

空气敏感化合物的操作

[美]D·F雪维尔 M·A·德莱兹佐 著

计亮年 史启祯 等译

史启祯 计亮年 审校

THE
MANIPULATION OF
AIR-SENSITIVE
COMPOUNDS

兰州大学出版社

空气敏感化合物的操作

D.F.雪维尔 M.A.德莱兹佐 著

计亮年 史启祯 等译

史启祯 计亮年 审校



兰州大学出版社

空气敏感化合物的操作

著: 雪维尔 D.F. 德莱兹 M.A.

译: 史启祯 计亮年

审校: 史启祯 计亮年

空气敏感化合物的操作

D.F.雪维尔 M.A.德莱兹 著

计亮年 史启祯 等译

史启祯 计亮年 审校

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

兰州大学出版社照排室排版

兰州人民印刷厂印刷

甘肃省新华书店发行

开本: 787×1092 毫米 1/16

印张: 16.125

1990年6月 第1版 1990年6月 第1次印刷

字数: 360千字

印数: 1-1000

ISBN7-311-00313-X/O·51 定价: 5.90元

译者前言

第二版前言

本书作者 D.F.雪维尔是美国西北大学教授, M.A.德莱兹佐是阿摩柯化学公司的研究人员。雪维尔教授是一位著名的无机化学家, 现担任“*Inorganic Chemistry*”, “*Advances in Inorganic Chemistry*”和“*Inorganic Syntheses*”等学术刊物编委。在合成与物理无机化学、固态化学以及金属有机化学与多相催化之间的关系等研究领域发表学术论文 200 余篇, 本书是他所完成的两本专著之一。几年前我们在西北大学从事研究工作期间有幸和他认识, 雪维尔教授非常乐意将本书奉献给中国化学界。本书通过一些典型装置阐明空气敏感化合物的合成、分离与表征中所涉及的基本操作原理和方法。我们相信中译本的出版对从事这方面工作的化学家、物理学家和生物学家有帮助。

第一、二、三、四章初稿由高忆慈、王安平(兰州大学)、王诚如(上海城市建设学院)完成, 第五、六、七、八章和第九章(部分)初稿由杨学强、林有的(中山大学)完成, 第九章(部分)、第十章, 附录和索引初稿由曾添贤(中山大学)完成, 索引编排由杨惠英(中山大学)完成。本书内容涉及的知识面广, 限于译者水平, 译文难免有不妥或错误之处, 欢迎读者批评指正。

计亮年(中山大学)

史启祯(兰州大学)

高忆慈(兰州大学)

1990年6月

第二版前言

本科大学生教学计划中很少涉及空气敏感化合物(以下简称空敏化合物——译注)操作的基本训练。随着这一领域研究工作的迅速发展,人们感到需要出版一些指导初学者入门的参考书。对本书初版进行修订正是基于这种考虑。此外,新版还提供了大量的技术资料和信息,以满足各种层次的化学工作者的需要。

初学者总喜欢选用现成的方法,而熟练的操作人员则喜欢根据实际需要施展自己的创造才能。有鉴于此,本书没有对各种类似的仪器——做介绍,而是通过典型仪器阐明空敏化合物的合成、分离与表征中所涉及的基本操作原理和方法。由于我们尽可能采用亲自操作过或直接看过别人操作的仪器做叙述,因而难免带有个人见解,我们希望读者能够信赖这些叙述的可靠性。本书叙述的操作主要适用于无机和金属有机化合物,同时也适用于气体、空敏固体和液体。这就是说,除了适用于化学的各个领域外,还适用于生物学和物理学。

新版编写中特别注意下述两点:1.内容新。自初版发行以来,空敏化合物操作技术尽管没有根本性的发展,但还是有不少改进。2.让那些对具体操作技术有兴趣的读者使用起来更方便。为此,我们增加了一些标题并提供了较为详尽的实例。

本书初版编写中得到 A.L.Allred, F.Basolo, R.L.Burwell, Jr., E.w.Schlag, Paul Treichel, R.W.Fowells 和 Shirley Shriver 的帮助, L.Aspry, R.L.Burwell, Jr., P.Bogdan, N.J.Cooper, D.Kurtz, J.Malm 和 S.H.Strauss 在这次修订中提供过有价值的建议。我们感谢 Ann Grespi, Cynthia Schauer, Daniel Shriver 和 Ralph Spindler 在校对工作中提供的帮助。

D.F.Shriver

M.A.Drezdson

1986年2月于伊利诺州

目 录

导言

第一编 惰性气氛技术 (1)

第一章 工作台上的惰性气氛技术 (3)

1.1 换气技术和仪器的干燥 (3)

1.2 标准玻璃器皿的适应性 (6)

1.3 注射器和插管技术 (7)

1.4 气体定量操作 (14)

1.5 Schlenk 技术 (17)

1.6 加盖的压力反应器 (24)

1.7 高温管和密封管内的操作技术 (25)

正文注释 (27)

综合参考资料 (28)

第二章 惰性气氛手套箱 (29)

2.1 设计和应用的一般介绍 (29)

2.2 用惰性气体排代空气 (30)

2.3 箱内气体的杂质来源和降低杂质含量的方法 (33)

2.4 手套箱的有关部件和操作 (38)

2.5 典型的手套箱体体系 (40)

2.6 设备和操作 (42)

正文注释 (43)

综合参考资料 (44)

第三章 惰性气体及其净化 (45)

3.1 来源与纯度 (45)

3.2 气体的净化 (46)

3.3 惰性气体净化装置 (53)

3.4 杂质的检测 (55)

正文注释 (55)

综合参考资料 (56)

第四章 溶剂和试剂的提纯 (57)

4.1 溶剂的提纯 (57)

4.2 溶剂的贮存 (60)

4.3 杂质的检测 (60)

4.4 几类溶剂的提纯方法 (60)

4.5 几种常用气体的提纯 (62)

4.6 无水金属卤化物 (63)

正文注释 (64)

综合参考资料 (64)

第二编 真空线操作法 (67)

第五章 真空线的设计和制造 (69)

5.1 一般设计 (69)

5.2 初期抽真空 (72)

5.3 挥发性液体和可凝气体的操作 (73)

5.4 低温浴 (76)

5.5 每种化合物的特有性质——蒸汽压 (79)

5.6 不可凝气体的操作 (79)

5.7 安全 (81)

正文注释 (81)

综合参考资料 (81)

第六章 低真空和高真空泵 (82)

6.1 低真空体系 (82)

6.2 高真空抽空体系 (83)

正文注释 (88)

综合参考资料 (89)

第七章 压力和流量的测量和体系的检漏 (90)

7.1 测压法 (1—760 托) (90)

7.2 中真空和高真空的测量 (10^{-1} — 10^{-6} 托) (95)

7.3 泄漏的检测 (99)

7.4 流量的测量 (102)

7.5 流量的控制	(104)	II.2 设备和材料	(173)
正文注释	(104)	II.3 操作程序	(174)
综合参考资料	(105)	II.4 退火	(174)
第八章 接头、活塞和阀	(106)	II.5 切割玻璃管	(175)
8.1 接头	(106)	II.6 弯管操作	(175)
8.2 活塞	(111)	II.7 封底和火切割法	(175)
8.3 阀	(113)	II.8 对接操作	(177)
正文注释	(115)	II.9 T形封接	(178)
第九章 特殊真空线装置和操作 ..	(116)	II.10 环形封接	(178)
9.1 表征	(116)	II.11 固定管子的连接	(179)
9.2 分离	(131)	II.12 金属与玻璃的封接	(180)
9.3 气体和溶剂的贮存	(137)	II.13 裂缝与微孔的修复	(180)
9.4 封管反应	(138)	II.14 真空条件下密封玻璃管	(180)
9.5 其它技术	(140)	正文注释	(181)
正文注释	(142)	综合参考资料	(182)
综合参考资料	(144)	附录 III 塑料和高弹性体	(183)
第十章 金属体系	(146)	III.1 塑料的一般性质和加工方法	(185)
10.1 压缩气体	(146)	III.2 泡沫塑料	(187)
10.2 切割和弯管	(148)	III.3 各种塑料的性质分述	(187)
10.3 管子和接头	(149)	III.4 高弹性体	(190)
10.4 厚壁管和管式接头	(152)	III.5 各种高弹体的性质	(190)
10.5 阀	(154)	正文注释	(191)
10.6 压力表	(158)	综合参考资料	(192)
10.7 典型的金属体系	(158)	附录 IV 金属	(193)
正文注释	(166)	IV.1 各种金属的性能	(194)
综合参考资料	(166)	综合参考资料	(196)
附录 I 安全	(168)	附录 V 纯物质的蒸汽压	(197)
I.1 易燃物	(168)	V.1 蒸汽压数据的解析表达式	(197)
I.2 不稳定的化合物	(168)	V.2 Antoine 方程的最小二乘方	
I.3 一些危险的混合物	(169)	拟合法	(199)
I.4 反应废料的处理	(169)	V.3 蒸汽压的相互关系和估算	(201)
I.5 高压气体钢瓶	(170)	V.4 蒸汽压表	(202)
I.6 惰性气体的窒息作用	(170)	V.5 蒸汽压数据的原始资料	(227)
I.7 灭火	(170)	正文注释	(228)
综合参考资料	(170)	附录 VI 压力和流量的换算	(229)
附录 II 玻璃和玻璃的吹制	(171)	索引	(231)
II.1 玻璃的性质	(171)		

导 言

A.方法综述 操作空敏化合物最广泛使用的方法是基于用惰性气体排代装置中的空气。这种方法可进一步细分为：(1) 用特殊玻璃装置在工作台上进行的操作（通常称之为 Schlenk 技术，见第一章）；(2) 在惰性气体箱内进行的常规操作（即手套箱或干燥箱技术，见第二章）。两种方法都可用于操作大量固体或液体，但前者比后者更有效、更安全。干燥箱的主要优点是它能用于复杂的固体操作，并可控制放射性和高毒性物质的污染。

抽真空可以更严格地排除装置中的空气，然后在其中进行定量的气体操作。第五章介绍这种真空线技术，包括了诸如气体的定量转移、气体压力——体积——温度的测量、挥发性物质的阱到阱分离、用蒸汽压表征物质等基本操作。第六至第八章详细介绍真空线部件，例如活塞、接头、扩散泵和压力计。许多附件例如光谱池、蒸汽压温度计、气相色谱装置将在第九章做介绍。这些章节以及附录中的补充材料提供了一套较完整的近代玻璃真空线操作指南。真空线技术已成功地用于氢化物、卤化物和许多其它挥发性物质的合成与操作，但不适用于氟化氢和某些其它活性氟化物。这些化合物的操作最好在第十章中介绍的金属材料或碳氟材料仪器中进行。空敏材料的三类操作技术的性能比较见表 1：

表 1. 惰性气氛技术和真空技术的比较

方 法	排代或排除空气的性能	被操作物质的量*	特 征
Schlenk 和注射器技术	好至很好	中至大	操作溶液快速而方便； 固体样品的转移。
手套箱技术	差至很好	小至很大	复杂的转移操作；能控制 毒性物质和放射性物质。
真空线技术	很好至特好	很小至中	气体定量操作；挥发性溶 剂的无污染转移和贮存。

*：很小：1 毫克左右；小：100 毫克左右；中：数克；大：数百克；很大：数千克。

B.制订实验方案 不管采用哪一种方法，进行新实验之前都要仔细拟定实验方案。有了实验方案并认真对待每一步实验，就可能避免转移操作失败。如果涉及到测量，事先还必需大致估计新设计的实验中可能出现的误差，以确保测量能达到要求的精确度。进行这种估计往往会指导实验人员选择合适的实验条件和合适的装置设计，从而将误差减至最小限度。

C.装置设计 有些情况下需要设计制做特殊装置。判断一项设计的好坏通常有三个准则：(1) 是否是达到实验目的的最简单设计？(2) 是否足够坚实？(3) 是否容易清洗？

为了确保坚实，任何部件的设计都要避免应力在玻璃表面上过分集中。对永久性装置（如真空线）而言，任何重部件都要单独支撑。重量较轻的部件则用夹子在适当的支撑点固定。在满足支撑稳定的条件下，支撑点的数目应减至最少，部位的选择要避免产生杠杆作用。需要经常移动的玻璃仪器通常应当设计得坚实而紧凑，支撑部位应选在平衡点附近。最后尚需指出，制做仪器的材料要能耐得住溶剂和化学试剂的侵蚀。最常出现问题的是活塞、润滑脂、蜡、橡胶和塑料部件。第八章和附录Ⅲ中介绍了各种材料的抗溶剂和抗化学品的性能，选择合适的材料可将前面提到的问题减到最小限度。第十章和附录Ⅳ中介绍了各种金属的抗腐蚀性能，有助于实验人员恰当地选择金属材料。

D.故障检验 实验人员有必要对设计制做或改装的仪器装置进行检验以排除工艺过程中的某些缺陷，例如真空线与手套箱的检漏。

本章主要介绍玻璃仪器的设计、制造、使用和维护。首先介绍玻璃仪器的设计，包括玻璃仪器的材料选择、结构设计、制造工艺、检验方法和维护方法。然后介绍玻璃仪器的使用，包括玻璃仪器的清洗、干燥、装配、使用和维护。最后介绍玻璃仪器的维护，包括玻璃仪器的清洗、干燥、装配、使用和维护。

玻璃仪器名称	材料	结构	制造工艺	检验方法	维护方法
1.1 玻璃烧瓶	1.1.1 玻璃	1.1.2 结构	1.1.3 制造工艺	1.1.4 检验方法	1.1.5 维护方法
1.2 玻璃试管	1.2.1 玻璃	1.2.2 结构	1.2.3 制造工艺	1.2.4 检验方法	1.2.5 维护方法
1.3 玻璃漏斗	1.3.1 玻璃	1.3.2 结构	1.3.3 制造工艺	1.3.4 检验方法	1.3.5 维护方法
1.4 玻璃冷凝管	1.4.1 玻璃	1.4.2 结构	1.4.3 制造工艺	1.4.4 检验方法	1.4.5 维护方法
1.5 玻璃干燥管	1.5.1 玻璃	1.5.2 结构	1.5.3 制造工艺	1.5.4 检验方法	1.5.5 维护方法
1.6 玻璃手套箱	1.6.1 玻璃	1.6.2 结构	1.6.3 制造工艺	1.6.4 检验方法	1.6.5 维护方法
1.7 玻璃真空线	1.7.1 玻璃	1.7.2 结构	1.7.3 制造工艺	1.7.4 检验方法	1.7.5 维护方法
1.8 玻璃反应瓶	1.8.1 玻璃	1.8.2 结构	1.8.3 制造工艺	1.8.4 检验方法	1.8.5 维护方法
1.9 玻璃反应器	1.9.1 玻璃	1.9.2 结构	1.9.3 制造工艺	1.9.4 检验方法	1.9.5 维护方法
1.10 玻璃反应器	1.10.1 玻璃	1.10.2 结构	1.10.3 制造工艺	1.10.4 检验方法	1.10.5 维护方法

本章主要介绍玻璃仪器的设计、制造、使用和维护。首先介绍玻璃仪器的设计，包括玻璃仪器的材料选择、结构设计、制造工艺、检验方法和维护方法。然后介绍玻璃仪器的使用，包括玻璃仪器的清洗、干燥、装配、使用和维护。最后介绍玻璃仪器的维护，包括玻璃仪器的清洗、干燥、装配、使用和维护。

第一章 工作台上的惰性气氛技术

内部空气被惰性气体排代的玻璃装置，在无机类、有机类、金属有机类和生物化学类的空气敏感物质（以下简称空敏物质——译者）的制备中得到广泛使用。它们往往可由普通的实验室仪器改装，价格不高，操作方便，最适于对溶液的操作，也可用于固体与活泼气体。处理固体的复杂操作要用手套箱，气体的定量操作则在真空线上进行。对各种惰气技术和真空线技术的比较见“导言”。

下列各章是本章的补充：第三章——惰性气体及其净化；第四章——溶剂和试剂的提纯；第八章——接头、活塞与阀；第八章和附录Ⅲ中介绍溶剂和各种弹性体的化学耐性，这些弹性体用做 O-圈接头和隔膜 (Septa)。

1.1 换气技术和仪器的干燥

A. 换气 最常用的方法有两种。第一种是反复进行抽空与充惰气操作，这种操作可以代替高真空技术。假定抽空之后留在装置内的气体分数为 f ，只要装置不漏气，经过 n 次抽—充操作之后装置内大气的分数降至 A_f

$$A_f = f^n \quad (1)$$

第二种方法是以惰气吹扫装置中的空气。第二章将详细讨论影响这类过程的各种因素，在此只要求读者知道：以连续惰气流将装置中空气从一端推向另一端出口（图 1.1）的方法是十分有效的。对单口瓶和类似装置而言，很难实行这种所谓的活塞式流动 (Plug flow)。在装置中以迂回方式流动的惰气流吹扫效率较低。

B. 保持开口容器的惰性气氛 本章叙述的许多操作中需要短暂地打开装置，这种情况下应保持惰气流不断流出开口，以尽量减少空气进入。然而，即使几乎不存在湍流的条件下也不能完全避免空气向装置内扩散。惰气流速 L 可由 (2) 式估算⁽¹⁾

$$L = -(AD_{12}/x) \ln(P/P_0) \quad (2)$$

式中 A 表示气体流出所通过的瓶颈口横截面积； x 为颈管长度； D_{12} 为杂质气体 1 在惰性气体 2 中的扩散系数，总压为 1 大气压时氧在氮中的扩散系数约为 $0.2 \text{ cm}^2/\text{S}$ ； P 为装置内部要求的杂质气体的分压； P_0 为大气中该杂质气体的分压。假定瓶颈的内径为 1.5 cm ，颈管长度为 5 cm ，要求装置中杂质氧的分压保持 10^{-3} 托，由 (2) 式求得所必需的氮气流速仅为 $50 \text{ cm}^3/\text{分}$ ，经验表明，实际需要的流速比计算出来的数值大得多。在上

述条件下，通常要保持每分钟数升的流速才能达到要求。(2) 式看来不适用于许多制备实验常用的口径较大的装置，但对湍流较小的细颈瓶则要准确得多。如式 (2) 所示，使用横截面小的长颈瓶能减少空气的进入量。

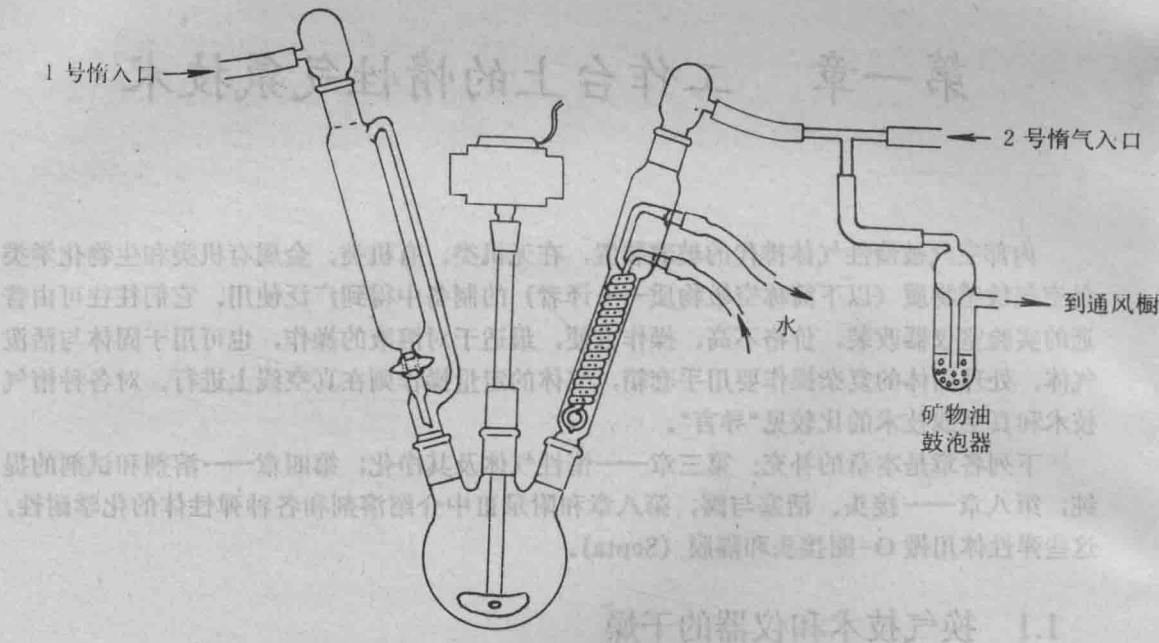


图 1.1 装有滴液漏斗，搅拌器和回流冷凝器的三口反应瓶。

旋开滴液漏斗活塞，惰气流由 1 号入口进入装置并从矿物油鼓泡器排出，使装置中的空气被排代。反应期间和反应结束后反应混合物的冷却过程中，让缓慢的惰气流由 2 号入口进入并从矿物油鼓泡器排出，以防空气返回装置。这种装置与操作，能使反应混合物与惰性气体中杂质的接触降到最低程度。

(1) **C.真空——惰性气体管线** 本章叙述的操作需要使用纯化了的惰性气体（通常为氮气、有时也用氩气或氦气）。如前所述，排代仪器中的空气可用大量惰性气体冲洗，也可先抽真空后再充惰气。使用惰性气体管线可以方便而有效地完成前一种操作，通过管线上连接的厚壁聚乙烯管或橡皮管为实验装置提供惰性气氛。为了防止压力过大，可在装置的气体出口接上矿物油鼓泡器（偶尔也用水银鼓泡器）。

如果用抽空——充气法，则要使用一种较为复杂的管线（配有机械真空泵，液氮冷阱和减压鼓泡器），见图 1.2。

这种管线可用来同时清洗几件仪器。双道活塞（或阀）为惰性气体和真空之间的转换提供了便利的手段。经过净化的惰性气体和真空泵分别接在管线上，惰性气体入口处的油鼓泡器用做气流的指示器。惰性气体由装在气罐上的优质二级隔膜调节器控制，这种调节器能将气体压力调至 3psig (915 千)。惰性气体线路上常常装有减压鼓泡器。惰性气体的正压会使管线上的玻璃活塞逐渐松动，因此，必须用高质量的护圈⁽²⁾（或护夹）紧固这些活塞和实验装置上的所有活塞。

关于惰性气体的净化方法详见第三章。产生真空通常借助于旋转式机械真空泵。为了

防止化学物质和溶剂蒸气进入泵内，通常要用干冰冷阱（当然液氮冷阱更好）保护。注意：真空泵关闭之后必须将液氮冷阱从管线上拆除，否则会导致液态空气在其中冷凝。温度回升时，液态空气蒸发产生的压力有引起装置爆炸的危险。冷阱不能太短，以便能伸到1升杜瓦瓶的底部，使冷却的时间长一些。冷阱还应该易于拆除，以便随时去除其中积累的凝聚物。

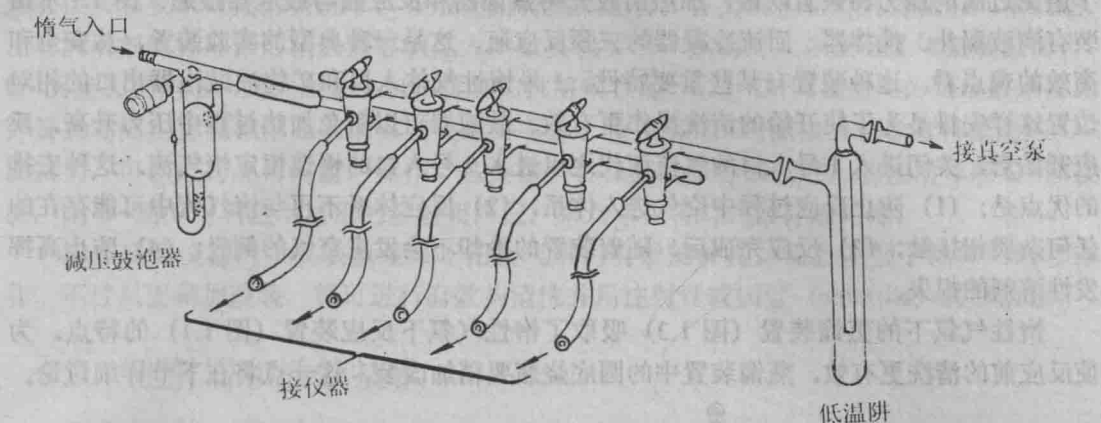


图 1.2 中真空——惰性气体管线

真空线上的低温阱（图中右部）用以防止有害蒸气进入真空泵。通过管线为实验装置充气或用惰气冲洗装置时，应先打开减压鼓泡器上的泄气阀，以防过高的压力将装置部件吹离管线。减压鼓泡器上装一单向阀，使其中的液体不致倒流入管线。管线与惰气源之间往往接一矿物油鼓泡器（图上未绘出）以指示有无惰气流过。

D.清洗注射器 用惰气清洗注射器十分方便。或者将注射器接在惰气流速很大的管子上，或者接在惰气管线的特殊封塞上均可达到清洗的目的。将注射针插入惰气源吸气，然后离开惰气源将吸入的气体排出，这样反复操作两三次也就足够了。如果要用注射器转移液体，则可从烧瓶中液体上方的快速气流中吸气，然后排到烧瓶之外。当操作象烷基铝和活泼的硼氢化物这类对湿气非常敏感的物质时，应将注射器部件在 130°C 左右的烘箱中干燥，从烘箱中取出后不能置放太久，应尽速用惰气冲洗。

E.玻璃器皿的干燥 前面叙述的清洗方法仅能将吸附在玻璃表面上的水分除去很小一部分。在对湿度极端敏感的化合物（如氢化铝、硼烷加成物和烷基锂）的操作中，采用特殊的干燥方法常常是很重要的。使用之前，先将玻璃器皿在 130°C 左右的烘箱中放置数小时，取出冷却后再用惰性气体清洗。为了防止与仪器部件粘在一起，标准锥形接头、活塞和注射器必须分开放在烘箱里。

玻璃器皿边清洗边用本生灯或空气加热枪加热，以达到干燥的目的。注意：用本生灯或空气加热枪干燥玻璃器皿时，周围的可燃性物质必须移开。如果玻璃器皿用丙酮或甲醇等挥发性溶剂漂洗过，加热干燥之前应先用惰气冲洗数分钟以除去残余的溶剂蒸气。加热从惰性气体入口处的部位开始，灯焰沿着仪器逐渐向气体出口处的部位移动。

处理对湿气敏感的化合物之前，也可用甲硅烷基化试剂（如市场上出售的以氯终止的

聚二甲硅氧烷⁽³⁾处理玻璃器皿。这类试剂可以降低玻璃的碱性并提供疏水表面。

1.2 标准玻璃器皿的适应性

空敏液体的许多操作能在装配有鼓泡器和惰性气体源的标准锥形玻璃器皿中完成。为了避免过高的压力将装置吹散，加热前应先将蒸馏器和反应器与鼓泡器接通。图 1.1 示出装有滴液漏斗、搅拌器、回流冷凝器的三颈反应瓶。这是一种典型的实验装置，从安全和高效的观点看，这种装置有某些重要特性。1 号惰性气体入口和矿物油鼓泡器出口的相对位置这样安排是为了使开始的清洗操作更有效。鼓泡器可以避免加热过程中压力升高。反应开始后，关闭进入 1 号入口的气流而代之以进入 2 号入口的慢速恒定惰气流。这种安排的优点是：(1) 防止反应过程中空气进入体系；(2) 反应体系不再与惰气流中可能存在的任何杂质相接触；(3) 反应完成后，随着装置的冷却不会发生空气的倒吸；(4) 防止高挥发性溶剂的损失。

惰性气氛下的蒸馏装置（图 1.3）吸取了惰性气氛下反应装置（图 1.1）的特点。为使反应前的清洗更有效，蒸馏装置中的圆底烧瓶要稍加改装，这一点将在下节详细讨论。

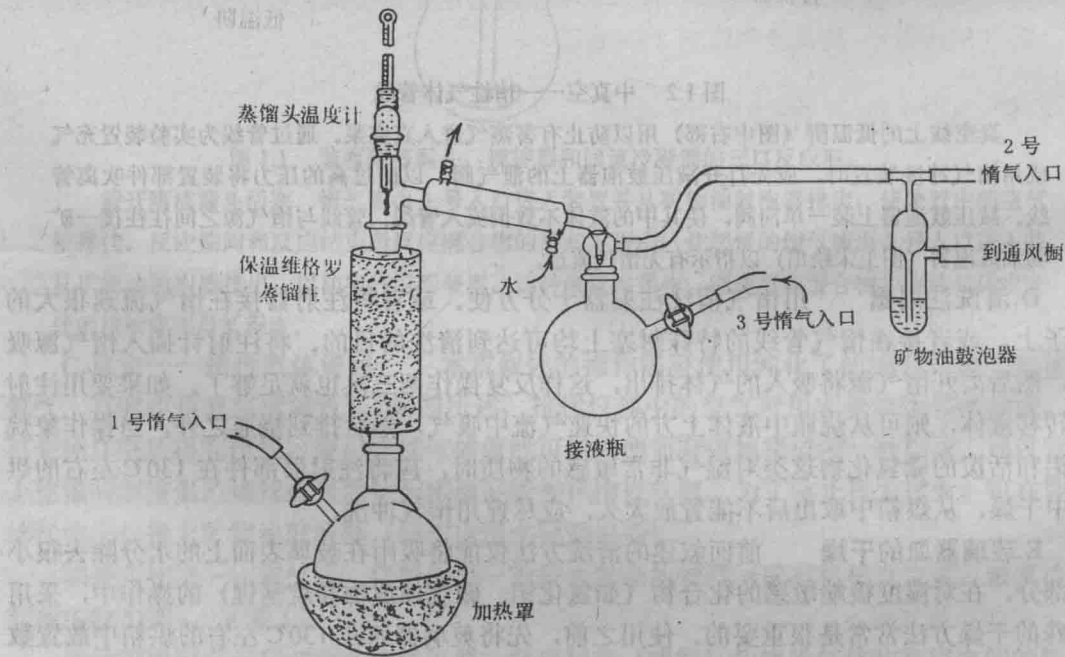


图 1.3 惰性气氛下的蒸馏操作

标准单口蒸馏瓶与接液瓶上均接有支管。蒸馏瓶支管用以充入惰气排代空气，接液瓶支管用以充入惰气以防从蒸馏装置上拆下时空气从瓶口进入。蒸馏开始前按下述程序冲洗装置：(1) 装配除接液瓶之外的全部组件；(2) 通过 1 号惰气入口冲洗蒸馏瓶、蒸馏柱和冷凝器；(3) 通过 3 号惰气入口冲洗接液瓶。(4) 经充分冲洗（约 3~5 分钟）之后，将接液瓶与冷凝器对接，对接过程中 1 号和 3 号入口活塞均保持旋开状态，对接之后会有强气流穿过矿物油鼓

泡器；(5) 由 2 号惰气入口通入慢气流，切断经由 1、3 号入口进入装置的气流后即可开始蒸馏。由 2 号入口进入的气流既能防止空气返回装置，又能使溶剂与惰气中杂质的接触降到最低程度。蒸馏过程中应该切断通过 1 号入口进入的惰气流，否则会降低分离效率。蒸馏结束后拆下接液瓶之前，重新接通经由 3 号入口进入的气流。

为了减少漏气，接头处或者涂些润滑脂或者装上特氟隆套管，并用弹簧、专用夹或橡皮筋固定在一起。润滑剂能提供最严格的密封，然而并非所有情况下都能使用它。蒸馏装置的接头和要求苛刻的情况下，一般使用特氟隆套管。各类活塞润滑剂将在第八章概述。涂有润滑剂的标准锥形接头能够满足大多数实验要求，然而对大多数惰性气氛装置而言，O-圈接头更优越。其优点是：(1) 优良的抗溶剂性能；(2) O-圈接头夹的固定效果要比弹簧夹和固定标准锥形接头的其它方法好得多。使用标准 O-圈接头或参有特氟隆的 O-圈接头，可以进行非常满意的转移，这类接头将在第八章详细叙述。若使用标准 O-圈接头，则 O-圈的材料应与所用的溶剂相匹配。第八章也将对此做详细讨论。

标准玻璃仪器的主要缺点是难于用惰气进行有效的冲洗，而且不便于液体的转移操作。不过只要稍加改装，就可进行有效的清洗并用注射器或插管 (cannula) 转移溶液。

1.3 注射器和插管技术

A. 典型装置 只要给单口蒸馏瓶和接液瓶接上支管，就能克服标准仪器难以有效地进行清洗的缺点 (图 1.3)。接液瓶上的支管为从中转移溶剂提供了方便 (见图 1.4)。烧瓶与另外一件装置对接时，也要从支管通入恒定的惰气流 (见图 1.5)

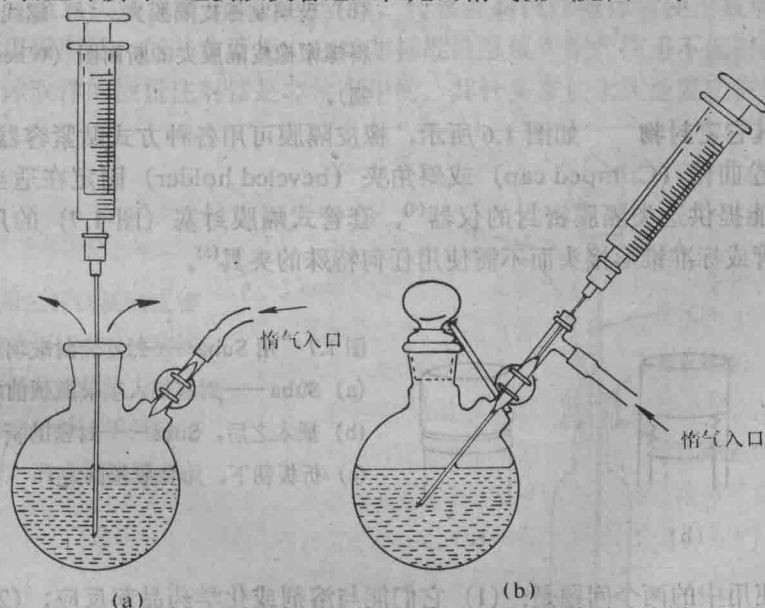


图 1.4 惰气保护下使用注射器从贮液瓶中转移溶剂

(a) 经瓶口 (由支管通入强气流从瓶口排出)。 (b) 经支管 (瓶内保持 1atm 惰气压强)。

两种转移方式事先均需惰气清洗注射器，方法是从瓶内取气，排出瓶外。

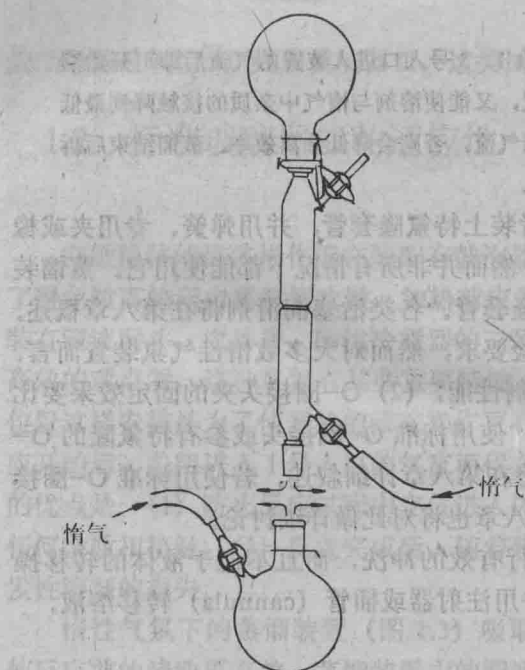


图 1.5 惰气流下两部分装置的对接

对接之前先以惰气分别清洗装置的两个部件，各玻璃组件之间用金属钩和橡皮筋系牢；如果组件为 O 圈接头，则用 O 圈接头夹固定。

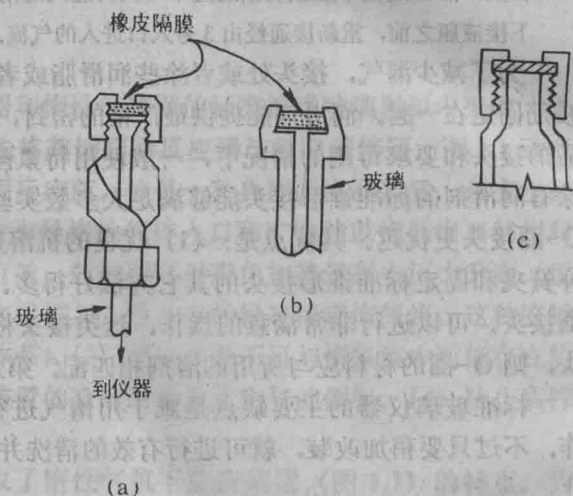


图 1.6 用橡皮隔膜密封玻璃仪器的方法

(a) 改进了的套管式接头。在车床上将接头一端的边缘翻下，橡皮隔膜代替套管，在接头的另一端，用特氟隆前管箍使之与玻璃管连接。
(b) 玻璃制橡皮隔膜夹。(c) 螺线玻璃管上的塑料螺帽橡皮隔膜夹的断面图 (Wheaton 玻璃公司制)。

B. 隔膜和其它密封物 如图 1.6 所示，橡皮隔膜可用各种方式贴紧容器口，扁平隔膜可用螺帽、卷曲帽 (Crimped cap) 或斜角夹 (beveled holder) 固定在适当的位置上。许多制造商都能提供这类隔膜密封的仪器⁽⁴⁾。套管式隔膜封塞 (图 1.7) 的用途更广泛，适用于密封直管或标准锥形接头而不需使用任何特殊的夹具⁽⁵⁾。

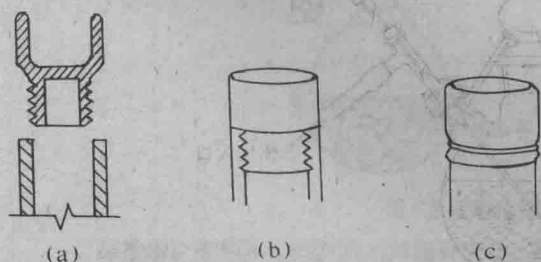


图 1.7 用 Suba——封塞密封玻璃瓶

(a) Suba——封塞插入玻璃瓶颈前的断面图
(b) 插入之后，Suba——封塞的折板朝上
(c) 折板朝下，用金属丝固定

各种隔膜使用中的两个问题是：(1) 它们能与溶剂或化学药品起反应；(2) 用针穿刺过的隔膜会漏气。扁平的复合隔膜能使这两个困难减小到最低限度，复合隔膜是由弹性橡皮芯 (如软硅橡胶) 夹在特氟隆薄片之间构成的。硅橡胶具有良好的密封作用，特氟隆对溶剂显惰性而且对大气的抗渗性比较高。应该尽量减少溶剂与隔膜直接接触。隔膜也应该

常更换。使用有机溶剂时，必须警惕与隔膜、接头和管子反应而引进杂质。这些杂质可能污染反应体系并使 IR 或 NMR 光谱的解释更困难。污染的主要来源是碳氢化合物和硅活塞脂、聚乙烯管的邻苯二甲酸二丁酯和类似的增塑剂以及来自橡胶体中的各种抽提物。鉴定这些有害杂质的某些光谱方法列示于表 1.1。

表 1.1 来自活塞润滑脂、橡胶和塑料制品的杂质光谱特征

杂质来源	杂质的性质	光谱鉴定
橡皮膜片或管子	染料、防老化剂等	可见——紫外吸收
聚乙烯和其它聚氯乙稀软管	邻苯二甲酸二丁酯和其它增塑剂	NMR: Mult.7.5,dub.4.5 Mult.1.1-1.9 Mult.0.92ppm
活塞和接头	硅脂 阿匹松 L	NMR: 约 0.1ppm 约 1.25,0.9ppm

膜片在使用之前先用适当的热溶剂处理，接着抽真空除去吸收的溶剂，可以大大减少杂质从膜片进入溶剂的机会。膜片不能很好地密封长期储存空敏物质的容器，因为空气能够渗过膜片而且橡胶很可能发生化学分解。一种可能的例外是使用未穿刺过的涂特氟隆的膜片密封。即使如此，储存空敏物质最好还是用密封的玻璃安瓿瓶。

C.注射器 与市售注射器的差别主要在于管尖和管塞的设计。大多数制备实验中使用可更换针头的注射器。针的母接头与注射器的锥形公接头紧接。这种公接头（Lucr 套管）可以是玻璃或金属制的直形内接头，也可以是带锁的金属接头，带锁接头可将针头锁固在注射器的适当位置上。人们喜欢使用后一种装置是因为它能防止针头在关键的转移操作中脱落，且金属尖头比玻璃尖头更坚固。转移高腐蚀性液体时使用玻璃尖头。Lucr 锥形接头的应用很广泛，但并非万能。它与非标准锥形接头配合使用不能提供气密作用。用于小体积液体取样的微量注射器是非常有用的，其针头常被永久地固定在针管上。

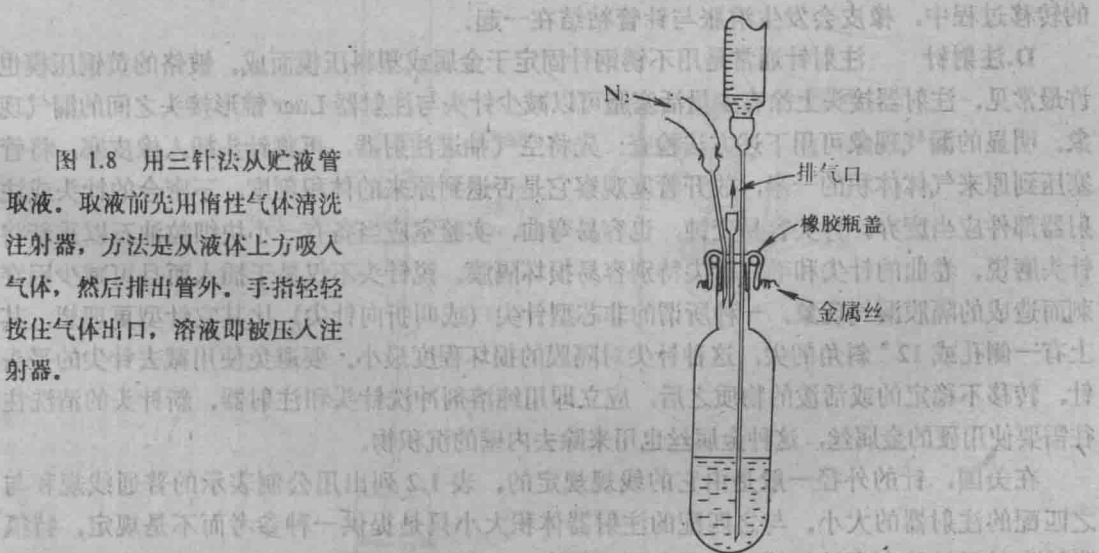


图 1.8 用三针法从贮液管取液。取液前先用惰性气体清洗注射器，方法是从液体上方吸入气体，然后排出管外。手指轻轻按住气体出口，溶液即被压入注射器。

标准小型注射器针管和管塞的匹配往往是固定的（其上标有匹配号码），针管和管塞

不能与其它注射器的针管和管塞交换使用。大注射器的部件常常可以交换,使用这种注射器时漏气仍是经常遇到的问题。如果在管塞上轻轻涂一层矿物油,则可有效地减少漏气。另一种减少漏气的方法是,以微小的正压将溶液压进而不是用管塞将溶液吸进针管内。图 1.8 所示的三种针法就是控制一定的正压将溶液充进针管的。将溶液压入注射器的各种方法中最重要的是用金属夹具控制管塞滑动,以防止管塞弹出针管(图 1.9 示出这类金属夹具中的一种)。用注射器转移自燃性物质(如烷基铝)时,这种针头特别有用。这种金属夹也便于单手操作注射器。

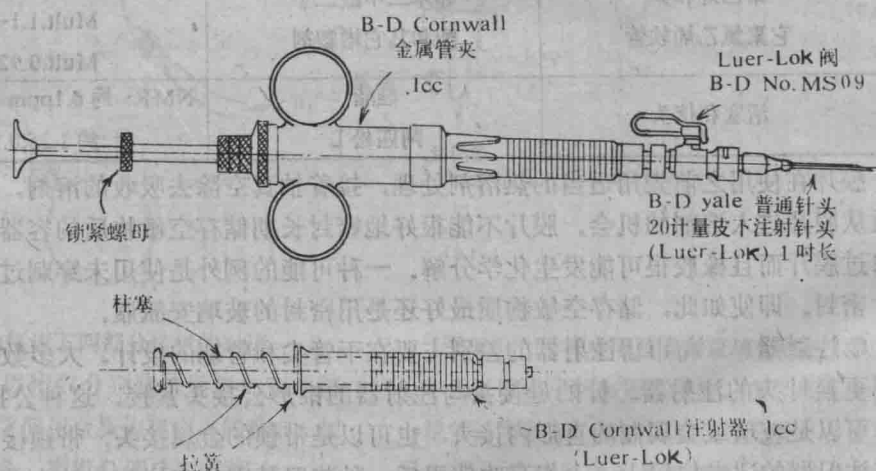


图 1.9 装在金属管夹中的皮下注射器

所谓的气密注射器可使管塞和针管之间达到较好的密封。它由聚丙烯管和顶端装有橡皮的管塞所组成。这种一次性注射器特别适用于操作水溶液,遗憾的是在大多数有机溶剂的转移过程中,橡皮会发生溶胀与针管粘结在一起。

D.注射针 注射针通常是用不锈钢针固定于金属或塑料压模而成。镀铬的黄铜压模也许最常见。注射器接头上涂有少量活塞脂可以减少针头与注射器 Luer 锥形接头之间的漏气现象。明显的漏气现象可用下述方法检查:先将空气抽进注射器,再将针头插入橡皮塞,将管塞压到原来气体体积的一半,放开管塞观察它是否退到原来的体积刻度。不密合的针头或注射器部件应当废弃。针尖容易变钝,也容易弯曲,实验室应当备有一小块细粒油石以重新将针头磨锐。卷曲的针尖和毛口针尖特别容易损坏隔膜。锐针头不仅易于插入而且可减少因穿刺而造成的隔膜漏气现象。一种所谓的非芯型针尖(或叫折向针尖)比其它针型更理想,其上有一侧孔或 12° 斜角的尖,这种针尖对隔膜的损坏程度最小。要避免使用截去针尖的平头针。转移不稳定的或活泼的物质之后,应立即用纯溶剂冲洗针头和注射器。新针头的清洗往往需要使用硬的金属丝,这种金属丝也用来除去内壁的沉积物。

在美国,针的外径一般是由它的线规规定的。表 1.2 列出用公制表示的普通线规和与之匹配的注射器的大小。与之匹配的注射器体积大小只是提供一种参考而不是规定。特氟隆针头对于转移高腐蚀性的物质很方便,但由于不能穿透隔膜,一般不能用其代替金属针