩尔盐 (硫酸亚铁铵)	(286)	三溴氧磷.....	(313)
硝酸铟.....	(287)	五溴化磷.....	(314)
氢氧化铟.....	(288)	五氯化磷.....	(315)
硫化铟.....	(288)	三溴化磷.....	(316)
碳酸铟.....	(289)	三碘化磷.....	(317)
氯化铟.....	(289)	三氧化二磷.....	(317)
氯化硫酰.....	(290)	三硫化四磷.....	(318)
铋.....	(291)	三氯化磷.....	(319)
五硫化二铋.....	(292)	三氯氧磷.....	(320)
五氯化铋.....	(293)	氟.....	(321)
三溴化铋.....	(293)	氯.....	(322)
三硫化二铋.....	(294)	铬.....	(324)
三氯化铋.....	(294)	硝酸铬.....	(324)
三氯化铋.....	(295)	氢氧化铬.....	(325)
氯化铋.....	(296)	三氧化二铬.....	(326)
硝酸铈.....	(296)	硫酸铬.....	(327)
碲.....	(297)	二氯化铬.....	(328)
二氯亚砷.....	(297)	三氯化铬.....	(328)
二氧化钛.....	(298)	王水.....	(330)
硫酸钛.....	(298)	硝酸铈铵.....	(331)
三氯化钛.....	(299)	二氧化铈.....	(332)
四溴化钛.....	(300)	硫酸铈.....	(332)
四氯化钛.....	(301)	硫酸高铈.....	(333)
硝酸钍.....	(302)	铈.....	(333)
二氧化钍.....	(302)	硝酸铈.....	(335)
硫酸钍.....	(303)	铈汞齐.....	(335)
碳.....	(303)	氯化铈铵.....	(336)
二氧化碳.....	(304)	氢氧化铈.....	(336)
一氧化碳.....	(305)	碘化铈.....	(337)
四氯化碳.....	(306)	氧化铈.....	(337)

硫化锌.....	(338)	醋酸锌铈酐.....	(341)
硫酸锌.....	(339)	二磷化三锌.....	(342)
碳酸锌.....	(340)	磷酸锌.....	(343)
醋酸锌.....	(340)	氯化锌.....	(343)

绪 论

化学试剂及其提纯

最近十年来化学界取得了巨大成就，同样，在纯物质领域中也获得了颇为可观的技术进展。近三、四十年来，纯物质概念本身（尤其是“化学纯”概念）已经发生了根本改变，同时，实验室所用的试剂也有了更高的要求，此外，还建立了从事特纯和超纯物质研究的化学部门。

在30年前，如果试剂中各元素杂质的含量在 $10^{-2} \sim 10^{-3}\%$ 之间，即可认为是比较高级的试剂，而目前我国制造的超纯材料中，各种杂质的含量均不超过 $10^{-6} \sim 10^{-10}\%$ 。

应当注意到在纯物质的生产过程中，杂质的含量从0.1~1%降低到0.01%一般是很容易达到的，但进一步的提纯却要复杂得多，并且是一项艰巨的任务。任何一种杂质的含量从 $10^{-3}\%$ 开始，再降低一个数量级都需要采取专门的方法进行提纯。

在杂质含量为 $10^{-3}\%$ 或更低数量级的特纯级产品的生产过程中，困难会大大增加。这种产品的生产，须在装有精密过滤空气设备的专门房间里进行，且完全没有金属物体，并要求使用特种塑料制成的器皿。采用一般的蒸馏水（即使是经过二次或三次蒸馏过的）是绝对不允许的，只能采用经离子交换树脂处理过的蒸馏水。为防止手上或工作服上的各种污秽落入，须采取严密措施。操作者应穿涤纶（不起毛的）工作服和特制拖鞋，并戴上橡皮手套。

在试剂的使用过程中，应牢牢记住，降低杂质的含量即使是一个数量级，都能使试剂的价值有十分明显的提高（以几何级数提高），因此不十分重要的工作不应当采用高纯度制剂。

按照苏联实际情况，将试剂分为“纯级品”、“分析纯品”、“化学纯品”和“特纯级品”，后者有时用几种不同的标号来区别。

“纯级品”试剂可成功地用于各种类型的教学及生产性的实验工作中。

“分析纯品”试剂，正如它名字所指出的，可用于高精度的分析工作中。在这种试剂中，杂质的含量应少到一般不会使分析结果出现可以觉察到的误差，这种试剂完全能用于普通科研工作中。

“化学纯”试剂是专门用于极为重要的科研工作中，同样也可用于分析实验中作为滴定标准溶液的物质。

实际上，以上三种等级的试剂包括了一般用途的所有试剂。更高纯度的制剂（《特纯级》）只严格地用于特殊目的，即在杂质的含量连 $10^{-6}\%$ 都不允许的情况下才能使用。这种制剂主要用于半导体材料工业、无线电电子学及量子动力学方面，绝不允许盲目地使用宝贵的特纯物质去完成普通的分析工作及一般的科研工作任务。

特纯物质共分三个等级 (A、B、C)，其中 A 级又分 A₁ 亚级 (主成份含量为 99.9%) 和 A₂ 亚级 (主成份含量为 99.99%)；相应的 B 级也按主成份的含量分为 B₁、B₂、B₃ 和 B₄ 等亚级；最后由超纯物质组成 C 级，它又分成 C₁~C₁₀ 等四个亚级。

为区别特纯物质的各亚级，采用了不同的记号，即在每一亚级试剂的包装上都贴着不同颜色的商标：

亚级：	商标颜色：	主成份含量%：	杂质含量%：
A ₁	棕色	99.9	10 ⁻¹
A ₂	灰色	99.99	10 ⁻²
B ₁	蓝色	99.999	10 ⁻³
B ₂	青色	99.9999	10 ⁻⁴
B ₃	暗绿	99.99999	10 ⁻⁵
B ₄	淡绿	99.999999	10 ⁻⁶
C ₁	红色	99.9999999	10 ⁻⁷
C ₂	玫瑰	99.99999999	10 ⁻⁸
C ₃	橙色	99.999999999	10 ⁻⁹
C ₁₀	淡黄	99.9999999999	10 ⁻¹⁰

特纯物质的分级也有别的方法，如化学试剂及特纯物质科学研究所 (NPEA) 建议：按照能说明制剂纯度特征的固定微量杂质的总含量来分级。例如：对特纯级的 SiO₂，规定了十种杂质 (Al、B、Fe、Ca、Mg、Na、P、Ti、Sn、Pb)，并且它们的总含量不超过 10⁻⁵%，这样的制剂用代号“特纯 10-5”表示。高纯度制剂的包装绝不允许用带有污染源的玻璃容器，经常采用聚乙烯容器，当然采用聚四氟乙烯制作的容器会更好。

本书中所介绍的纯物质一类，主要是用于普通化学试验工作中。在制备特纯物质的诸方法中一般不宜采用，除非是用简单的操作即可达到高纯度提纯的特殊情况下。

下面对现代试剂生产中所采用的各种提纯方法予以简单的评论。

重 结 晶

在盐类和其它电解质以及有机化合物的所有提纯方法中，按其实用价值来讲，处于首位的应当是重结晶。这是因为在所有的粗提纯过程中，它不仅简单易行，而且行之有效。

利用盐类加热时溶解度会升高这一点，可制备沸点下的饱和溶液，并进行过滤以除去机械杂质，然后进行冷却，这时往往能够成功地获得相当纯的盐的结晶体。本过程仅与冷却时在溶液中主成份所出现的过饱和程度有关，与此同时，盐也作为一种杂质，以一定数量的百分比留在母液中，粗略地说重结晶过程基本如此。

实际上重结晶过程还是比较复杂的，因为在这个过程中伴随着一系列别的过程同时发生。这会大大降低结晶时的提纯效率，例如，杂质的离子或分子能够被主要物质生成

的结晶所机械夹带（吸留作用）。尽管在形成比表面积不大的粗大结晶时，吸附作用较小，但在晶体表面上或多或少的吸附作用仍然是不可避免的。当主成份盐的离子与杂质离子的大小相差不到10~15%，并且二种物质在结晶时处于同一体系中时，即可形成固溶体（同晶现象）。因此在晶体增长过程中可能会出现杂质的离子部分地取代主成份盐类离子的现象。与此同时，各种尺寸的、不相干的离子的夹带，都有可能发生，这就使得被吸附离子周围的晶体有所增长，由于这些离子没有进入固溶体，所以晶体的晶格是有缺陷的。

非常明显，同晶物质原则上是不能用结晶作用进行分离的。这时，不得不采用特殊方法进行处理。例如：在提纯制造人造红宝的铝铵矾时，采用重结晶法不能成功地除去 Fe^{3+} 杂质，就是因为铝铵矾与铁铵矾是属于同晶的。当 $\text{pH}=2$ 时提纯系数不超过10，但若将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 时，同晶现象消除，提纯系数竟达100。

用重结晶法提纯物质的效率也取决于物质的溶解度。例如：溶解度在5~30%范围的比溶解度在75~85%范围的，提纯进行的完全得多。由此可见，提纯极易溶解的物质时，不宜采用重结晶法。

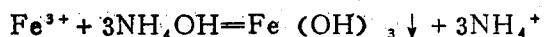
吸附生成固溶体与离子夹带物质的总和一般用术语“共同沉淀”表示。显然，在利用重结晶方法提纯物质时，共同沉淀作用是不利的，但在一些其它场合，它却是除去少量杂质的极为有效的方法〔可参看《吸附》与《化学沉淀》章节〕。

在大多数情况下，重结晶要重复进行几次。这主要取决于称之为分配系数（即杂质在晶体与溶液之间的分配关系 $K = \frac{N_{\text{固体}}}{N_{\text{液体}}}$ 的值）。

这里 N 代表杂质在固相或液相中的克分子份数。 K 值越小，则在一次结晶过程中提纯得越完全（因为有较多的杂质留在液溶中）。至于多次结晶或者只是分开结晶的简单重复，或者象结晶塔那样是一种多级过程。后面要谈到的区域熔化就是一种多级重结晶的处理方法。

化学沉淀作用

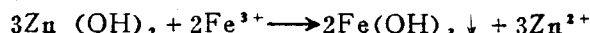
将杂质（或主要物质）转变为沉淀是使物质进行分离（其中包括试剂的提纯）的最简单的方法之一。在适当试剂作用下，使混合物中的某组分生成难溶化合物而被除去，这是能够做到的。例如，在 NH_4OH 作用下，可以除去 NH_4Cl 中的 Fe^{3+} 杂质：



最需要经常探讨的是：每一种能够与沉淀剂起反应并生成难溶化合物的离子间的结合问题。在这种情况下，必须采用溶度积（ Π P）的差别，同时还要确立具有最大溶解度（即 Π P 的最大值）的电解质被留在溶液中这个规则。例如，为分离出 Sr^{2+} 盐中的 Ba^{2+} 杂质，只要往被提纯的盐溶液中添加少量的 H_2SO_4 就够了。因为 $\Pi\text{P}_{\text{BaSO}_4} = 0.87 \times 10^{-10}$ 而 $\Pi\text{P}_{\text{SrSO}_4} = 2.8 \times 10^{-7}$ 。显然溶解度较小的 BaSO_4 会首先析出，待它差不多完全析出后，剩余的 H_2SO_4 才使某些 Sr^{2+} 以 SrSO_4 形式沉淀下来。

固体物质也常常利用沉淀方式来分离杂质。例如：为除去 ZnSO_4 中的杂质 Fe^{3+} ，

先用碱从少量溶液中沉淀出 $Zn(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 混合物来,然后用水洗涤沉淀,并将它倒入被提纯的溶液中去,由于 $Zn(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 的溶解度有着明显的差别 ($\Pi_{Zn(OH)_2} = 7.1 \times 10^{-18}$, $\Pi_{Fe(OH)_3} = 3.2 \times 10^{-38}$ 。)故 $Zn(OH)_2$ 沉淀较易被溶解,而 Fe^{3+} 将以 $Fe(OH)_3$ 形式从溶液中沉淀下来:



从下面的平衡常数值我们可以看出,该过程实际上是能够进行到底的:

$$K = \frac{\Pi_{Zn(OH)_2}^3}{\Pi_{Fe(OH)_3}^2} = \frac{(7.1 \times 10^{-18})^3}{(3.2 \times 10^{-38})^2} = 3.5 \times 10^{22}$$

那些基于使一种物质在生成沉淀的同时,而把另一种物质变成能溶解的稳定络合物,从而使二种物质分离的方法,同样具有很大的意义。

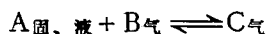
B·A·索科尔和 A·B·布龙贝格及其助手们曾研究过适合于制备纯物质的沉淀物质与沉淀条件之间的依赖关系。

目前正广泛采用能够除去杂质从而达到高纯度提纯的有机沉淀剂。例如:用铜铁灵或肟的沉淀作用。

使杂质与无机或有机捕集剂 (каллектор) 产生共同沉淀的方法同样也被广泛采用。所谓捕集剂即在发生沉淀时它能够与被分离的杂质形成共同沉淀。这个方法可以达到用普通化学方法进行沉淀时所不能达到的高纯度的提纯。例如在 $ZnSO_4$ 溶液中为除去 As 和其它杂质而进行深度提纯时,先加入 $Fe_2(SO_4)_3$,再加入 $ZnCO_3$ 糊剂,沉下来的 $Fe(OH)_3$ 吸附着溶液中的 As、P 和 Pb 等杂质。

传递 (转移) 反应

本方法广泛地应用于半导体技术和无线电电子学中的特纯物质的制备。它的原理是将被提纯的固体或液体物质 A 按可逆反应和气体物质 B 相互作用,生成转移到系统另一部分的气态产品 C,由于那里条件的改变,使产品 C 进行分解从而得到纯物质 A:



将金属镍通过羰基化 (蒙德法) 的提纯就是传递反应的典型例子。即镍粉在 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 下用一氧化碳进行处理:



生成的气态产品 $Ni(CO)_4$ 进入反应设备的另一部分,并在那里于 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 下进行分解,制得纯镍,而 CO 则重新回到系统中使用。

传递反应方法可用于各种各样 (简单的或复杂的) 纯物质的制备。卤素、卤化氢、水蒸汽、氧、氢等都经常用来做传递剂。例如:在制备特纯级的 Ni、Cu、Fe、Cr、Si、Ti、Hf、Th、V、Nb、Ta、和 U 时采用碘。

传递的方向 (从低温区到高温区或相反) 由反应的热力学性质 (热效应符号) 决定,在放热反应中,象上面举的镍提纯的例子那样,物质移向较高温度区。

本方法也适合于某些元素的分离提纯,但这些元素间需有着不同的化学性质,对于

同族元素的深度分离提纯本方法是不适宜的。由于该反应是在密闭容器中进行，又不需要大量试剂，因此全部操作都可在不十分苛刻的条件下进行，这也是传递反应的一个优点。

蒸馏和精馏

用蒸馏法提纯物质是根据：在液体混合物进行蒸发时，通常得到与液体混合物组成不相同的蒸汽，且蒸汽中的易挥发组分得到浓缩，因此可以从混合物中除去低沸点杂质；或相反，将主要物质蒸出，使高沸点杂质留在蒸馏设备中。有时也常会遇到这样的蒸馏体系，即在进行蒸馏时，蒸出来的各组分之比是固定不变（共沸混合物）的，这时利用蒸馏来进行分离提纯显然是不可能的。HCl的水溶液（含20.24%的HCl）和乙醇水溶液（含95.57%的C₂H₅OH）都可作为共沸混合物的例子。

为制备纯物质（特别是在深度提纯时）最好是用精馏（即蒸馏与冷凝的自动配合过程）来代替简单的蒸馏。

这里没有必要详细地阐述精馏理论，仅指出在精馏塔内上升的蒸汽遇到不同组分的冷凝液时，蒸汽中难挥发组分被冷凝成液体，而液体中的易挥发组分则变成蒸汽。当蒸汽通过蒸馏塔的许多塔板（塔盘）时，蒸汽中的易挥发组分极为有效地被浓缩到这种程度，即当它从塔里出来时，实际上只含有易挥发组分（或共沸混合物）。其分离程度取决于气相与液相相比，杂质减少的程度。计算表明，即使杂质的含量在平衡气相中仅比液相中少10%，那么在现代实验室里，用高1—2米的精馏塔经精馏后可使提纯效果高达10⁵倍（或更高）。这也说明了在纯物质的生产中为什么广泛地采用蒸馏和精馏。众所周知，精馏不仅可用于液体物质的提纯，而且可用于液化气体（氧、氮、惰性气体等等）的分离。

最近几年来开始用精馏法对许多比较容易蒸发的固体物质进行提纯。例如：它成功地将氯化铝（除去铁）、硫（除去硒）、SiCl₄、Zn、Cd、SbCl₃等进行了提纯，使杂质的含量降到10⁻⁴%，甚至更低到10⁻⁷%。因此精馏可以认为是非常有效的深度提纯方法。应当指出，在低温下的精馏提纯效果特别好，当温度升高时，由于设备材料的影响，会使得被提纯物质中的杂质含量明显地增加。

萃 取

特别是在分析化学中，作为物质分离的萃取法已沿用几十年了，但只是最近在制备纯的和超纯的物质方面才显示出它的特别重要的意义。本方法是利用原混合物溶液与有机溶剂液体不相混溶这一点，从而由多组分溶液中提取出一种来。被萃取组分在溶液与有机溶剂层中的分配比例，取决于分配系数值的大小：

$$K = \frac{C_{\text{有机}}}{C_{\text{溶液}}}$$

萃取法的优点如下：

a)在分配系数足够大时,萃取可以在非常稀的溶液中进行。6)萃取时不产生共同沉淀,并且被萃取物质能够定量地以纯物质形式被分开。b)本方法能够将其它方法不能分离的物质分开,例如双氧铀盐在除去Fe、B、Mo等杂质时进行的提纯。

在大多数情况下是阳离子化合物与有机试剂(双硫棕、八羟基喹啉等)被萃取。乙醚、氯仿、胺和酯,特别是磷酸三丁酯,都经常用来作有机溶剂。

区域熔化

本方法是以固体熔化时,杂质在它里面具有不同溶解度为基础的。将固体试样(必须是净化过的,例如干净的金棒)慢慢地移动,通过一个狭窄的加热区,正处于加热区的试样逐渐熔化,试样中的杂质聚集在液相中,并随着试样移动,直到试样的末端熔化完毕时为止。一般区域熔化要重复多次,但常常是将试样通过几个加热区,以使提纯时间缩短几倍。

与精馏作用相比,设备构造简单,温度较低,提纯效率较高是区域熔化法的优点。例如,采用本方法可将锗提纯到杂质的含量为 $10^{-8}\%$ 。近年来越来越多的用于最重要目的的物质都是采用区域熔化法进行提纯的。本方法对于无机、有机产品的提纯同等有效。当然区域熔化并不是在任何情况下使用都有效,当二种金属形成固熔体时,它不但会象同晶盐类采用分步结晶法进行提纯一样是无效的,而且根本不能用,例如:用区域熔化法不能将金和银分开。

类似的原则是以乔赫拉利斯基提出的方法为基础制定的,液体物质在接近它的冰点温度下进行深度提纯时,采用低温区域熔化是十分有利的处理方法。

离子交换与吸附

特别是对于某些物质的深度提纯,离子交换同样也被认为是一种物质分离的有效方法。它的分离作用是靠离子交换树脂来进行的,这样的树脂是一些能够提供具有反应能力的 H^+ 或 OH^- (阳离子交换剂或阴离子交换剂)的高分子化合物。当电解质溶液通过这种树脂时,金属离子或酸根离子与相应的 H^+ 或 OH^- 进行离子交换。它能使盐转变为酸。例如:它可以用高碘酸钠溶液来制备纯的高碘酸。

有趣的是,它除去可采用普通的离子交换树脂外,还可以采用经硝酸或其它氧化剂处理过的氧化煤。它不同于属于阴离子交换剂的活性炭,氧化煤具有阳离子交换剂性质,它具有一定的选择能力。例如:它会从含有 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的溶液中差不多只吸附 Ca^{2+} (占98%),这就使它能够成功地用于多种盐类的提纯。例如从NaCl溶液中能完全除去 Mg^{2+} ,从 Mg^{2+} 盐、 Ca^{2+} 盐及 Zn^{2+} 盐溶液中有效地除去 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等等,因而得到提纯。利用10克氧化煤可以除去20立升浓度为10~30%的盐溶液中的微量杂质,并得到提纯。显然这是一种非常有前途的方法。

吸附剂对任何一种杂质的吸附能力,在很大程度上取决于这种杂质以何种化合物形式出现,因此最近几年来,广泛地采用杂质离子的转移。例如将杂质离子转移到二乙基