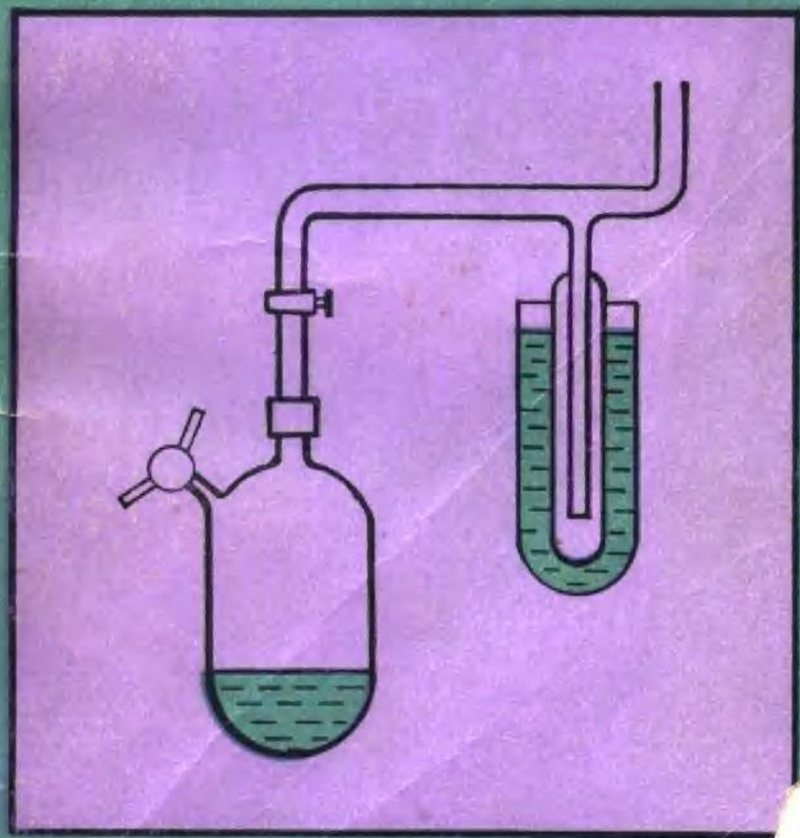


有机化学实验技术

周科衍 主编



高等教育出版社

有机化学实验技术

周科衍 主编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书主要介绍了有机合成的一些特殊技术,实验方法简便可靠,所用的一些仪器和实验装置可以自行设计、制造,具有较强的实用性。

全书共分四章。内容包括:对空气敏感化合物处理的操作技术,高真空技术,高压技术,微量氧和微量水的测定。对关键性内容,列出参考文献,以便读者查阅。

本书可供高等学校化学、化工系高年级学生及研究生参考,也可作为有关科研工作者的入门向导。

有机化学实验技术

周科衍 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 157 000

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—2 690

ISBN 7-04-003897-8/O·1138

定价 2.90 元

前 言

在现代有机化学,尤其在有机化工生产中,大部分反应属于催化反应。部分催化剂如某些金属有机化合物及过渡金属配合物对氧和水敏感;某些反应需在加压下进行;某些化合物又需在高真空下进行处理。而这些实验技术在我国目前大学有机化学实验教材中一般是不涉及的。

近 10 年来,大连理工大学有机化学教研室及高分子材料教研室的部分同志在均相配位催化和阴离子聚合方面进行了一些科研工作。我们通过科研实践,积累了一些经验,整理出一套较合适的特殊的有机合成技术。如对空气和水敏感化合物的处理,大部分可以不在惰性气体操作箱中进行,而是可在大气中灵活地交错运用 Schlenk、注射器和双针头管等技术。用 75 mL 和 200 mL 不锈钢高压釜在 8 MPa 和 80°C 条件下进行化学反应,可以不必在专门的高压实验室里操作,只要把高压釜放在厚实的铁皮箱里,在良好的通风柜里就可进行。市售测定微量氧和水的仪器,价格昂贵。我们根据测定微量氧和水的原理,对装置进行合理简化,利用实验室原有的零配件和仪表,组装成一台实用的分析装置。

本书是根据有关资料并结合科研实践中积累的经验编写而成的。全书分为四章。第一章为“对空气敏感化合物处理的操作技术”,由高占先编写;第二章为“高真空技术”,由李晶洁编写;第三章为“高压技术”,由何仁编写,其中压力下反应举例一节中,均相配合催化丙烯齐聚资料由蒋景阳、高占先及周科衍提供,由周科衍执笔;苯乙烯氢酯化反应资料由夏志高提供;第四章为“微量氧和

微量水的测定”，由吕俊民编写。全书由周科衍修改定稿。

本书的内容虽然也涉及到一些基本原理，但主要侧重于介绍实验技术。本书可供高等学校化学、化工系高年级学生及研究生参考，也可作为有关科研工作者的入门向导。

本书承辽宁师范大学黎明教授和刘文藻副教授审阅，提出了宝贵的意见，在此谨致谢意。

限于编者的水平，书中定有错误和不妥之处，恳切希望读者批评指正。

编者

1991年5月

目 录

第一章 对空气敏感化合物处理的操作技术

引言	1
1.1 惰性气体和惰性气体的净化	2
1.1.1 惰性气体	2
1.1.2 空间速度	3
1.1.3 惰性气体中水的除去	4
1.1.4 惰性气体中氧的除去	12
1.1.5 惰性气体中氮的除去	17
1.1.6 惰性气体净化系统的典型流程	19
1.2 惰性气体操作箱及操作袋	21
1.2.1 惰性气体操作箱	21
1.2.2 惰性气体操作箱的操作	23
1.2.3 惰性气体操作袋	26
1.2.4 惰性气体手套	27
1.3 注射器针管技术	28
1.3.1 带橡皮隔膜塞密封的玻璃仪器	29
1.3.2 双针头管	30
1.3.3 注射器及其使用	30
1.3.4 液体试剂的计量与转移	32
1.4 Schlenk 技术	39
1.4.1 Schlenk 玻璃仪器举例	39
1.4.2 Schlenk 玻璃仪器的操作	41
1.4.3 简化的 Schlenk 瓶及其操作	45
1.4.4 玻璃仪器的熔封	48
1.4.5 固体物料的转移	49

1.5 玻璃仪器的洗涤干燥及橡皮材质的处理·····	51
1.5.1 玻璃仪器的洗涤干燥·····	51
1.5.2 橡皮材质的处理·····	52
1.6 高纯度试剂的制备与保存·····	53
1.6.1 液体试剂的处理及保存·····	53
1.6.2 固体试剂的处理及保存·····	58
1.6.3 气体试剂的处理及保存·····	59
1.7 空气敏感化合物的合成与分离操作举例·····	60
1.7.1 一般原理·····	60
1.7.2 乙基氯化铝的合成·····	71
1.7.3 正丁基锂的合成·····	74
1.7.4 双-[1,5-环辛二烯]合镍的合成·····	75
1.8 空气敏感化合物分析试样的制备·····	76
1.8.1 测定熔点试样的制备·····	77
1.8.2 红外光谱试样的制备·····	78
1.8.3 核磁共振谱试样的制备·····	81
1.8.4 顺磁共振谱试样的制备·····	82
1.8.5 X-射线谱试样的制备·····	83
1.8.6 紫外光谱试样的制备·····	84
1.8.7 元素分析试样的制备·····	85
1.8.8 空气敏感化合物的滴定分析操作·····	85
参考文献·····	86

第二章 高真空技术

一、高真空器件·····	87
1.1 高真空活塞·····	87
1.1.1 高真空活塞的选择·····	87
1.1.2 高真空活塞的清洗、干燥·····	87
1.1.3 高真空活塞的分类及用途·····	89
1.1.4 高真空活塞封脂及使用·····	91
1.2 冷阱·····	92

1.2.1 冷阱的作用	92
1.2.2 冷阱的形式及效果	92
1.3 高真空系统用材料	93
1.3.1 结构材料	93
1.3.2 真空密封物质	94
1.4 真空泵	95
1.4.1 国产机械泵的分类及基本原理	95
1.4.2 高真空系统中机械泵的作用及对它的要求	102
1.4.3 机械泵的维护	103
1.4.4 高真空泵的分类及适用范围	103
1.4.5 扩散泵的清净和干燥	104
1.4.6 扩散泵的工作原理	105
二、真空测量	106
2.1 低真空部分的测量	106
2.2 麦氏真空计	106
2.2.1 高真空麦氏真空计的使用	107
2.2.2 旋转式麦氏真空计	108
2.3 电测量真空计	109
2.3.1 电阻真空计	109
2.3.2 热偶真空计	110
2.3.3 电离真空计	111
2.3.4 超高真空计	111
2.3.5 复合真空计	112
三、高真空系统的设计及安装	113
3.1 高真空系统设计的基本原则	113
3.1.1 真空系统应当满足的基本要求	113
3.1.2 高真空系统设计的基本原则	114
3.2 简单实用的高真空系统举例	118
3.3 高真空系统的安装	120
3.3.1 不可拆连接	120
3.3.2 可拆卸连接	121

3.3.3 可动连接	123
3.4 真空检漏	124
3.4.1 真空检漏的重要性	124
3.4.2 漏孔的形成	125
3.4.3 真空系统漏气的判断	125
3.4.4 真空检漏法	126
四、高真空系统的操作	129
4.1 扩散泵抽气系统	129
4.1.1 系统的操作	129
4.1.2 停机	130
4.1.3 操作注意事项	131
五、高真空技术在有机化学中的应用举例	131
5.1 液体转移	131
5.2 干燥	133
5.3 升华	136
5.4 分子蒸馏	137

第三章 高压技术

引言	139
3.1 高压釜的分类及适用范围	140
3.1.1 按压力分类	140
3.1.2 按材质分类	140
3.1.3 不锈钢高压釜的基本类型和结构	141
3.1.4 玻璃高压釜的基本类型和结构	147
3.2 高压密封	150
3.2.1 高压釜主法兰的密封	150
3.2.2 自紧式密封	154
3.2.3 高压釜搅拌轴的动密封	155
3.3 高压釜上的安全泄压装置	156
3.3.1 阀型泄压安全装置	156

3.3.2 爆破片.....	157
3.4 压力下反应举例.....	158
3.4.1 均相配位催化丙烯齐聚.....	158
3.4.2 苯乙烯氢酯化反应.....	163

第四章 微量氧和微量水的测定

4.1 气体中微量氧的测定.....	166
4.1.1 气体中微量氧测定方法概述.....	166
4.1.2 微量氧的原电池分析法的基本原理.....	168
4.1.3 自制简易原电池法微量氧分析装置.....	173
4.2 有机液体中微量水的测定.....	181
4.2.1 Karl-Fischer 法测定水	181
4.2.2 自制简易库仑滴定法微量水分析装置.....	184
4.3 气体中微量水的测定.....	190
4.3.1 气体中微量水测定方法概述.....	190
4.3.2 电解法微量水分析装置.....	192
参考文献.....	195

第一章 对空气敏感化合物处理的操作技术

引言

有许多化合物，例如部分金属有机化合物、有机硼化合物、有机磷化合物以及碱金属等，对氧气和水是敏感的(俗称怕氧怕水)，称为对空气敏感化合物。它们在空气中的稳定性往往是以秒或分钟来计算的。有的化合物甚至在极微量氧和水蒸气存在下也会慢慢地变质。因此，在合成、分离、纯化、鉴定、保存和使用这类对空气和水敏感化合物时，必须使用特殊的仪器和专门的操作技术。否则，一是得不到预期的实验结果，二是还可能会引起燃烧和爆炸等事故。

在实验室中，安全正确地处理空气敏感化合物，大体上有两种操作方式，一是在惰性气体保护下操作；一是在高真空条件下操作。在惰性气体保护下操作比较简便，尤其是处理易挥发的液体或量大的物质更为方便。而在真空条件下操作比较麻烦，只宜处理少量的物质。但在真空条件下操作比较严格，实验结果比较准确，在特殊要求的场合下，必须使用真空操作，这是在惰性气体下操作所不能代替的方法。由于每种化合物对空气敏感程度不一样，因此，对惰性气体的纯度和真空度的要求相差很大。

许多空气敏感化合物遇空气会引起燃烧、爆炸，在其处理上较麻烦，且实验技术要求较高，但只要认真细致、一丝不苟、严格地执行操作规程，是能够得到准确的实验结果的。

1.1 惰性气体和惰性气体的净化

1.1.1 惰性气体

实验室中常用的惰性气体是氮、氩和氦。其中氮最易得到,且价格便宜,因而使用得最为普遍。以氮为保护气体的另一个优点是它的相对密度与空气很接近,在氮保护下称量物质的质量不需要加以校正。但是,由于氮分子在室温下与锂反应,在较高温度下和别的物质(如金属镁)也能发生反应,氮还能与某些过渡金属形成配合物,从而限制了它的应用。因此,在这种情况下必须用氩作保护气体。氦较氩难得,价格昂贵,只有在特殊条件下才使用。

氮、氩、氦的净化方法基本相同。以氮为例说明惰性气体的净化方法和过程是有普遍意义的。所谓惰性气体净化,主要是指将惰性气体中所含的氧和水的量降到要求值以下。

对惰性气体的纯度等级的划分标准是不一样的。Matheson公司把氮纯度分为三个等级:干燥级(extra)氮,含氧0.1%(1000 ppm, 体积),含水0.001%;高纯氮,含氧0.02%,含水0.0001%;精氮(纯化过的),含氧0.002%,含水0.0001%。大连光明化工研究所将氮纯度分为两个级别:粗氮和精氮。粗氮,纯度为99%,含氧<100 ppm,含水<50 ppm;精氮,纯度为99.99%,含氧<1 ppm,含水<3 ppm。

由空气分离装置得到的惰性气体是否需要净化,以及净化到什么程度,要根据所处理化合物对空气敏感程度、所处理化合物量的多少以及保护方式而定。处理对空气不十分敏感的化合物时,钢瓶装的来自空分装置的粗氮气经过减压就可以直接使用。用金属钠片回流纯化试剂时,切割金属钠可以在粗氮保护下进行,甚至可在惰性溶剂里切割。而用金属钠为催化剂或处理某些稀土金属

配合物、烷基铝等对空气十分敏感的化合物时,则要求惰性气体中有害杂质低于 10 ppm。在 500 mL 的 Schlenk 瓶中进行化学反应,如果使用的保护气体含 50 ppm 的氧和水,那末瓶中惰性气体中含有害杂质约为 0.01 mmol,若所处理的空气敏感化合物的量大于 1 mmol,则这种惰性气体可以直接使用。如果在连续通入流动惰性气体下操作,上述气体的纯度就显得低了,因为连续通入惰性气体时,惰性气体的体积就远远大于 500 mL,惰性气体流中杂质的分压比空气敏感化合物周围介质中杂质的分压高得多,惰性气体流中的杂质会很快向空气敏感化合物扩散,造成的“累积”杂质质量远远大于 0.01 mmol。累积杂质的量还与惰性气体的流速、使用时间等因素有关。在估计需要使用的惰性气体纯度时,还有一个影响因素应该予以考虑,就是惰性气体由气源到使用处的输送过程中惰性气体的污染问题。这种污染来自管路本身吸附的杂质的放出、管路连结处的泄漏和外界空气通过薄壁橡皮管向惰性气体的扩散作用。举一个例子就可以看到这种扩散作用的严重性,取一个处理得洁净的球胆,充满含有杂质 10 ppm 以下的氮气,扎紧后放置一夜,球胆中的氮杂质含量上升到上百个 ppm。因此,不使用惰性气体时,输送管路也要保持干燥,并使管路内惰性气体保持正压,使用前管路还需要经过长时间冲洗。使用金属管输送惰性气体能避免空气通过管壁向惰性气体的扩散。

1.1.2 空间速度

在本节叙述的气体净化流程中的净化器,最实用的是装有反应介质或吸附介质的固定床式净化器。一般说来,反应介质或吸附介质的颗粒越小,净化速度越快;净化床层直径越小、床层越高,得到的净化气体纯度越高。但是床层的高度与直径的比太大,介质粒度太小会引起床层产生很大的压力降。不同结构净化器处理惰性气体的能力和效率,常用空间速度(简称空速)来表示:

$$\text{空速} = \frac{\text{标准状态下气体的体积流速}}{\text{床层填料的体积}}$$

实际上，空速的大小反映了被处理的气体与反应介质或吸附介质接触时间的长短。

用固定床装置吸附惰性气体中某种成分，起初在相当长时间内流出气体中被吸附组分的浓度很小，然后逐渐增大，继而迅速回升到进料时的浓度，这种现象称为转效现象。转效现象反映了吸附剂已达到饱和，不能再吸附了，需要更换或再生吸附剂。

1.1.3 惰性气体中水的除去

除去惰性气体中的水又称为惰性气体的干燥。实验室中除去惰性气体中水的方法通常有两种：一种是降低温度以使水气冷凝、结冰，从而使惰性气体中的水含量降低；一种是用干燥剂干燥，使惰性气体中的水含量降低。有时这两种方法联合使用，效果更好。

降低温度，水蒸气要冷凝结冰。在不同温度下，冰的蒸气压是不同的，温度越低，冰的蒸气压越低(见表 1-1)。降低温度能使惰性气体中的水含量大幅度地降低。常用的冷冻剂可以是液态氮、液态空气、干冰-丙酮混合物、干冰等，它们能达到的最低温度相差很大。对气体中含水量要求不同，可以选择不同的冷冻剂。显然，在足够低的温度时，惰性气体中的水会很少，此法的缺点是冷冻剂价格比较贵，保冷操作较麻烦，而且有液氮和干冰的地区也不普遍。

表 1-1 温度与冰的蒸气压

温度/°C	-90	-80	-70	-60	-50
蒸气压/Pa	0.0093	0.0533	0.2586	1.0772	3.9397
温度/°C	-40	-30	-20	-10	0
蒸气压/Pa	12.8789	38.1168	103.4579	259.9779	610.4814

使用干燥剂干燥惰性气体是广泛采用的方法。表 1-2 给出了常用的干燥剂及其特点。钾-钠合金也是惰性气体的有效干燥剂。干燥剂干燥惰性气体的原理有两种。一种是干燥剂与水进行不可逆反应,如五氧化二磷、氢化钙和水反应分别生成磷酸和氢氧化钙与干燥剂吸收惰性气体中的水形成有确定组成的水合物,如氯化钙和硫酸钙吸收水后生成含有结晶水的化合物。另一种是靠干燥剂与水分子间的范德华力作用吸附水。前一类干燥剂称为化学干燥剂,后一类干燥剂称为物理干燥剂或吸附干燥剂。化学干燥剂的优点是平衡蒸气压小,尤其是采用能与水进行不可逆反应的干燥剂时,可以得到含水量很低的惰性气体。但是常常由于与水反应生成了新的物质,又会对惰性气体产生新的污染,甚至影响干燥效果。例如氢化钙与水反应,生成氢氧化钙的同时放出氢气,若要

表 1-2 常用的干燥剂及其特点

干燥剂	平衡蒸气压/Pa	特 点
氢化钙	<0.0013	放出氢;不能再生;碱性
五氧化二磷	0.0027	干燥速度受表面形成磷酸膜限制;酸性
高氯酸镁	0.067	干燥能力大;250°C真空再生;强氧化性
氧化钡	0.093	干燥能力大;再生不困难;碱性
4A、5A分子筛	~0.13	干燥能力大;400°C再生、抽空或“干燥”的气体冲洗
细孔硅胶	~0.27	干燥能力大;300°C再生
活性氧化铝	~0.13	干燥能力大;500°C再生、抽空或“干燥”的气体冲洗
氢氧化钾	~0.27	形成溶液附在表面上,使干燥速度变小;碱性
氧化钙	0.4	干燥能力有限;受二氧化碳影响;碱性
浓硫酸	~0.4	氧化剂;酸性
正磷酸	~0.4	酸性
无水硫酸钙	0.67	250°C再生
氯化钙	26.66	干燥能力大;微酸性

处理的气体中不允许含有氢,则不能使用氢化钙为干燥剂。此外,生成的氢氧化钙附着在氢化钙的表面上,影响氢化钙继续有效地与水反应。高氯酸镁是个强氧化剂,要求惰性气体中不能有还原性物质存在。五氧化二磷与水反应生成磷酸,浆糊状的磷酸在五氧化二磷颗粒表面上形成一层很厚的膜,使五氧化二磷很难与气体直接接触,致使不能与水反应,失去干燥作用。在有条件的地方,使用空气敏感化合物本身作干燥剂可能是有效的。物理干燥剂的最大优点是干燥能力大,再生方便,如果在较低温度下使用,也可以得到较低的平衡水蒸气压。一些干燥剂吸附水后,影响干燥效果。如图 1-1 所示,随着干燥剂吸附水量的增加,相应的平衡水蒸气压也增加。

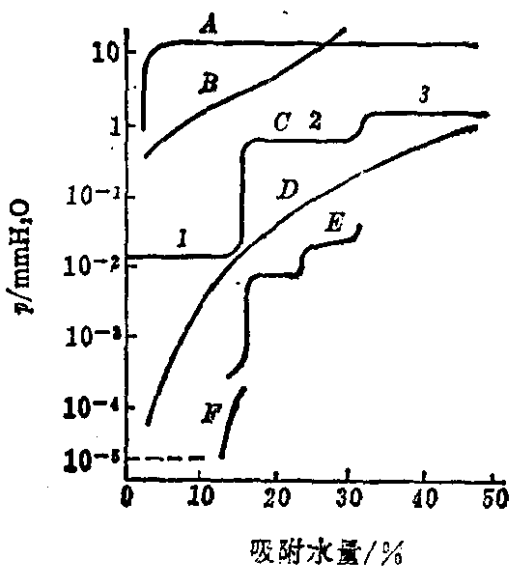


图 1-1 干燥剂的吸附水量
与平衡蒸气压^①关系

- A. 粗孔硅胶; B. 细孔硅胶;
- C. 1. CaCl_2 , 2. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 3. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; D. H_2SO_4 ;
- E. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 及其水合物;
- F. P_2O_5 及 H_3PO_4

通常是将干燥剂装在干燥柱中,使惰性气体从中通过。影响干燥效果的因素有干燥剂的干燥容量、惰性气体的空速及干燥温度等。

各种温度下硅胶吸附的水量与水蒸气压的关系如图 1-2 所示。从图中可以看出,在较低吸附温度、硅胶吸附水量在 5% 以下时,平衡水蒸气压是很小的。图 1-2 所示的吸附温度,吸附水量和

^① 按 SI 单位制,蒸气压的单位为 Pa,图 1-1 中的 mmHg 及图 1-2、1-3 中的 mmHg 均应废除,这里引用原图未予改正。1 mmHg = 9.806 Pa, 1 mmHg = 133.322 Pa。

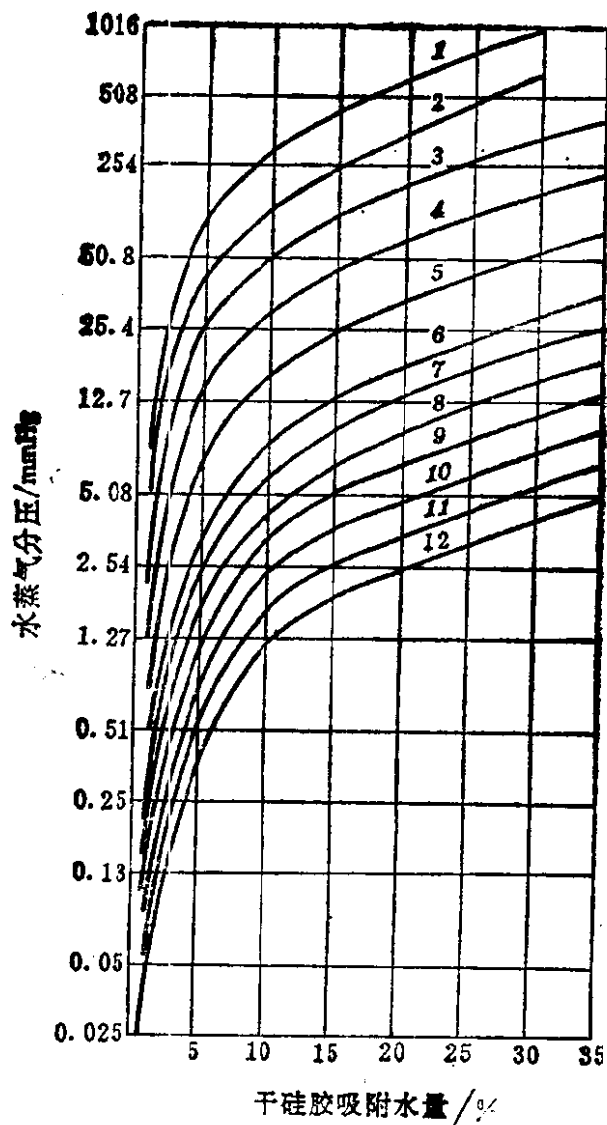


图 1-2 在不同温度下,硅胶(正常密度 0.70~0.75)吸附水量与水蒸气分压关系

1. 93.3°C; 2. 82.2°C; 3. 71.1°C; 4. 60.0°C; 5. 48.9°C; 6. 37.8°C;
7. 32.2°C; 8. 26.7°C; 9. 21.1°C; 10. 15.6°C; 11. 10.0°C; 12. 4.4°C

平衡蒸气压之间的变化规律的趋势适合于一般物理吸附剂的情况。

分子筛干燥剂的干燥效率值得讨论。它的特点是在十分宽的操作范围和动力学条件下,都有很高的干燥效率,吸附容量大,即转效吸附能力大(如图 1-3, 它的动态吸附水量为 18% 时,仍有很低的露点),吸附速度快,热稳定性好,操作循环稳定。再生后残