§2-2 低温合成和真空技术

低温下，物质会发生性能的奇妙变化。如低温下物质的超导性和完全抗磁性等就是很好的例证。

低温技术
- 微电子学
- 原子能
- 能源
- 生物工程
- 现代显微技术

低温或超低温合成将是未来科学研究的重要领域之一，会为某些挥发性化合物的合成和新型无机功能材料的制备开辟了新的途径。

低温技术已被称为尖端技术的命脉。另外，低温技术总是和真空技术相伴发展的。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2-2-1 低温的获得与测量

1. 低温的获得

表2-4 获取低温的主要方法和所达到的温度

方法名称	可达温度 /K	方法名称	可达温度 /K
一般半导体致冷	~ 150	气体部分绝热膨胀的三级G-M制冷机	6.5 ~ 4.2
三级级联半导体致冷	77	气体部分绝热膨胀的西蒙氦液化器	~ 63
气体节流	~ 4.2	液体减压蒸发逐级冷冻	4.2 ~ 0.7
一般气体做外功绝热膨胀	~ 10	液体减压蒸发(^{4}He)	3.2 ~ 0.3
带氦两相膨胀机气体做外功绝热膨胀	~ 4.2	液体减压蒸发(^{3}He)	1.3 ~ 0.6
气体部分绝热膨胀的三级脉管制冷机	80.0	氦涡流制冷	0.002
气体部分绝热膨胀的六级脉管制冷机	20.0	^{3}He绝热压缩相变制冷	1 ~ 0.001
气体部分绝热膨胀的二级沙尔凡制冷机	12	^{3}He - ^{4}He稀释制冷	1 ~ 0.000001
		绝热去磁	

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

常用的低温源

(1) 冰-盐或冰-酸低共熔体系

实验室中最常用、最普通的低温源。将冰块和盐尽量弄细并充分混合(通常用冰磨将其磨细)可以达到比较低的温度。如:

盐/冰质量比	可以达到的温度
NaCl/冰 = 1:3	~ -21℃
NH_4Cl/冰 = 1:4	~ -15.8℃
$(NH_4)_2SO_4$/冰 = 2:3	~ -19℃
$CaCl_2$/冰 = 1:1	~ -40℃

冰盐体系所能达到的低温，不仅随不同盐类而变化，而且决定于盐冰的比例。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

为了得到更低的温度，实验室中也常使用冰-酸体系，如:

酸/冰质量比	可以达到的温度
浓盐酸/冰 = 1:1	~ -37.5℃
浓硫酸/冰 = 1:3	~ -43℃
浓硝酸/冰 = 1:2	~ -56℃

(2)干冰浴

升华点为-78.3℃，也是常用的一种低温源。用时常加一些有机溶剂，如丙酮、醇、氯仿等，以改善它的导热性能。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表2-5 干冰与某些有机溶剂组成冷浴的温度

溶剂	冷浴温度/℃	溶剂	冷浴温度/℃
四氯化碳(CCl_4)	- 23	无水乙醇(C_2H_5OH)	-72
乙腈(CH_3CN)	- 42	乙醚($C_2H_5OC_2H_5$)	-77
环己烷(C_6H_{12})	- 46	丙酮(C_3H_6O)	-78
氯乙烷(C_2H_5Cl)	- 60	乙酸戊酯($CH_3COOC_5H_{11}$)	-78
氯仿($CHCl_3$)	- 61	一氯甲烷(CH_3Cl)	-82

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(3)液氮

N_2气液化的温度是-195.8℃，它是在合成反应与物化性能实验中经常用的一种低温浴。当用于冷浴时，使用温度最低可达-205℃ (减压过冷液氮浴)。

(4)液氨

也是一种常用的冷浴，沸点是-33.4℃，实际使用的温度可达-45℃。需在具有良好通风设备的房间或装置下使用。

上述几种低温冷浴较难维持恒定低温，故不能作恒温低温冷浴。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(5)相变致冷浴

可以恒定温度。主要是利用纯物质的固-液或固-气平衡相变构成温度恒定；或利用纯物质的沸点作为所恒定的温度。如CS_2可达-111.6℃，这个温度是标准气压下CS_2的固-液平衡点。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表2-6 常用的固定相变冷浴物质及其达到的温度

低温浴	冷浴温度/℃	溶剂	冷浴温度/℃
冰+水	0	甲苯	-95
CCl_4	-22.8	CS_2	-111.6
液氨	-33.4	甲基环己烷	-126.3
氯苯	-45.6	正戊烷	-130
氯仿	-63.5	异戊烷	-160
干冰	-78.5	液氧	-183
乙酸乙酯	-83.6	液氮	-195.8

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2. 低温的测量

较准确，测温范围小(~ -30℃)

低温温度计

- 水银温度计
- 碳氢化合物温度计
- 热电阻温度计
- 热电偶
- 蒸汽压温度计

可测量-30 ~ -200℃，但须常常校订，准确度只能控制在±5℃

后三种低温计都可准确测定温度，其测温原理是根据物质的某些物理参量与温度之间存在一定的关系，通过测定这些物理参量就可以获得欲测的温度值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(1) 低温热电偶

热电势(V)与温度(T)之间有如下关系：$V = KT$。
其中K为温度系数，是常数。通常在73K＜T＜273K之间，可以通过三个固定温度点来标定热电偶。
此时有：$V = at + bt^2 + ct^3$
这三个固定温度点可以选用冰点(0℃)，固态二氧化碳的升华点(-78℃)及液氮正常沸点(-196℃)。通过这三定点测得的电势值及固定点温度值，可以定出a、b、c值。从而可得到热电偶的温度分度依据公式，再通过插入法作出温度分度表。
热电偶的测温范围为2 - 300 K。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表2-7 一些热电偶的测温范围

热电偶名称	测温范围/K
铜-康铜(Cu60-Ni40)	75 – 300
镍铬-康铜	20 – 300
镍铬(9:10)-金铁(金 + 0.03或0.07%的原子铁)	2 – 300
镍铬-铜铁(铜 + 0.02 或 0.5%的原子铁)	2 – 300
铜-铜铁	4.2 – 77
钯铬钌	2 - 300

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(2)电阻温度计

是利用感温元件的电阻与温度之间存在一定的关系而制成的。其关系如下：$R_t = R_0 (1 + at + bt^2 + gt^3)$

式中R_t、R_0是温度t及0℃时的电阻值，a、b、g是常数。

制作电阻温度计时，应选用电阻较大、性能稳定、物理及金属复制性能好的材料，最好选用电阻与温度间具有线性关系的材料。

常用

电阻温度计

- 钴电阻温度计
- 锗电阻温度计
- 碳电阻温度计
- 铁电阻温度计

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

用低温热电偶与电阻温度计测量时，主要的要求是精度、可靠性、重复性和实际温度标定。温度标定使用的热力学温标是1989国际温标。此外，选择温度计时应充分考虑测温范围、要求精度、稳定性、热循环的重复性和对磁场的敏感性，有时还要考虑到布线和读出设备等的费用，最好是用某种温度计测量它本身的最佳适用温度，以及考虑寄生热负载的影响(如沿着导线的热传递和在读出期间的焦耳热)。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

(3)蒸气压温度计

蒸气压和温度的关系可以通过克劳修斯-克拉贝龙方程积分而得:

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C$$ 或 $$\lg p = -\frac{A}{T} + C$$

这是一种非常精密和方便的低温测量方法。若将p与T列成对照表，使用起来将更加方便，因为可根据蒸气压数值直接得出温度值。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

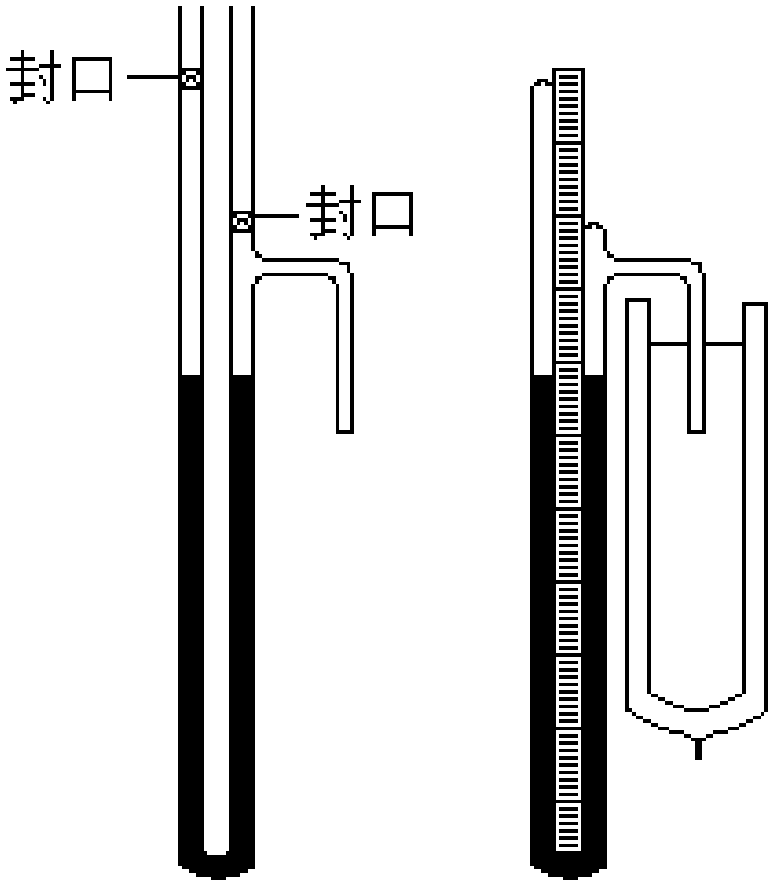


图2-30 蒸气压温度计结构示意图

制作方法是：将温度计中的水银首先在真空中加热以除去一些挥发性杂质，然后让其冷却在温度计的末端，最后将温度计的两端封死，并在U型管之间配上标尺以供读数。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2-2-2 真空的获得、测量与控制

真空是泛指低于大气压的气体状态。真空度是对气体稀薄程度的一种客观量度，其值常用气体压强来表示，单位为Pa，常用单位为Torr，1Torr = 1mmHg = 133.322 Pa。

根据气体空间的物理特性、常用真空泵和真空规的有效使用范围及真空技术应用特点可将真空度划分为:

粗真空 $1.013 \times 10^5 – 1.33 \times 10^3$ Pa

低真空 $1.33 \times 10^3 – 1.33 \times 10^{-1}$ Pa

高真空 $1.33 \times 10^{-1} – 1.33 \times 10^{-6}$ Pa

超高真空 $1.33 \times 10^{-6} – 1.33 \times 10^{-12}$ Pa

极高真空 $< 1.33 \times 10^{-12}$ Pa

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

一、真空的获得

常用的真空泵有：水泵、机械泵和油扩散泵等。此外，采用特殊的吸气剂和冷凝捕集气也可产生真空。

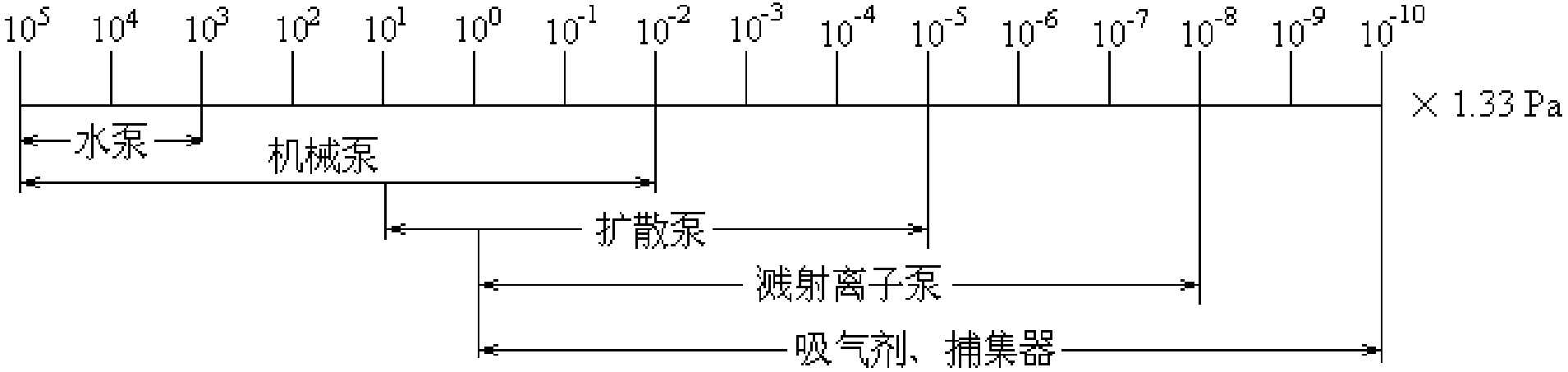


图2-31 常用的获得真空的方法及其适用范围

大气中的He通过玻璃壁渗入容器的速率为6.65×10^{-11} $Pa \cdot S^{-1}$，目前，还没有通过人工的方法获得比1.33×10^{-10} Pa更高的真空度。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

表征真空泵工作特性的参量

- **起始压强**：真空泵开始工作的压强
- **临界反压强**：真空泵排气口一边所能达到的最大反压强
- **极限压强**：给定真空泵能达到的最小压强
- **抽气速率**：一定P、T下，单位时间真空泵从容器中抽除气体的体积

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、真空的测量

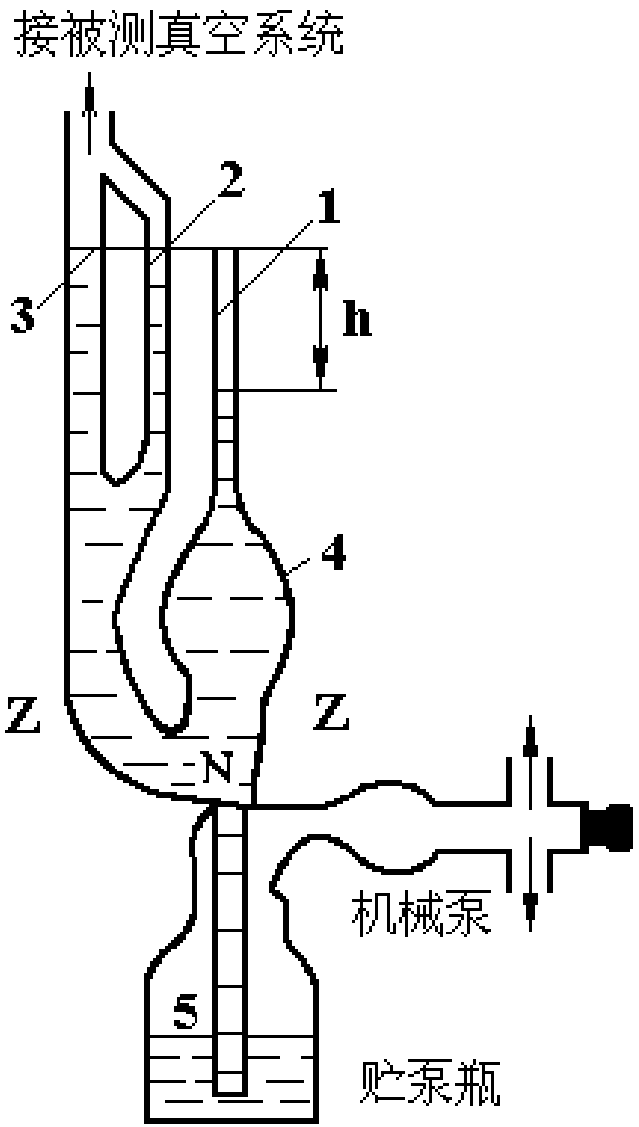
真空计或真空规

- 绝对规：直接测量压强
- 相对规：测量与压强相关的物理量，压强刻度需用绝对规校正。

表2-8 一些常用的真空规及其应用范围

常用真空规	应用压强范围 /Pa
U型压力计、薄膜压力计、火花真空计(或检漏器)	10^5 - 10^3
压缩式真空计、热传导真空规	10^3 – 10
热或冷阴极电离规	10 – 10^{-6}
改进型热阴极电离规、磁控规	10^{-6} – 10^{-12}
热或冷阴极磁控规	< 10^{-12}

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn



在绝对真空规中，麦氏真空规(Mclead)是应用最广泛的一种压缩式真空计。既能测量低真空又能测量高真空。

1-测量毛细管；2-比较毛细管；3-连通管；4-玻璃泡；5-汞储存器

图2-32 麦氏真空规的构造简图

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

优点:能直接测量压强，且与气体种类无关。
缺点:不能测量蒸气的压强，因蒸气不服从波义尔定律；另外，不能连续读出压强值，因为读一次压强值至少需1min时间来使液面升降。因而对压强快速变化的系统不灵敏。最后，由于汞有毒。
一般而言，Mclead真空计主要是在校准相对真空计时才用到。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

实际气体测量用真空计

1.热偶真空计

热传导真空计的一种是测量低真空(1.33×10^{2} - 1.33×10^{-2}Pa)的常用工具

2.热阴极电离真空规

测量1.33×10 - 1.33×10^{-5}Pa压强的相对规，简称电离规。

在实际测量时，将热偶规和电离规组装在一起，构成复合真空计。可测量1.33×10^{1}- 1.33×10^{-5}Pa的真空。

此外，真空的检漏可使用真空火花检漏器，它有两根金属丝，可感应产生一万伏以上的高压，使空气电离，从而发出弧光。通过检漏器金属丝触及真空系统外壳所发出的不同颜色则可判断体系的真空度。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2-2-3 低温下的化学合成

一些常温下是气体的物质在低温时可成液体状态，可以作为低温下合成反应的溶剂，如NH_3、SO_2、HF等。其中液氨是研究最多、应用最广的非水溶剂。

一、液氨中的合成

1.金属氨基化合物的合成 活泼金属如碱金属和碱土金属与液氨作用可制备金属氨基化合物。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

$$M + NH_3(L) \xrightarrow[-33\,^{\circ}C]{Pt或Fe^{3+}} \begin{cases} MNH_2 + H_2\uparrow & M = Li, Na, K, Rb, Cs \\ M(NH_2)_2 + H_2\uparrow & M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb \end{cases}$$

由方程式可知，上述反应需在催化剂存在下才能迅速进行，而一般条件下反应都较慢。但随着原子半径的增大和温度的升高，反应速度明显加快。**Be**和**Mg**不溶于液氨，也不与其反应。但有少量NH_4^+存在时，**Mg**能逐渐溶于液氨而生成不溶性的氨基镁($Mg(NH_2)_2$):

$$Mg + 2NH_4^+ = Mg^{2+} + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

$$Mg^{2+} + 4NH_3(L) = Mg(NH_2)_2^- + 2NH_4^+$$

总反应为：$Mg + 4NH_3(L) = Mg(NH_2)_2^- + H_2\uparrow$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

很多化合物也能在液氨中氨解而获得相应的氨基化合物。如:

$MH + NH_3(L) = MNH_2 + H_2\uparrow$

$M_2O + NH_3(L) = MNH_2 + MOH\uparrow$

$BCl_3 + 6NH_3(L) = B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$

如果将$B(NH_2)_3$加热到0°C以上时，$B(NH_2)_3$会进一步分解生成$B_2(NH)_3$:

$$B(NH_2)_3 \xrightarrow[\triangle]{>0^\circ C} B_2(NH)_3 + 3NH_3$$

BI_3在-33°C的液氨中氨解则可一步生成$B_2(NH)_3$:

$2BI_3 + 9NH_3(L) = B_2(NH)_3 + 6NH_4I$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

再如P_4S_3和As_4S_6分别在液氨中发生的反应：

$$P_4S_3 \xrightarrow[-33\,^\circ C]{NH_3} (NH_4)[P_4S_3(NH_2)_2] \xrightarrow{20^\circ C} (NH_4)[P_4S_3(NH)]$$

$$(NH_4)[P_4S_3(NH)] \xrightarrow{100^\circ C} (NH_4)[P_4S_3(NH_2)] \xrightarrow{150\,^\circ C} P_4S_3$$

$$3As_4S_6 + 7NH_3 \xrightarrow{-33\,^\circ C} \underset{\text{亮黄色}}{(NH_4)_2[As_4S_5(NH_2)_4]} \xrightarrow{0^\circ C} \underset{\text{深橘红色}}{As_4S_5(NH)} + 5NH_3$$

此外，一些配合物在液氨中也可以发生取代反应，如：$Co(H_2O)_6^{2+} + 6NH_3 = Co(NH_3)_6 + 6H_2O$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

2. 非金属同液氨的反应

非金属单质如S、Se、I_2、P等，在液氨中都有一定的溶解度。认为单质S可能与液氨发生下列反应：

$$10S + 4NH_3(L) = S_4N_4 + 6H_2S$$

但光谱学数据的证据并不支持这种看法，所以有待进一步研究。但已有学者利用上述性质成功地在液氨溶液中获得硫属化合物半导体。

臭氧在-78℃下同液氨反应可以用来获得硝酸铵，其反应为：

$$2NH_3 + 4O_3 = NH_4NO_3 + H_2O + 4O_2$$

硝酸铵的产率为98%，另2%为亚硝酸铵：

$$2NH_3 + 3O_3 = NH_4NO_2 + H_2O + 3O_2$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

二、液态SO_2体系中的合成

液态SO_2能与一些活泼金属氧化物反应生成一缩二亚硫酸盐。如:

$Na_2O + 2SO_2\ (L) = 2Na_2S_2O_5$

$CaO + 2SO_2\ (L) = CaS_2O_5$

也能与一些盐反应生成某些非金属化合物:

$4KBr + 4SO_2\ (L) = 2K_2SO_4 + S_2Br_2 + Br_2$

$2KI + 2SO_2\ (L) = K_2SO_4 + S + I_2$

$WCl_6 + SO_2\ (L) = SOCl_2 + WOCl_4$

$PCl_5 + SO_2\ (L) = SOCl_2 + POCl_3$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

三、液态N_2O_4体系中的合成

在硝酸盐的水溶液法制备中，只能获得碱金属和Ag^+的无水硝酸盐晶体，其他几乎所有硝酸盐都带有结晶水，而且过渡金属的硝酸盐几乎不能用加热脱水的方法得到，否则会发生分解。因此，欲获得无水硝酸盐，则必须选择合适的体系，液态N_2O_4就是理想的溶剂之一。如无水硝酸铜的制备:

$$Cu + 3N_2O_4\,(L) \xrightarrow[\text{乙酸乙酯}]{\text{无水乙醚或}} Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4 + 2NO$$

$$Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4 \xrightarrow[\triangle,\ 85 \sim 160^\circ C]{} Cu(NO_3)_2 + N_2O_4 \uparrow$$

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn

无水的$Mn(NO_3)_2$、$Co(NO_3)_2$晶体也可用上述类似的方法获得，但用上述的方法只能制得硝酸氧钒。

低温合成的反应还有很多，如低温下稀有气体化合物的合成、挥发性化合物的合成以及氧化物和复合氧化物(冷冻干燥法)等。

PDF 文件使用 "pdfFactory Pro" 试用版本创建 www.fineprint.cn