

溶剂提纯和杂质测定 方法手册

张 融 范秀菊 李翠凤 编译

王积涛 校



宇航出版社

溶剂提纯和杂质 测定方法手册

张 融 范秀莉 李翠凤 编译
王积涛 校

宇航出版社

内 容 提 要

本手册以国际理论化学和应用化学联合会编写的《溶剂提纯的推荐方法与杂质测试汇编》为基础,经补充编写而成。书中还叙述了溶剂提纯的一般原理,在不同溶剂中溶质的相对活性等,并引用了大量原始文献。

本手册可供从事化学、化工方面的工程技术、实验室、工厂化验室人员以及大学、中专、技工学校的师生等使用。

溶剂提纯和杂质测定方法手册

张 融 范秀菊 李翠凤 编译

王积涛 校

责任编辑:崔素言

*

宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

天津静一胶印厂印刷

*

开本:787×1092 1/32 印张:4.25 字数:95千字

1989年11月第1版第1次印刷 印数:1-3000册

ISBN 7-80034-232-8/TQ·001 定价:2.00元

前 言

随着我国工业和科学技术的迅速发展,化学溶剂的使用愈来愈广泛。科学研究、化学实验、多种工业生产(如化工、塑料、橡胶、纺织、电子……)以及医药卫生、食品等行业都不同程度地涉及到有关溶剂的使用、选择、提纯和杂质测定问题。但是目前见到的有关溶剂提纯和对其中杂质测定方法的手册还很少,基于这种情况,我们编译了这本“溶剂提纯和杂质测定方法手册”。

该手册以国际理论化学和应用化学联合会编写的“溶剂提纯的推荐方法与杂质测试汇编”为基础,补充了常见溶剂及有关数据表,以此编写而成。本书首先叙述了溶剂提纯的一般原理和在不同溶剂中溶质的相对活性——杂质可能引起的影响。为了查找方便,对于具体溶剂的提纯方法和杂质测试方法,则按化合物的类型编排。

本书适用于从事化学及有关方面科学研究人员、化工技术人员、高等学校师生、实验室工作人员、中等学校和中等专业学校、技工学校的化学教师和化学实验员等。

由于水平有限,在编写过程中难免有不当之处,望请广大读者批评、指正。

目 录

前言

第一章	溶剂提纯：一般原理.....	(1)
第二章	在不同溶剂中溶质的相对活性 ——可能的杂质引起影响的指南.....	(11)
第三章	N-甲基乙酰胺	(16)
第四章	N-甲基丙酰胺	(27)
第五章	二甲基甲酰胺.....	(39)
第六章	六甲基磷酰胺.....	(53)
第七章	乙二胺.....	(65)
第八章	吡 啶.....	(72)
第九章	乙 腈.....	(78)
第十章	碳酸亚丙酯.....	(91)
第十一章	二甲亚砷	(104)
第十二章	环丁砜	(119)
第十三章	常用单位换算因子	(126)

第一章 溶剂提纯：一般原理

选择合适的溶剂是在很大范围内控制溶质化学反应的动力学和热力学性质的有效方法。举二个例子：

(a) S_N2 反应 $CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$ 的速度常数在非质子溶剂二甲基甲酰胺里，比在质子溶剂甲醇里大 10^6 倍(参考文献[1])。

(b) 用二甲亚砜代替水作溶剂，其阴离子活度大约为 10^{18} 时，可以扩大碱性使用范围(参考文献[2])。而在另外的一些特殊情况下，用环丁砜代替水作溶剂，其阳离子活度为 $10^9 \sim 10^{12}$ 时，可以增大酸性(参考文献[3])。

这样简单控制溶质活性的方法，可使很多反应于所选择的溶剂里、在实验室和工业生产中完成。可以从不同类型的广泛范围中选择溶剂(有机的和无机的液体，以及熔融的盐)，以便得到合适的溶质溶解度和稳定性，确保合成中正确的反应路线，并控制合成和分析中的反应动力学和热力学(参考文献[4~6])。

如果溶剂中含有活性杂质时，难以恰当地选择溶剂，例如，一切非质子溶剂有极弱亲电性，但很多杂质(例如：水)吸电子性大到足以严重地改变这些介质的性质。从另一方面来

说,无疑,极性非质子溶剂(例如:乙腈、碳酸丙烯酯和环丁砜)只有弱亲核性(除了发生特殊相互作用,如乙腈和铜(I)及银(I)离子共同作用时),而很多杂质(例如:乙腈和环丁砜中的水,碳酸亚丙酯中的水和丙二醇)的亲核性大到足以严重地改变这些介质的性质。特别是如果溶剂相对地是惰性的,要得到可以重复和有意义的结果,必须小心注意溶剂的纯度。基于这个事实而导致大量的提纯过程和杂质(真的和可能含有的)测试方法出现,这给非专业人员正确选择溶剂带来困难。为此,数年以前,电分析化学委员会就着手征集专家们有关评价、推荐提纯方法和检测杂质方面的报告。有些已经发表(参考文献[7~16])。

溶剂的实际选择取决于它们作为电化学测量介质的一般效用(可以达到宽势能范围,对自由基和其他活性物质的支撑能力等)。

因此重点放在极性非质子性溶剂上;既然如此,下表只供选择和说明用,而不图详尽。例如:碳酸亚丙酯只是作为唯一的环状醚或酯类收集于本手册中。其它类成员,例如:四氢呋喃、二氧六环和 γ -丁内酯、N-甲基-2 吡咯烷酮和二甲氧基乙烷对电化学测量较为次要,但它们属于新一代产品的非质子电池体系,有重要应用;这些溶剂的若干提纯方法已在巴特勒(Butler)等人的文章中论述(参考文献[17])。

这里所讨论的有关溶剂的性质及某些极性和溶剂化参数列于表 1-1 中。

某些提纯的一般考虑也适用于这里所包括的全部溶剂。

1. 工业生产的溶剂性质和所含杂质的浓度有时会发生变化,这点人们往往不注意。有些情况,是生产工艺改变了,但可能未公布原因。不同工厂可能使用的工艺不同。例如:从不

同的厂商得到的乙腈其性质非常不一致(参考文献[24])。我们建议只要有可能,应对每一批生产的溶剂完成特定的考核,而且要公布溶剂的来源、批号(如果可以得到)、使用的提纯方法和残留杂质检验的结果。

2. 降低所有杂质浓度到很低水平,这是很难作到的,但很少有这种必要。最合理的方法通常为根据溶剂的使用意图修订提纯方法。

3. 一般最适用的提纯方法是预先分馏,当真正需要时,用适当的试剂使有害的杂质钝化。但是一定不能使用高活性试剂,使用高活性试剂是有害的,特别是溶剂一旦发生分解时更是这样。也存在着一种使提纯过程不必要的复杂化的倾向,对某些应用,某些本手册所载的提纯方法可简化。对要求严格的高纯溶剂,使用区域纯化和制备气相色谱。

4. 要特别注意除去普遍存在的水并防止其随后进入体系。它与溶剂的相互作用能稍微削弱它的活性。在非质子溶剂(S)中水的浓度(数量级为小于 mmol)相对低的情况下,水存在的主要状态是单分子体 W 和由两个氢键结合的络合物 WS 和 WS₂。这样组成的络合物的常数列于表 1-2 中,在强氢键受体六甲基磷酰胺中水的 W、WS、WS₂ 的分配状态示在图 1-1 中。弱受体乙腈在图 1-2 中示出。但不管溶剂中水是如何被稳定的,足够高的残留水的活性(特别是在弱氢键受体的溶剂中)能较大地改变介质的性质。因此对非质子溶剂和可能受水干扰的溶剂所进行的全部检测建议如下:

(a) 必须降低水的浓度至远远低于实际允许的含量。

(b) 必须测定残留水的浓度,最好在测定前后都对水的含量进行核查以便跟踪水被吸收的情况。

(c) 必须有意识地加入水,确定不同浓度的影响。

表 1—1 电化学所用溶剂的性质和参数

	W	NMAA ^a	NMPA	ED	AN	PC	SL ^a	DMF	DMSO	HMPA	PY
凝固点, °C	0	+30	-30.9	+11.0	-45.7	-49.2	+28.45	-61	+18.55	+7.2	-41.7
沸点(1atm.), °C	100	206	193	117.2	81.6	241.7	285	152.3	189.0	235	115.3
蒸气压, torr	23.76 ^c	1.5 ^b	0.5 ^c	10 ^d	92			3.7	0.60	0.07 ^a	10 ^e
动(力)粘度, cp	0.894	3.89	5.2	1.54	0.344	2.53	10.3	0.796	2.00	3.24	0.884
极化率, Å ³ /mol	1.47				4.45	8.56	11	7.91	7.97	18.8	
偶极矩, D	1.76	4.4	3.6	1.90	4.1	4.9	4.7	3.9	4.1	5.4	2.37
相对介电常数	78.30	179	175	12.9	36.0	64.9	43.3	37.0	46.7	29.8	12.3
(Kosower)Z _f ^f	(92)	77.9			71.3			68.5	70.2	62.8	64.0
(Dimroth)E _T ^g	63.1	52.0			46.0	46.6		43.8	45.0	40.9	40.2
(Taft)π* ^h	1.09				0.76		0.95	0.875	1.000		
(Cutmann)DN ⁱ	(18)			55	14.1	15.1	14.8	26.6	29.8	38.8	33.1
古特曼 ACN ^j	54.8				19.3	18.3		16.0	19.3	10.6	14.2

注:

1. 溶剂的缩写:W,水;NMAA,N-甲基乙酰胺;NMPA,N-甲基丙酰胺;ED,乙二胺;AN,乙腈;PC,碳酸亚丙酯;SL,环丁砜;DMF,N,N-二甲基甲酰胺;DM-SO,二甲亚砜;HMPA,六甲基磷酰胺;PY,吡啶。

2. 性质与温度有关,除另有所注外一般为 25°C。

3. 表中性质的主要出处:J. F. Coetzee, Recommended Methods Purification of Solvents and Tests for Impurities Vol. 2, 9 和 14, 参考文献[18]和参考文献[5]。

极性和溶剂化作用参数值的出处如下:评论性的比较见参考文献[23]。
^a-30°C。 ^b-56°C。 ^c-60°C。 ^d-21.5°C。 ^e-13.2°C。 ^f 溶剂电离能的测量条件建议,根据 1-乙基-4-甲氧甲酰吡啶碘化物最大波长的电荷转移能带(参考文献[19])。
^g 与 Z 类似,但根据 N-苯氧基吡啶鎓盐甜菜碱的荷传光谱数据(参考文献[20])。
^h 溶剂极性的大小,以硝基芳香指示剂的 π - π^* 转移为参比标准(参考文献[21])。
ⁱ 溶剂释放电子能力的大小,以在 1,2-二氯乙烷为溶剂中与五氯化锑反应的焓为标准(参考文献[22])。
^j 溶剂接受电子能力的大小,以溶剂中氧化三乙磷的 ³¹P 化学位为标准(参考文献[22])。

对其它活性杂质也可同样考虑。

表 1-2 水和各种溶剂之间在 30°C 时逐步形成的
1:1 和 1:2 氢键络合物的逐级组成常数

溶剂	K ₁	K ₂	溶剂	K ₁	K ₂
硝基甲烷	3.8	0.19	二甲基甲酰胺	43	0.92
乙腈	4.1	0.17	二甲亚砜	59	0.45
吡啶	25	0.26	六甲基氨基磷	446	2.5

单位:(mol 分数)⁻¹。从上述溶剂和四氯化碳的二元混合溶液中含 3×10^{-3} M 水的 PMR(核磁共振谱)化学位计算得到的(参考文献[25])。

5. 通常使用的具有很高效率的干燥剂,在不同的溶剂中,它们的相对效率不同(参考文献[26])。分子筛(3A 或 4A)是最普通、最有效的干燥剂。从一般分配平衡出发,用几小批干燥剂连续振荡比一次使用同样总量的完全相同的干燥剂效

率高。更有效的是使流动的溶剂经过一个用干燥剂作填料的柱子。流动的溶剂可以不断通过用氧化铝(参考文献[27])和分子筛作填料的色谱柱子,这也是降低水含量和其它活性杂质的普遍用的有效方法。使用装有干燥剂填料的索氏(Soxhlet)萃取器去干燥溶剂是特别有效的(但费时间),而且也可以干燥溶质足够稳定的溶液。注意:不能用此干燥高氯酸盐的溶液或其它易爆炸物质,见参考文献[28]。

很多溶剂可以在分子筛中储存,但电解质溶液要与分子筛中存在的钠或钾离子进行离子交换。在干燥的氮气或氩气中避光储存溶剂和溶液通常是最好的方法。注意:如果用干燥管作为通大气的储存器的通道,一定不能使用常用的、而又具有爆炸可能性的化合物,像用无水高氯酸镁作为干燥剂;这些化合物与丙酮接触会强烈爆炸,而且与其它的溶剂也可以发生类似的反应。

6. 测定水通常选用费希尔(Karl Fischer)滴定法、核磁共振(不太灵敏)和红外分光光度法,气相色谱往往也能够提供同样的数据。费希尔滴定法(用库仑滴定较好)的灵敏度,一般是十分之几 mmol 水。因此需要一个更灵敏的方法。根据水与异氰酸苯酯反应的方法,要用高效液相色谱法测其产物 N,N'-二苯脲(参考文献[29])。

7. 确定溶剂中其它杂质,选择的分析方法通常是伏安法、电导分析法、紫外和红外分光光度法、特别是气相色谱法。还可使用气相色谱-质谱分析法;近来对乙腈中未知杂质的初步测定即为一例(参考文献[30])。这个强有力的联合工具应该得到更多的使用。如果溶剂用伏安法实验,在玻璃碳电极上的差动脉冲伏安法是特别有用的。

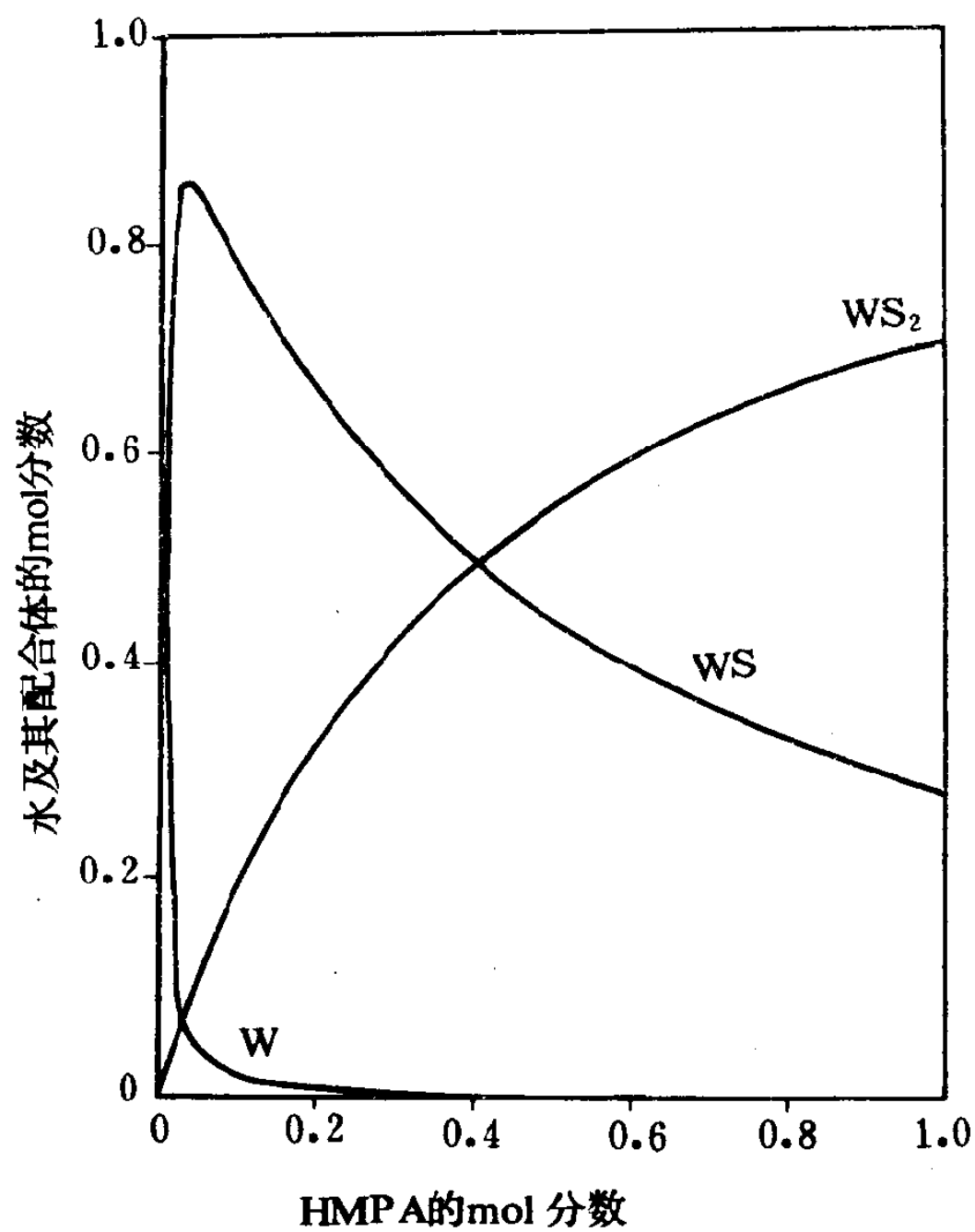


图 1-1 在四氯化碳和 S=六甲基磷酰胺二元混合物中 $3 \times 10^{-3} \text{M}$ 水的 W, WS 和 WS₂ 的分布

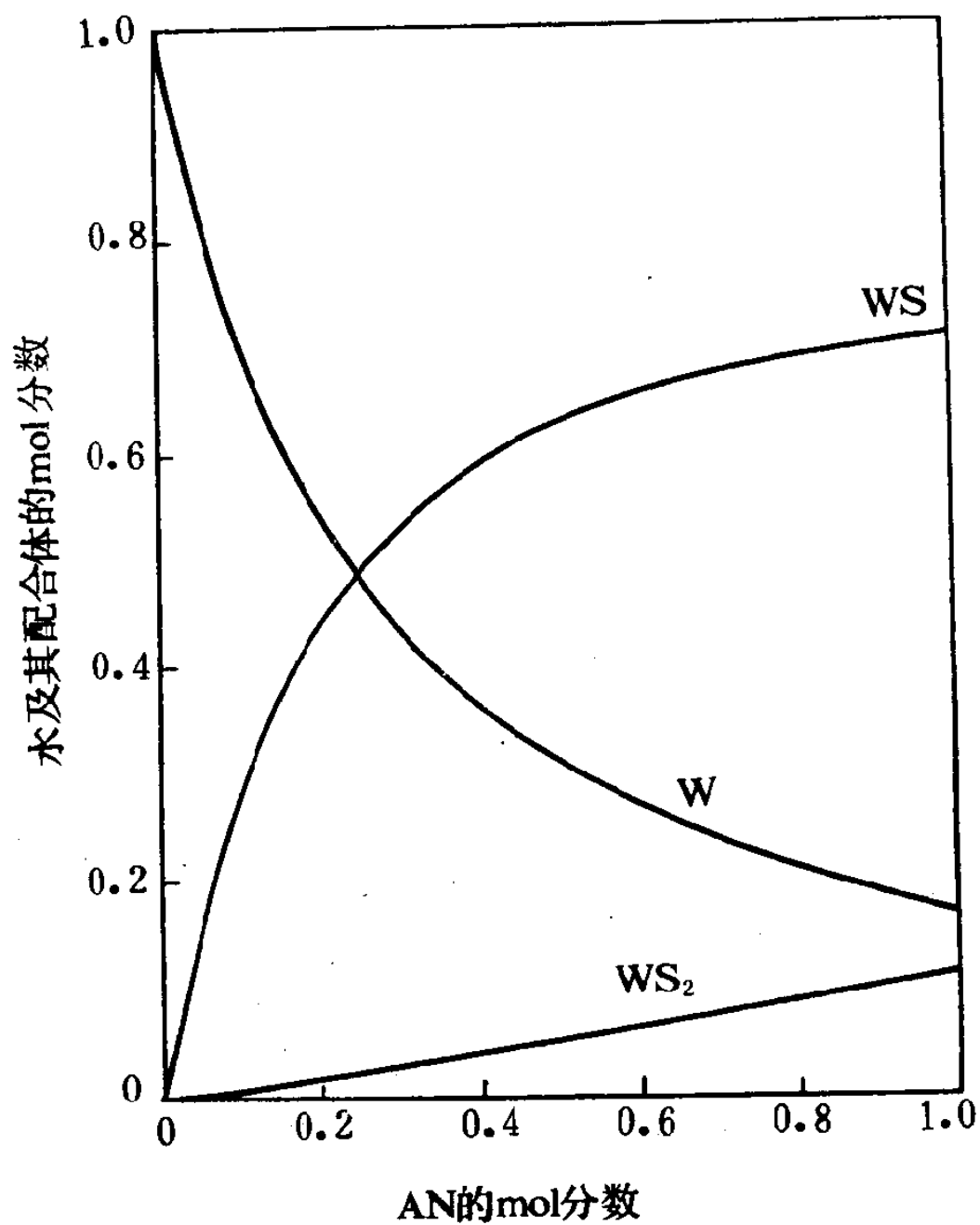


图 1-2 在四氯化碳和 S=乙腈的二元混合物
中 $3 \times 10^{-3} \text{M}$ 水的 W, WS 和 WS₂ 的分布

参 考 文 献

1. A. J. Parker, Chem. Rev. 69, 1 (1969).
2. C. D. Ritchie and R. E. Uschold, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1721, 2752 (1967).
3. J. F. Coetzee and R. J. Bertozzi, Anal. Chem. 45, 1064 (1973).
4. J. J. Lagowski, Ed., "The Chemistry of Nonaqueous Solvents," Academic Press, New York, 6 volumes, 1965-1978.
5. J. F. Coetzee and C. D. Ritchie, Eds., "Solute-Solvent Interactions," Marcel Dekker, New York, 2 volumes, 1968 and 1976.
6. A. K. Covington and T. Dickinson, Eds., "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems," Plenum Press, London and New York, 1973.
7. L. M. Mukherjee and S. Bruckenstein, Pure Appl. Chem. 13, 421 (1966); ethylenediamine.
8. J. F. Coetzee, Pure Appl. Chem. 13, 429 (1966); acetonitrile.
9. T. B. Reddy, Pure. Appl. Chem. 25, 459 (1971); dimethyl sulfoxide.
10. R. Lindauer and L. M. Mukherjee, Pure Appl. Chem. 27, 267 (1971); pyridine.
11. T. Fujinaga and K. Izutsu, Pure Appl. Chem. 27, 275 (1971); propylene carbonate.
12. L. A. Knecht, Pure Appl. Chem. 27, 283 (1971); N-methylacetamide.
13. T. B. Hoover, Pure Appl. Chem. 37, 581 (1974); N-methylpropionamide.
14. T. Fujinaga, K. Izutsu, and S. Sakura, Pure. Appl. Chem. 44, 117 (1975); hexamethyl-phosphoramide.
15. J. F. Coetzee, Pure Appl. Chem. 49, 213 (1977); sulfolane.
16. J. Juillard, Pure Appl. Chem. 49, 887 (1977); dimethylformamide.
17. J. N. Butler, R. J. Jasinski, D. R. Cogly, H. L. Jones, J. C. Synnott,

and S. Carroll, "Purification and Analysis of Organic Nonaqueous Solvents," National Technical Information Service, Springfield, Va. 22151, U. S. A. , Report AFCRL-70-0605, 1970.

18. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Organic Solvents," Wiley-Interscience, New York, 3rd edition, 1970.

19. E. M. Kosower, "An Introduction to Physical Organic Chemistry," Wiley, New York, 1968.

20. C. Reichardt, in A. D. Buckingham, E. Lippert, and S. Bratos, Eds., "Organic Liquids," Wiley, New York, 1978, pp. 269-291.

21. J. L. M. Abboud, M. J. Kamlet, and R. W. Taft, in R. W. Taft, Ed., "Progress in Physical Organic Chemistry," Interscience- Wiley, New York, Vol. 13, 1981, pp. 485-630.

22. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions," Plenum Press, New York, 1978.

23. T. R. Griffiths and D. C. Pugh, Coord. Chem. Rev. 29, 129 (1979).

24. M. Walter and L. Ramaley, Anal. Chem. 45, 165 (1973).

25. J. F. Coetzee and A. Hussam, unpublished results (1981).

26. D. R. Burfield and R. H. Smithers, J. Org. Chem. 43, 3966 (1978).

27. M. L. Moskovitz, American Laboratory, 142 (1980).

28. P. Arthur, W. M. Haynes, and L. P. Varga, Anal. Chem. 38, 1630 (1966).

29. B. Bjorkqvist and H. Toivonen, J. Chromatography 178, 271 (1979).

30. L. Carlsen, H. Egsgaard, and J. R. Andersen, Anal. Chem. 51, 1593 (1979).

第二章 在不同溶剂中溶质的 相对活性——可能的 杂质引起影响的指南

许多溶质的活性通常取决于溶剂的性质。因此在特定的溶剂中,某种杂质可以大大地改变某种溶质的活性,其影响不是在其它溶剂中都如此。例如:在乙腈中即使水的浓度比较低,弱质子酸的解离也有明显的增加,在二甲亚砜中水的影响小得多。对溶质为离子的,尤其是在一些溶剂中活性高的那些离子,杂质的作用特别明显。

溶质从一种溶剂转移到另一种溶剂的热力学量,代表了不同溶剂中溶质活性相应的热力学行为。估算单个离子的上述参数需要附加热力学的设想。已经就各种这样设想的相对优缺点详尽地争论过(参考文献〔1—3〕),最为人所接受的设想是四苯铯离子的转移能与四苯基硼酸离子的转移能相等(参考文献〔1—4〕)。用这个假设得到的代表值列于表 2-1 到表 2-3 中。由于对 N-甲基乙酰胺和 N-甲基丙酰胺只得到有限的数(见 3 和 4 章),所以把甲酰胺列在表 2-1 中。

以下简短地说明表 2-1 到表 2-3 中数据的特征(参考文献〔1〕):

不同溶质对形成特有水的结构(参考文献〔6〕)的影响成

为表 2-1 趋势的主要因素。这些影响主要取决于溶质的大小及所带的电荷。较小的单电荷离子,如锂化合物和氟化物的离子(特别是多电荷离子)起着生成网状结构的作用,较大单电荷碱金属和卤化物的离子以及硫氢酸酯和高氯酸盐的离子是网状结构的破坏者。但含有疏水组成的大的不带电的溶质甚至离子(例如 Ph_4As^+ , Ph_4B^- 和 R 大于 C_2H_5 的 R_4N^+)也起着生成网状结构的作用。其原因见参考文献[6]。这些影响的结果如下:

(a) 表 2-1 里的所有溶剂的结构比水少得多,因此允许由离子形成较多的网状结构,用熵判断的一种结果是这些溶剂对多数离子是比水更差的溶剂化剂。然而,用焓判断的另一种结果是对很多离子特别是阳离子,非水溶剂是比水更好的溶剂化剂;甚至对于弱的给予体如乙腈和碳酸亚丙酯也是适用的。总体结果是对列入的大多数阳离子的溶剂化能力的顺序如下(用自由能判断):

$\text{HMPA} > \text{DMSO} > \text{DMF} > \text{SL}, \text{FA} > \text{W} > \text{AN}, \text{PC}$. (缩写见第一章表 1-1)。不出所料,因为路易斯(Lewis)碱性的顺序依赖于参考受体的性质,一些其它受体溶剂化能力的顺序存在一些相反的情况:例如:几种多电荷的阳离子其顺序是 $\text{HMPA} > \text{DMSO} > \text{DMF} > \text{W} > \text{AN} > \text{SL}, \text{PC}$. (参考文献[1]、[4])。

(b) 小的“硬”的阴离子(例如:氟化物和氯化物的离子),甚至有定域电荷的大的阴离子(例如:羧酸盐,见表 2-3),特别是为了多数多电荷的阴离子稳定,需要氢键,因此这些离子在多数非水溶剂中,特别是非质子的溶剂中的溶剂化作用比在水中弱得多。重要的结论是,在这样的溶剂中这些阴离子趋于形成稳定的络合物和离子对,它们的离子的盐溶解度低,而且含有这样的阴离子的溶质其杂质影响的倾向很大;