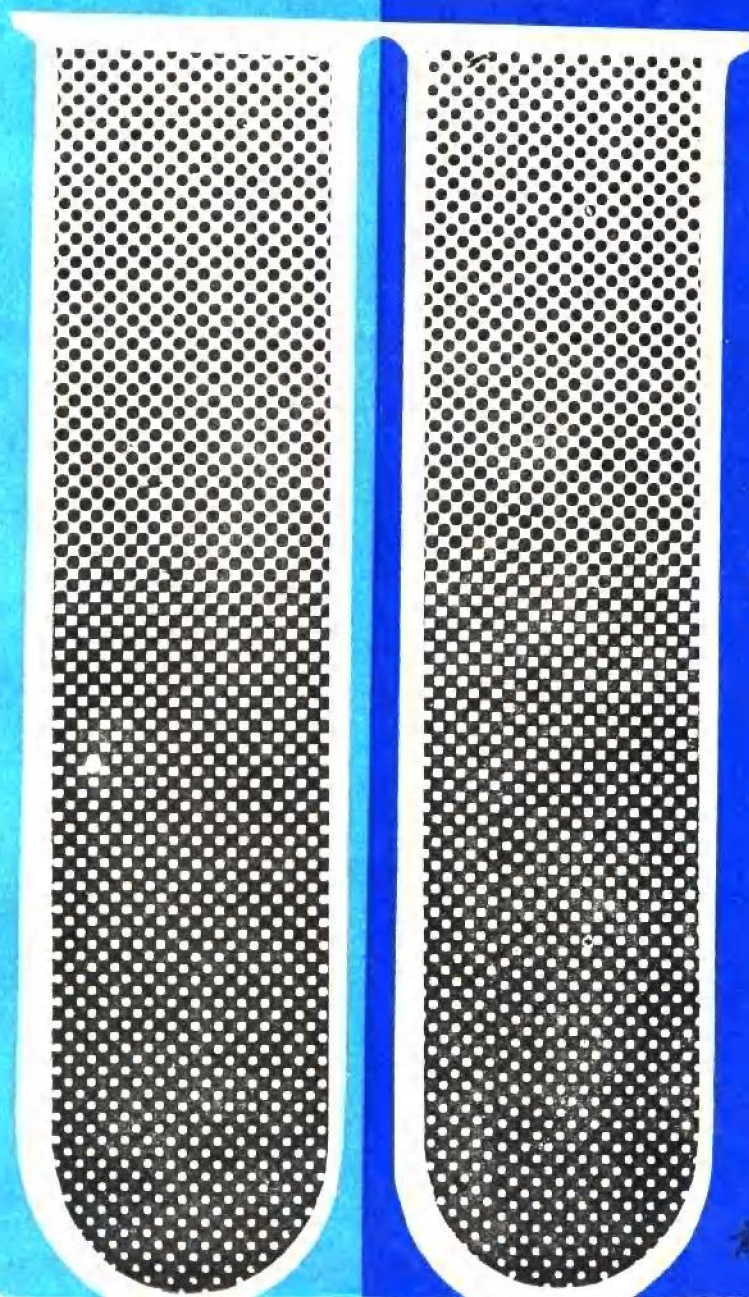


化学试剂与精细化学品 合成基础

(无机分册)

曹素忱(主编) 周端凡 尚慧珊 编



高等教育出版社

化学试剂与精细化学品合成基础

(无机分册)

曹素忱(主编) 周端凡 肖慧珩 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是根据我国化学工业部中级工培训计划的要求编写的教材。根据从事化学试剂和精细化学品生产的第一线技术人员应该掌握的基本理论和技术知识,将内容分为三个部分:化学基本理论、无机合成工艺、分离提纯方法。本书的特点是将化学的基本理论和技术知识有机的运用到化学试剂生产实际,是一本介绍生产实例较多,实用性很强的书。

本书可作为化学试剂和精细化学品生产的中级工培训教材,也可供从事化学试剂研究工作者参考。

本书经北京理工大学曹庭礼教授审稿。

化学试剂与精细化学品合成基础

(无机分册)

曹素忱(主编) 周端凡 肖慧荆 编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 22.25 插页 1 页 字数 507,000

1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷

印数 0,001—5,050

ISBN 7-04-003296-1/O·1001

定价 8.95 元

前 言

本书是化工部中级工培训计划(化工工艺类)中的一门专业课教材。适用于各类精细化工(包括化学试剂)中级工培训及中等专业学校,亦可供从事无机工艺的化学工作者参考。

1987年,北京市化工总公司教育处根据化工部(87)化教培字第37号文件召开了专门会议,制订了本教材的编写大纲。

鉴于当前同级工人的实际化学水平参差不齐,本教材一时难以适应某一层次的要求。在使用时,对中级工培训可根据实际需要酌情取舍。本书也可以作为高级工的培训教材,广泛用于化工行业的职业技术教育。

由于当前尚无同类教材可供参考,著者仅根据教材编写大纲,并征求了一些工程技术人员和工人的意见,结合自身在职工教育和试剂工厂生产实践中的经验,对教材作了以下几方面的考虑:

1. 内容和体系 化学试剂的生产工艺和所涉及到的基本理论是各类精细化工的基础。因此,本教材按化学试剂的内容编写,寓专业和基础于一体,使其具有更广泛的实用面。

化学试剂的品种多、门类广、质量高、生产技术复杂。如何选材才能统筹兼顾,颇费踌躇。考虑到本教材的宗旨是让中级工掌握生产精细化学品的基本理论和技术知识,因此本书精选了三部分内容:化学基本理论、无机合成工艺、分离提纯方法。

化学基本理论 选取通用无机试剂制备工艺中所用到的几类化学反应原理,如酸碱反应、沉淀反应、氧化还原反应、络合反应等作为基本内容,另安排了溶解和结晶一章。

无机合成工艺 从成百上千种通用试剂中选取了具有代表性的产品的生产工艺路线作为主要内容,并按产品门类结合元素周期表的体系编写。让读者对试剂合成有一定的规律可循,便于掌握和举一反三。

分离提纯方法 包括通用试剂生产中常用的分离提纯方法及其基本原理以及去除常见各类杂质的具体方法等。

2. 理论与实际相结合 针对技术教育的特点,本书既不偏重理论和概念,也不偏重实际操作的叙述,而是力求二者紧密结合。使之互相渗透,加深理解,为提高分析问题和解决问题的能力,打下较坚实的基础。

3. 承先启后 中级工培训的起点是高中或技校毕业生(达到初级工水平)。前期课程有“化学基础”、“化工基础”等,本教材力求与之相衔接。为了照顾当前中级工的实际水平,教材的起点稍低一些。但又必须为高级工培训打好基础,达到承先启后的作用。因此,本教材充分注意了内容的系统性和知识的完整性。但由于各企业生产的品种、规模和水平不一,在中级工培训中所安排的课时也有多有少,使用本书时可结合具体情况适当取舍。

4. 便于自学 针对成人教育的特点,除精选内容外,叙述时力求层次分明、详尽、实例多,

文字尽量做到通俗易懂。并附有插图、表格、工艺流程等,增加阅读时的直观效果。此外,还结合产品质量、安全、不正常现象的处理等编写了一批阅读材料,以丰富知识,添加本书的趣味性。

本书采用《中华人民共和国法定计量单位》,常用的单位用符号表示,不常用的则用中文表示。

各章所附习题,尽量选编生产中的实际问题。着重理论和技术知识的运用和计算能力的培养。

在附录中除了本书所需的数据表外,还列有生产操作中常用到的数据,期能适当起到工具书的作用。例如,无机物在各种温度下的溶解度,除列表外,还绘制了常见盐类的溶解度曲线,便于应用时直观比较。

书末,附有编写本书所用的参考资料,供查阅。

本书由北京市化学试剂总厂职工大学曹素忱(主编)、周端凡、肖慧珩编写。汪善琴、李太滨也参加了部分编写工作。全书由曹素忱统稿。

本书由北京理工大学曹庭礼教授进行了审阅和修改,对提高教材质量起了重要作用。

参加制订本教材编写大纲的有庄善之(上海试剂总厂)、白承士(重庆试剂厂)、汤良业(西安试剂厂)、李玉芝(天津试剂一厂)、冯广理(天津试剂三厂)、赵凤兰(沈阳新城化工厂)、陈兴奎(沈阳石油化工二厂)等同志,他们对如何编好这本书提出了许多宝贵意见。

本书的出版得到中国化学试剂工业协会的大力支持,北京市化工总公司教育处、北京市化学试剂总厂以及职工大学领导为编写工作提供诸多方便。一些工人和工程技术人员也给予了热情帮助。在此,一并致以衷心谢意。

我们对于如何体现职工技术培训教材的特色,如何完成本课程在培训中级工应起的作用,仅作了初步探索。由于编者水平和经验有限,加上时间仓促,书中错误和不足之处在所难免,恳切希望读者予以指正,使这本教材能日趋完善。

编 者

1989年12月于北京

目 录

绪言	1	2-1 沉淀的生成和溶解	38
第一篇 基本理论	7	2-2 溶度积规则	40
第一章 溶解和结晶	7	第三节 溶度积规则的应用	41
第一节 溶解过程和溶解度	7	3-1 沉淀的生成和沉淀完全	41
1-1 溶解过程	7	3-2 分级沉淀	42
1-2 溶解度和表示方法	8	3-3 沉淀的溶解	43
1-3 温度对溶解度的影响·溶解度曲线	8	第四节 沉淀的形成	44
第二节 盐类在水中溶解的状态图(相图)	9	4-1 沉淀的形成	44
2-1 相平衡的基本概念	9	4-2 胶体	45
2-2 盐-水系统的相图	11	第五节 影响沉淀纯度的因素——共沉淀	46
第三节 结晶过程及原理	14	第六节 由沉淀法合成产品对沉淀条件的控制	49
3-1 溶液中晶体的析出	14	[阅读材料] 怎样使三氧化二镍的质量合格?	50
3-2 结晶过程和结晶速度	15	习题	51
3-3 结晶大小和介稳区的概念	16	第四章 水解反应	53
第四节 晶体结构	18	第一节 盐的水解和溶液的酸碱性	53
4-1 晶体和非晶体	18	1-1 弱酸和强碱生成的盐	54
4-2 晶体的形状	18	1-2 弱碱和强酸生成的盐	54
习题	20	1-3 弱酸和弱碱生成的盐	55
第二章 酸碱反应	22	第二节 盐溶液 pH 值的计算	55
第一节 水的离解·溶液的酸碱性	22	[阅读材料] 酸式盐都显酸性吗?	59
1-1 水的离解	22	第三节 影响水解度的因素	60
1-2 pH	23	第四节 金属离子的水解与沉淀	61
1-3 酸碱指示剂	25	4-1 开始水解	62
第二节 强酸强碱的电离	26	4-2 完全水解	63
2-1 酸碱强度	26	4-3 分级水解	64
2-2 弱酸、弱碱的电离平衡	26	第五节 两性氢氧化物的沉淀与 pH 值的关系	64
第三节 同离子效应和缓冲作用	28	5-1 两性氢氧化物酸碱性的相对强弱	65
3-1 同离子效应	28	5-2 两性氢氧化物的沉淀与 pH 值的关系	66
3-2 缓冲作用	28	第六节 水解反应在无机制备上的应用	66
第四节 酸碱反应	29	6-1 水解平衡移动的应用	67
4-1 强酸和强碱的反应	29	6-2 调 pH 值的方法	67
4-2 强碱(或强酸)和弱酸(或弱碱)的反应	31	习题	68
第五节 酸碱概念的新发展	32	第五章 氧化还原反应	69
习题	34	第一节 氧化还原反应和原电池	69
第三章 沉淀反应	36		
第一节 沉淀反应和物质的溶解度	36		
第二节 沉淀-溶解平衡	38		

1-1 氧化还原反应和电子的转移	69	3-1 碱金属的氢氧化物	105
1-2 氧化还原的共轭关系——氧化还原电对	69	[阅读材料] 如何除去 NaOH 中的 Na ₂ CO ₃ ?	107
1-3 原电池	70	3-2 碱土金属的氢氧化物	107
第二节 电极电位	71	第四节 碱金属的盐类	108
2-1 标准氢电极	71	第五节 碱土金属的盐类	111
2-2 电极电位及其测定	72	5-1 镁盐	112
第三节 电极电位表的应用	74	5-2 钙盐	113
3-1 判断氧化还原反应进行的方向	74	5-3 锶盐	114
3-2 判断氧化还原反应的次序	74	5-4 钡盐	116
3-3 氧化剂或还原剂的选择	75	第六节 硼及其化合物	117
第四节 电极电位的影响因素及其应用	76	第七节 铝及其化合物	118
4-1 酸度对氧化还原平衡的影响	77	7-1 金属铝	118
4-2 沉淀对氧化还原平衡的影响	78	7-2 氢氧化铝和偏铝酸钠	119
[阅读材料] 碘化铵清洗被银盐污染的 工作服之功能何在?	78	7-3 铝盐	120
第五节 元素电位图及应用	78	[阅读材料] 合成三氯化铝, 盐酸为什 么不可以快加?	122
第六节 常用的氧化剂和还原剂	80	习题	122
第七节 电解	82	第八章 碳酸盐·金属氧化物·硅的 化合物	124
7-1 电解的一般概念	82	第一节 碳酸盐的性质	124
7-2 电解质溶液的导电性能	82	第二节 Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ 的碳酸盐	126
7-3 电解定律和电流效率	83	2-1 碳酸钠的精制	126
7-4 槽电压·分解电压·超电压	86	[阅读材料] 如何选用 Na ₂ CO ₃ 和 NaOH?	127
[阅读材料] 蓄电池放电和充电的原理	89	2-2 碳酸钾的精制	128
习题	90	2-3 碳酸氢钠和碳酸氢钾	129
第六章 络合反应	91	[阅读材料] 怎样识别 Na ₂ CO ₃ 和 NaHCO ₃ ?	129
第一节 络合物的基本概念	91	2-4 碳酸铵和碳酸氢铵	130
1-1 复盐与络盐	91	第三节 难溶碳酸盐	130
1-2 络合物的组成	92	第四节 金属氧化物	132
第二节 络合物的命名	93	4-1 金属氧化物的性质	132
第三节 络合物的稳定性	94	4-2 金属氧化物的制备方法	133
第四节 影响络合平衡的因素	95	第五节 硅的化合物	136
4-1 络合剂浓度对络合平衡的影响	95	习题	137
4-2 酸度对络合平衡的影响	96	第九章 硝酸·硝酸盐·亚硝酸盐	138
4-3 沉淀对络合平衡的影响	96	第一节 硝酸	138
4-4 氧化还原平衡和络合平衡的关系	98	1-1 硝酸的规格	138
4-5 络合物之间的转化	99	1-2 硝酸的蒸馏提纯	139
第五节 内络盐	99	1-3 硝酸的化学性质	139
习题	101	[阅读材料] 硝酸与金属作用都能得到 高价盐吗?	140
第二篇 无机合成工艺	103	第二节 硝酸盐的性质	140
第七章 碱金属·碱土金属·硼、铝 的化合物	103		
第一节 金属钠	103		
第二节 碱金属和碱土金属的氧化物	104		
第三节 碱金属和碱土金属的氢氧化物	105		

第三节 硝酸盐的合成	142
[阅读材料] 合成硝酸镍, 为什么冒黄烟好?	144
第四节 亚硝酸盐	145
第五节 含氮氧化物废气的治理	146
习题	148
第十章 磷酸·磷酸盐·磷的其它化合物	149
第一节 白磷和红磷	149
1-1 白磷和红磷性质的比较	149
1-2 白磷的精制	150
1-3 红磷的精制	150
第二节 三氧化二磷和五氧化二磷	150
2-1 三氧化二磷	150
2-2 五氧化二磷	151
第三节 磷酸、偏磷酸和焦磷酸	151
3-1 磷(V)的含氧酸	152
3-2 磷酸	153
3-3 焦磷酸和多聚磷酸	154
3-4 偏磷酸	154
第四节 亚磷酸	154
第五节 磷酸盐	155
5-1 钠盐	156
[阅读材料] 磷酸的三种钠盐在合成时所控制的酸碱度为什么和产品的规格要求不一致?	158
5-2 钾盐	158
5-3 铵盐	159
5-4 钙盐	159
第六节 焦磷酸盐和偏磷酸盐	160
6-1 焦磷酸盐	160
6-2 偏磷酸盐	160
第七节 磷的卤化物	161
7-1 氯化物	161
7-2 溴化物	162
7-3 碘化物及氟化物	162
7-4 磷的卤氧化物	162
习题	163
第十一章 硫酸·硫酸盐·硫的其它化合物	164
第一节 硫	164
第二节 硫酸	165
2-1 硫酸的性质	165
2-2 硫酸的精制	166

2-3 发烟硫酸和焦硫酸	167
[阅读材料] 硫酸贮罐是怎么漏的?	167
第三节 硫酸盐	168
3-1 硫酸盐的性质	168
3-2 硫酸盐的合成	170
3-3 酸式硫酸盐	172
3-4 焦硫酸盐	172
3-5 复盐	173
第四节 硫的低氧化态含氧酸盐	173
4-1 亚硫酸钠(Na_2SO_3)	173
4-2 焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)	175
4-3 连二亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	175
4-4 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	176
第五节 过硫酸盐	177
[阅读材料] 过硫酸铵的产率是怎样下降的?	178
第六节 硫化物	179
6-1 硫化物的性质	179
6-2 硫化物的合成	180
[阅读材料] 如何防止硫化镉发粘?	181
6-3 多硫化物	182
习题	182
第十二章 卤素及其化合物	184
第一节 卤素的单质	184
[阅读材料] 如何检查氯气管道漏气?	185
第二节 氢卤酸的性质	185
第三节 氢卤酸的合成	186
3-1 氢氟酸的合成	186
[阅读材料] 被氢氟酸烧伤的两种后果	187
3-2 盐酸的精制	187
[阅读材料] “三酸”中哪种酸最强?	188
3-3 氢溴酸的合成	189
3-4 氢碘酸的合成	190
第四节 卤化物的性质	190
第五节 氟化物的合成	191
第六节 氯化物的合成	193
6-1 干法合成	193
6-2 湿法合成	194
第七节 溴化物和碘化物的合成	195
第八节 卤素的含氧酸及其盐	197
习题	201
第十三章 锡、铅、砷、锑、铋及其化合物	202
第一节 锡及其化合物	202

1-1 金属锡	202
1-2 Sn(II)化合物	202
[阅读材料] 氯化亚锡为何结晶不出来?	204
1-3 Sn(IV)化合物	205
第二节 铅及其化合物	207
2-1 金属铅	207
2-2 铅的氧化物	207
2-3 铅盐	208
第三节 砷、锑、铋的单质	209
第四节 砷的化合物	210
4-1 三氧化二砷及亚砷酸钠	210
4-2 五氧化二砷及砷酸	211
4-3 砷的卤化物	212
第五节 锑的化合物	213
5-1 锑的氯化物	213
5-2 锑的氧化物	214
第六节 铋的化合物	215
6-1 铋(III)化合物	215
6-2 铋(V)化合物	215
第七节 铅、砷的公害及治理	216
7-1 铅的污染和治理	216
7-2 砷的污染和治理	216
习题	217

第十四章 铜、银、锌、镉、汞及其化

合物	218
第一节 过渡元素概述	218
第二节 铜及其化合物	219
2-1 金属铜	219
2-2 氧化铜·氧化亚铜·氢氧化铜	220
2-3 铜(II)盐的合成	221
2-4 铜(I)盐的合成	225
[阅读材料] 如何加快氯化亚铜的合成速度?	226
第三节 银及其化合物	227
3-1 金属银	227
3-2 硝酸银的合成	227
3-3 难溶银化合物的合成	228
3-4 含银废水的处理及金属银的回收	230
第四节 锌及其化合物	231
4-1 金属锌	231
4-2 锌化合物的合成	231
[阅读材料] 为什么用铁锅化锌?	232
第五节 镉及其化合物	233
5-1 金属镉	233

5-2 镉化合物的合成	233
5-3 镉的公害及废水处理	235
第六节 汞及其化合物	236
6-1 汞的性质	236
6-2 汞化合物的合成	236
6-3 汞的公害及废水处理	240
习题	240

第十五章 铬、锰、铁、钴、镍及其

化合物	242
第一节 铬及其化合物	242
1-1 金属铬	242
1-2 三氧化铬(CrO_3)	242
1-3 可溶性铬酸盐和重铬酸盐	242
1-4 铬酸盐和重铬酸盐的合成	244
1-5 难溶铬酸盐的合成	246
1-6 Cr(III) 盐的合成	246
1-7 含铬废水的处理	247
第二节 锰及其化合物	247
2-1 金属锰	247
2-2 Mn(II) 化合物的合成	247
2-3 二氧化锰(MnO_2)	248
2-4 高锰酸钾(KMnO_4)	250
[阅读材料] 如何除去硝酸锰溶液中的黑渣?	251
第三节 铁的化合物	251
3-1 铁、钴、镍化学性质的比较	251
3-2 铁的化合物	252
3-3 三氧化二铁及四氧化三铁的合成	252
3-4 亚铁盐的合成	253
3-5 高铁盐的合成	254
3-6 铁的复盐	256
第四节 钴的化合物	256
[阅读材料] 用盐酸中和 Co(OH)_2 时,为何有氯气呛人?如何防止?	257
第五节 镍的化合物	258
习题	260

第三篇 分离与提纯

第十六章 提纯方法及原理(上)

——物理法	264
第一节 重结晶法	264
1-1 晶体的质量	264
1-2 重结晶操作条件的控制	264
[阅读材料] 如何防止精制的草酸中出现白渣?	265
第二节 蒸馏法	268

2-1 蒸馏操作	268
2-2 液体的蒸气压与气液相平衡	269
2-3 恒沸点	270
第三节 升华法	271
习题	272
第十七章 提纯方法及原理(下)	
——化学法	273
第一节 沉淀法	273
1-1 影响沉淀溶解度的因素	273
1-2 沉淀剂的选择	277
1-3 沉淀剂的用量	278
第二节 离子交换法	279
2-1 离子交换树脂的类型	279
2-2 离子交换树脂的性能	280
2-3 离子交换的基本原理	281
2-4 离子交换树脂的再生	283
2-5 应用实例	284
第三节 电渗析法	285
习题	287
第十八章 阳离子杂质的分离	289
第一节 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 的分离	289
1-1 K^+ 、 Na^+ 的分离	289
1-2 K^+ 、 Na^+ 的互相分离	289
1-3 NH_4^+ 的除去	289
第二节 碱土金属杂质的分离	290
2-1 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分离	290
2-2 Sr^{2+} 与 Ba^{2+} 的互相分离	292
2-3 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 的分离	292
第三节 铁的分离	292
第四节 铅的分离	296
第五节 锰的分离	297
第六节 钴、镍的分离	297
6-1 钴中去 Ni	297
6-2 镍中去 Co	298
第七节 重金属的分离	298
习题	299
第十九章 阴离子杂质的分离·不	

溶物	301
第一节 硫酸根(SO_4^{2-})的分离	302
第二节 氯根(Cl^-)的分离	304
第三节 硝酸根(NO_3^-)的分离	305
第四节 硅酸根(SiO_3^{2-})的分离	305
第五节 其它阴离子的分离	306
第六节 不溶物	307
6-1 不溶物的来源	307
6-2 操作条件与不溶物的关系	308
习题	309
附录一 不同温度下无机物的溶解度表	311
附录二 常见酸、碱水溶液的相对密度与百分浓度	318
附录三 无机化合物水溶液的相对密度与质量百分浓度	320
附录四 弱酸、弱碱的电离常数	328
附录五 难溶电解质的溶度积 (298.15K)	329
附录六 标准电极电位(298.15K)	330
附录七 络离子的稳定常数 (298.15K)	334
附录八 常用气瓶漆色标志	335
附录九 有害物质的排放标准	336
附录十 某些物质的商品名或俗名	337
附录十一 常用的干燥剂	338
附录十二 常用的致冷剂	339
附录十三 常见无机盐的溶解度曲线	340
主要参考书目	345
化学元素周期表	346

绪 言

当代世界科学技术的进步日新月异,一批新兴工业群正在崛起。与之相适应的精细化学工业,也正在迅速地向纵深方向发展。

精细化学品应用十分广泛,品种繁多。根据初步统计,全世界的精细化学品按行业分已达30个门类(见表1),约有1100个品种(未包括化学试剂)。这些品种主要是指单一的纯物质,各行业进一步按配方组成的专用化学品的数目就更多了。

表1 精细化学品按行业分类*

序 号	行 业	序 号	行 业
1	医 药	16	肥皂与合成洗涤剂
2	农 药	17	印制油墨
3	合成染料	18	催化剂
4	有机颜料	19	食品添加剂
5	涂 料	20	饲料添加剂
6	香 料	21	工业用防菌消毒剂
7	化 妆 品	22	混凝土外加剂
8	纤维品化学品	23	水处理剂
9	橡胶助剂	24	金属表面处理剂与防腐剂
10	塑料助剂	25	燃烧油品添加剂与石油炼制用化学品
11	炭 黑	26	油田用化学品
12	胶粘剂与密封剂	27	合成润滑油与润滑油添加剂
13	电子工业用化学品	28	造纸用化学品
14	感光材料	29	化学试剂
15	表面活性剂	30	皮革用化学品

* 摘自《世界精细化工手册》(续编),化学工业部科学技术情报研究所编辑出版,1986。

化学试剂属于精细化工中的一个重要行业,它是经过深度加工和附和价值较高的一类化学品。具有门类广、品种多、批量小、纯度高、更新快、技术要求先进等特点。它们的应用不仅遍及精细化工各个行业,而且其合成方法也是其它工业品生产工艺的基础。目前,科学技术已发展到了前所未有的深度和广度,为它服务的化学试剂也随之上升到一个新的水平,并已逐步形成一个独立的化学工业部门。

一、化学试剂与现代化建设的关系

随着国民经济的发展,对于化学试剂的品种要求越来越多,质量要求越来越高,它的重要性也越来越为人们所认识,我们将从以下几方面略加说明。

化学试剂与测试工作的关系 化学试剂被誉为“科学的眼睛”。在工业生产中,为了使工艺流程正常进行和保证产品质量,必须进行中间控制和成品检验。在农业方面,需要测定土壤中养料、氮、磷、钾的含量和酸碱度等,以便实现合理施肥、科学种田。随着人民生活水平的不断提高,人们对于粮食、水果、蔬菜等农作物不但要求对营养成分有所了解,对农药的残留量、污

染度和致癌物等也要求作出科学的分析。在这些工作中,不但需要多种试剂,还需要一系列标准物。

现代科学技术的发展,要求分析工作准确、灵敏、快速,并能适应高难度的复杂分析,许多化学分析法已被仪器分析法所代替。因此,要求提供越来越多的仪分试剂。如气相色谱用的吸附剂、载体、参比物;生化分析、临床检验和药物分析用的荧光分析试剂和化学发光分析试剂;核磁共振用的位移试剂等等。

化学试剂与科学研究的关系 当代科学研究的重点如能源、材料、电子计算机、激光、空间高能物理和遗传工程等,这些领域从基础理论到应用技术的研究都离不开化学试剂。

早在六十年代中期,我国在世界上首次人工合成了结晶牛胰岛素,随之又合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸。在探索生命科学方面取得了重大成果。在这两项举世闻名的科学研究过程中,都使用了大量化学试剂。

近二十年来,宇宙航行、电子计算机和通讯事业发展非常迅速。世界上技术先进的国家,都把研究和发展集成电路看作是一项战略性的工作。目前,集成电路正向超大规模级迈进,相应的对半导体 MOS 试剂的质量要求越来越高。据报导,半导体工业是专用化学品的最大消耗者,制成 1000 块集成电路芯需用 15 吨光刻胶、15 吨 MOS 试剂、150 吨通用试剂。

在农业科学研究方面,需要多种化学试剂用作植物生长激素、育种剂、诱变剂等。植物生长激素能使树木枝叶茂密、花朵绚丽多彩、水果硕大肥美。使用育种剂浸泡的种子,可以提高发芽率。

在医药卫生研究方面,我国对克山病区的土壤和农作物进行喷洒硒酸钠,以及对病员服用硒酸钠的试验获得成功,使克山病发病率显著下降。最近开发的重要生化试剂——单克隆抗体,它有多种用途。如将它与抗肿瘤药物、毒素、放射性同位素连接,前者作为“载体”,后者作为“弹头”,就形成了具有选择性杀伤肿瘤细胞的“生物导弹”。

生物工程的主体是遗传工程,即基因工程,相应的生化试剂的研究与开发日趋重要。其中首推酶试剂。酶作为生物催化剂,能在常温、常压的温和条件下,专一地、高效地催化底物发生反应,这不仅在医学中,在工业上也有极其重要的价值。预计在化学工业中一旦引入生物催化工艺,则庞大的化工设备将从工厂消失,代之以生物反应器,不但能大幅度降低能源消耗,同时也可减少环境污染,将使许多化工生产的面目彻底改观。

化学试剂与新兴技术领域 随着科学技术的发展,对各种新型材料的要求日益迫切。科学研究证明,当物质的纯度提高到一定程度时,在电性、光性、磁性、热性等方面都会表现出特殊的功能,从而成为具有特殊使用价值的新型材料。七十年代发展起来的光导纤维就是一例,它用于激光光导通讯中,具有效率高、容量大、保密性强等特点。近年来,国际上对红外光纤维材料的研究非常活跃,其中以氟化物玻璃是最有希望的电信纤维材料。主要的氟化物有 LaF_3 、 ZrF_3 、 CdF_2 、 AlF_3 、 BaF_2 、 MnF_2 等。此外还有金属氧化物如 GeO_2 、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 PbO 和硫属化合物如 As_2Se_3 、 GeS_2 、 GeSe_2 等。对它们的纯度都要求很高,杂质含量一般都需达到 ppb 级。因此高纯物质的合成已逐渐形成一门独立的科学技术。

二、化学试剂的门类

化学试剂的门类基本上是按用途或学科性划分的。国外八十年代增添了不少新门类。西德伊默克 (E. Merck) 公司的品种达万种以上, 分为二十大类, 八十八小类, 美国贝克 (J. T. Baker) 公司则有七十五大类, 一百二十四小类。随着科学技术的发展, 化学试剂的品种日益繁多, 门类划分的趋势越来越细, 而且达到品种系列化、配套化。现将我国对化学试剂的分类情况列出如下。

(一) 通用试剂(指一般规格、用途广泛的试剂)

1. 无机试剂
2. 有机试剂

(二) 高纯试剂

(三) 分析试剂

1. 基准及标准试剂
2. 容量分析试剂
3. 络合滴定剂及指示剂
4. 无机离子分析用特殊试剂
5. 指示剂和试纸
6. 快速检测用方便试剂
7. 公安部门检测用特殊分析化学试剂
8. 其它分析试剂

(四) 仪器分析专用试剂

1. 色谱试剂及制剂
2. 核磁共振分析用试剂
3. 原子光谱分析用试剂
4. 紫外、红外分析用试剂
5. 荧光光谱分析用试剂
6. 显微镜分析用试剂
7. 闪烁计数用试剂
8. 其它仪器分析用试剂

(五) 生化试剂

1. 生物碱
2. 氨基酸及其衍生物
3. 核酸、核苷及核苷酸
4. 碳水化合物
5. 蛋白质
6. 激素及甾族化合物
7. 酶、辅酶及维生素
8. 分离材料

- 9. 生物染色剂
- 10. 其它生化试剂
- (六) 临床检验用试剂及制剂
 - 1. 一般试剂及试纸
 - 2. 生化检验用试剂
 - 3. 放射免疫检验用试剂
 - 4. 细菌学检验用试剂
 - 5. 病理组织学检验用试剂
 - 6. 自动分析仪用试剂

(七) 同位素及标记化合物

(八) 高纯气体

(九) 新兴工业用特种化学品

- 1. 微电子工业用化学品(集成电路、光刻胶、发光粉、液晶等用试剂及 MOS 试剂)
- 2. 光学工业用化学品(光导纤维、真空镀膜、激光材料、光敏材料等用试剂)
- 3. 其它

(十) 有机合成研究用试剂

三、化学试剂的规格

化学试剂的另一特点是具有严格的质量标准。由于化学试剂是多门类、多品种的工业部门,所以质量标准也是多种多样的。国外的试剂规格,几乎与门类相等。化学试剂还要起“标尺”作用,所以各国对通用试剂都有统一标准。美国制订有 ACS 标准,日本有 JIS 标准,联邦德国伊默克公司有 DIN 标准,目前一些学者正着手制订世界通用标准。

我国曾由化学工业部制订了一批部颁标准(HG),在此基础上逐步制订出国家标准(GB)。此外,针对各企业特殊需要而制订了企业标准(Q/HG),它对某些项目要求严,某些则宽,甚至不作要求。这类规格比较广泛,其质量一般都低于试剂标准。下面仅对国家标准作一简述。

1. 通用试剂 分为三级

优级纯(G.R.) 为一级品,过去称为保证试剂,适用于精密分析和科研工作。

分析纯(A.R.) 为二级品,质量稍次于优级纯,适用于多数分析和科研工作。

化学纯(C.P.) 为三级品,适用于工矿企业一般检测和学校实验室一般工作。

2. 高纯试剂(UP) 质量高于优级纯,一般须测定 16~20 个项目(主要是阳离子杂质),由于它的使用面向各行各业的特殊需要,所以要求十分严格。

3. 电子纯试剂 这是适应电子工业的迅速发展而划分出来的一类规格。针对使用要求,一般只测定 10 项左右的杂质,质量也稍次于高纯。

4. 指示剂和染色剂 要求特有的灵敏度。

目前,对纯度还没有通用的表示方法,多数采用杂质含量的百分数(重量百分数或原子百分数)、千分数、百万分之几(ppm)、十亿分之几(ppb)等表示。

四、化学试剂工业的概况

国外生产化学试剂已有一百多年的历史,发展最快的有联邦德国、美国、英国、瑞士、日本和苏联,以联邦德国伊默克(E. Merck)公司历史最悠久,在国际上享有较高声誉。它的品种配套、规格多样、包装考究。尤以质量可靠而驰名于世界。世界上几个主要试剂公司的品种数见表2。

美国1988年化学试剂的销售额近70亿美元;联邦德国伊默克公司1988年上半年的世界销售额为16.1亿西德马克;苏联的年销售额为十亿卢布;日本电子工业试剂和其它工业用试剂年销售额为1000亿日元。

表2 世界上几个主要试剂公司的品种数*

公 司	品 种 数	公 司	品 种 数
E. Merck (联邦德国)	10500	BDH (英国)	3500
Boehringer Mannheim (联邦德国)	1310	Tluka (瑞士)	9000
Sigma (美国)	30000	东京化成 (日本)	12000
Kodak (美国)	8500		

* 根据1987~1989年各公司产品目录统计。

我国在1949年以前无化学试剂工业可言,仅上海、天津、北京有几家实验室规模的小厂,生产数十种普通的无机、有机试剂,实验室所用化学药品大部分靠国外进口。

化学试剂作为一个独立的行业,是在1949年以后随着社会主义建设,科学技术的发展而逐步形成的。它的发展大致可以分为五个阶段:

第一阶段(1950~1957年) 这是国民经济恢复和第一个五年计划建设时期,化学试剂也随着生产建设和科学技术的发展而迅速增长。1950年只有100多个品种,到1959年就增加到1983个品种,销售额平均每年增加55%。

第二阶段(1958~1962年) 这个时期根据全国科学发展十二年规划开辟了许多新技术、新课题,促使试剂工业迅速发展。1960年全国生产和经营的品种已达5500多种。当时为了满足半导体科研、地质勘探、医疗卫生及农业科研的需要,开始研制了生化试剂、高纯试剂、光谱分析用试剂、稀土试剂等。但在三年自然灾害时期,销售额下降,出现了第一个低潮。

第三阶段(1963~1965年) 国民经济贯彻“调整、巩固、充实、提高”的方针,形势逐渐好转,化学试剂的生产和销售额以平均每年20%的速度稳步增长。

第四阶段(1966~1976年) 由于国民经济受到严重挫折,化学试剂工业出现了第二个低潮。后期随着电子、石油和国防工业发展的客观趋势,促使化学试剂有了相应的发展,开始研制了更多的仪分试剂、电子工业专用试剂以及与军工有关的高纯材料等。增加了近1700个新品种,同时淘汰了大约1500个老品种。

第五阶段(1976年以后) 工农业生产和科学研究迅速恢复和发展,化学试剂也在调整中前进。

目前我国化学试剂行业已形成七个生产基地(北京,上海,天津,广州,成都,西安,沈阳),有骨干厂十三家,品种累计约6500种,每年生产约2000种。

我国化学试剂工业虽然有了一定的基础,仍然不能满足客观需要,与世界先进水平相比,差距甚大。应当采取措施,深化改革、统一规划、加强管理、提高人员素质。把化学试剂工业推向一个新的水平。

第一篇 基本理论

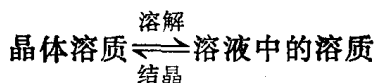
第一章 溶解和结晶

溶解和结晶是化学试剂及精细化学品生产过程中运用十分普遍的一项基本操作。本章着重讨论固体物质在水中的溶解和结晶过程,对于气体和液体的溶解性以及其它溶剂则较少涉及。有关重结晶操作条件和产品质量的关系将在第三篇分离提纯部分(第十六章)叙述。

第一节 溶解过程和溶解度

1-1 溶解过程

将过量的晶体物质放入水中,在表面的一层分子或离子,由于本身的不断振动和受到水分子的吸引,离开晶体表面而扩散到水中去,这就开始了溶解。这些溶解了的分子或离子,仍在不断地运动,当它们和晶体表面相碰撞时,有可能被吸引而重新留在表面上,又结晶出来。这就形成了以下的可逆过程:



溶解初期,以溶解过程为主,结晶过程并不显著。随着溶液浓度的增大,结晶过程开始显著起来。当溶液浓度达到某一程度时,溶解和结晶的速度便会相等,即:单位时间内溶解到水中的分子数或离子数和结晶到表面上的分子数或离子数相同。此时,虽然溶解和结晶仍在不断进行,但它们处于动态平衡,溶液的浓度不再改变即达到稳定状态(除非改变温度等条件)。这样的溶液称为饱和溶液。溶液中所含溶质已达最大量,通常用溶解度来表征饱和溶液中溶质在溶剂中溶解的程度。

饱和溶液中,存在着动态平衡可由下述实验来证明:在溶液中,投入同一溶质的不完整晶体,其它条件不变。经过一段时间后,不完整晶体会逐渐变为完整晶体,但晶体的质量和溶液的浓度并无变化,说明溶液发生了溶解和结晶的对等过程。此外,这种动态平衡也可以用示踪原子跟踪的方法来加以证明。溶解和结晶的可逆变化和动态平衡的存在在生产上颇有实际意义,例如某些无定形或细小结晶经“陈化”(放置一段时间)后,会转变为较大的晶粒,不仅容易过滤和洗涤,有时还能由此而清除一些杂质。

物质的溶解过程是否为一简单的物理过程?如果是,则溶解时都应该是吸热的,因为溶质的分子或离子扩散出去需要能量。但是,许多物质溶于水时都放出热量。例如 NaOH 、 KOH