

目 录

第一篇 实验室技术导论

第一章 进行有机化学反应的手段和方法	1
第一节 玻璃的类型和玻璃接头	1
第二节 容器	3
第三节 冷凝器	3
第四节 有机反应的标准装置	5
第五节 搅拌和振荡	6
一、搅拌器的类型	7
二、导管和密封	7
三、电动机	8
四、振荡	8
第六节 气体的计量和导入	9
第七节 加热和冷却	11
一、热源、传热介质、热浴	11
二、易燃液体的加热	13
三、冷却剂	13
第八节 加压操作	14
一、卡里斯管	14
二、高压釜	14
三、高压钢瓶	15
第九节 减压操作	17
一、真空的产生	17
二、真空的测量	19
三、真空下的操作	20
第十节 干燥	20
一、气体的干燥	21
二、液体的干燥	21
三、固体的干燥	22
四、常用的干燥剂	23
五、冷冻干燥	24
第二章 分离方法	25
第一节 过滤法和离心法	25
第二节 结晶	28
一、溶剂的选择	28
二、重结晶的程序	29
三、熔融物质的重结晶	30
第三节 蒸馏和精馏	30
一、沸点与压力之间的关系	32
二、简单蒸馏	36
(一) 分离过程的物理原理	36
(二) 简单蒸馏的实施	36
(三) 用蒸馏除去溶剂	40
三、精馏	40
(一) 精馏的原理	40
(二) 精馏的实施	43
四、水蒸气蒸馏	46
五、共沸蒸馏	48
第四节 升华	49
第五节 提取和分配	50
一、固体的提取	51
(一) 一次简单提取	51
(二) 多次简单提取	51
二、液体的提取	52
(一) 溶液或悬浮液的提取	52
(二) 用渗滤法连续提取	53
三、多效分配	54
四、分配层析	55
(一) 纸层析	55
(二) 在分离柱内的分配层析	57
(三) 气体层析	57
(四) 高速液相层析	59
第六节 吸附和吸附层析	60
一、溶液的脱色	61
二、吸附层析	62
三、薄层层析	63
四、柱层析	65
第三章 有机化合物物理性质的测定	67
第一节 熔点	67
一、在毛细管内测定熔点	67
二、在加热台上用显微法测定熔点	69
第二节 沸点	69
第三节 密度	70
第四节 折光率	71
第五节 比旋光度	72
第六节 吸收光谱	73
一、电子光谱	74
二、红外光谱	77
三、核磁共振谱	83
四、 ^{13}C 核磁共振谱	89
第七节 质谱	94
参考资料	98

第四章 实验室安全指南	101
第一节 化学药品的贮藏	101
第二节 废品的销毁	102

第三节 化学药品的毒性	102
参考资料	106

第二篇 一般原理

第一节 有机化学反应的分类	107
一、按照反应途径分类	107
二、按照反应键重排的性质分类	107
三、按照反应速度控制阶段所涉及的分子数分类	108
第二节 酸-碱的概念	108
第三节 有机化学反应中的时间因素	110
一、连续反应	111
二、竞争反应	112

第四节 取代基对于有机分子中电子的分布密度以及对于有机分子反应活性的影响	113
一、有机分子中电子密度的分布情况	113
(一) 极化和诱导效应	114
(二) 中介和中介效应	115
二、取代基对有机化合物反应活性的影响, 哈密特方程	117
参考资料	121

第三篇 有机制备

关于实验通法和表格的应用

第一章 游离基取代反应	123
第一节 游离基的产生及其稳定性	123
第二节 游离基的反应, 基的链反应	125
第三节 游离基取代反应的活性和选择性	126
第四节 游离基的检测和游离基反应的判别	129
第五节 游离基卤化反应	129
一、氯化	129
二、溴化	132
第六节 用分子氧进行的氧化反应	135
第七节 其他游离基取代反应	137
参考资料	138
第二章 饱和碳原子上的亲核取代反应	140
第一节 反应的一般进程及分子性	140
一、单分子亲核取代反应(S_N1)	141
二、双分子亲核取代反应(S_N2)	142
第二节 影响亲核取代反应过程的因素	143
一、溶剂和催化剂的影响	143
二、取代基对于反应基质的影响	144
三、被取代的基团 X 的影响	146
四、试剂的亲核性	146
第三节 取代反应的类型与取代产物之间的关系	148
第四节 醇和醚的亲核取代反应	149
一、醇中的羟基被无机酸根所置换	149
二、醇的酸性醚化及醚的裂解	155
第五节 卤烷、硫酸酯和烷基磷酸酯的亲核取代反应	157
一、水解	157

二、从烷氧基化合物或苯氧基化合物合成醚	159
三、羧酸酯的合成	163
四、氮和胺类的烷基化	164
五、硫化物的烷基化	167
六、利用费凯斯坦反应合成卤烷	170
七、通过亲核取代反应制备硝基烷	171
八、烷基氰的制备	173
参考资料	176
第三章 形成碳-碳重键的消除反应	177
第一节 离子型消除反应	177
一、作为竞争反应的取代和消除, 离子型消除反应的机理	177
(一) 单分子消除反应	178
(二) 双分子消除反应	179
二、分子性和一般的空间因素对于消除反应方向的影响	180
三、立体电子情况和消除反应的方向, 消除反应的立体过程	182
四、醇的脱水和醚的脱醇	185
五、从卤烷中消除卤化氢	190
六、从季铵碱中消除三烷基胺(霍夫曼降解)及其他消除反应	192
第二节 顺式热消除反应	195
参考资料	198
第四章 向非活化碳-碳重键的加成	199
第一节 向烯烃和炔烃的亲电加成	199
一、具有酸-碱关系的亲电加成	199
二、亲电加成的反应机理	201
三、亲电加成反应的立体进程	203
四、质子酸和水向烯烃及炔烃的加成	204

五、卤素和次卤酸的加成	207
六、环氧化和羟基化	210
七、臭氧分解	214
八、二烯合成法(狄尔斯-阿德尔反应)	217
九、阳离子聚合反应	220
第二节 亲核加成反应	221
一、烯烃的阴离子聚合反应	221
二、向炔烃的亲核加成	222
第三节 游离基加成反应	224
游离基聚合反应	227
第四节 催化氢化	229
催化氢化的程序	230
参考资料	235
第五章 芳香族化合物的亲电和亲核取代反应	237
第一节 芳香族亲电取代反应	237
一、芳香族亲电取代反应的机理	237
二、取代基对于芳烃的活性及二元取代位置的影响	239
三、硝化	242
四、磺化	245
五、卤化	250
六、弗瑞迪-克来福特烷基化	253
七、由羰基化合物进行的亲电性芳香取代	256
(一) 弗瑞迪-克来福特酰化反应	257
(二) 伽特曼合成法	261
(三) 维斯迈尔合成法	262
(四) 用甲醛进行的亲电取代反应	264
(五) 芳烃与其他醛、酮的酸催化反应	267
(六) 氯化	269
八、亚硝化	270
第二节 芳香族亲核取代反应	271
一、活化芳烃上的亲核取代反应	272
二、非活化芳烃上的亲核取代反应	275
参考资料	276
第六章 氧化和脱氢	278
第一节 概述	278
第二节 甲基和次甲基的氧化	279
一、烷基芳族化合物氧化为芳族羧酸	280
二、甲基芳烃氧化为芳香醛	282
三、羰基化合物中活化的甲基和次甲基的氧化	283
(一) 用二氧化硒氧化	283
(二) 维格德反应	284
第三节 伯醇、仲醇和醛的氧化	285
一、伯醇氧化为醛、仲醇氧化为酮	285
二、伯醇和仲醇催化脱氢为羰基化合物	288
三、伯醇和醛氧化为羧酸	289
第四节 氧化法制备酮	291
一、自芳烃制备酮	291
二、自取代芳烃制备酮	292
第五节 碳-碳的氧化裂解	294
一、碳-碳重键的氧化	295
二、乙二醇裂解	296
三、仲醇和酮的氧化裂解	297
四、酮的拜尔-维利格氧化	299
第六节 烃和氢化芳烃的脱氢	299
参考资料	303
第七章 羰基化合物的反应	305
第一节 羰基化合物和碱的反应	307
一、醛、酮和氨基化合物的反应	310
二、醛、酮与水、醇的反应	316
三、醛、酮生成缩醛和亚硫酸氢盐加成物的反应	321
四、醛、酮和磷化物的反应(维梯希反应)	321
(一) 三苯基磷化甲叉的制备	323
(二) 甲叉环己烷的制备	323
(三) 1, 1-二苯基丙烯-[1]的制备	324
(四) 用环氧乙烷催化维梯希反应	325
五、羧酸及其衍生物与碱的反应	325
(一) 通过羧酸及其衍生物的醇解制备酯	326
(二) 羧酸及其衍生物的氨解制备酰胺	332
(三) 羧酸衍生物的水解	337
(四) 羧酸及其衍生物的酸解	341
(五) 羧酸衍生物和烯胺的反应	346
六、腈的碱加成	347
七、特殊羰基化合物(二氧化碳、二硫化碳、异氰酸盐、异硫氰酸盐、乙烯酮)的碱加成	349
八、羰基化合物的还原(用金属还原、催化氢化和黄鸣龙还原法)	351
(一) 羰基化合物的催化氢化	351
(二) 用非贵金属还原羰基化合物	354
(三) 沃夫-克什聂耳-黄鸣龙还原	356
第二节 羰基化合物和 C-H 酸性化合物的反应	359
一、氰氢酸对醛和酮的加成	363
二、羰基化合物的乙炔化	366
三、醛醇缩合反应	368
四、克努文纳反应	372
五、曼里奇反应	374
六、酯缩合	377
七、酰氯、酸酐与 C-H 酸性化合物的反应 (C-H 酸性化合物的酰化)	383
β -二羰基化合物的酰化	383
八、 β -二羰基化合物的酯裂解和成酸水解	385
九、羰基化合物的卤化和烷化	387
(一) 卤化	388
(二) 烷基化	389
第三节 羰基化合物与碱的反应	392

一、米尔温-旁道夫-维勒还原和欧芬脑尔氧化	393	二、氮原子上的重排	451
二、坎尼扎罗和克莱森-悌森科反应	395	(一) 霍夫曼反应	451
三、柳卡特-瓦拉奇反应	397	(二) 库尔修斯降解	452
四、用复合氢化物还原羰基化合物	398	(三) 熙米特反应	453
五、格氏反应	400	(四) 贝克曼重排	455
第四节 插烯羰基化合物的反应	405	三、氧原子上的重排	457
一、胺对 α, β -不饱和羰基化合物的加成	406	四、亲核性 1, 3-重排	458
二、水、硫化氢、醇和硫醇对 α, β -不饱和羰基化合物的加成	408	第二节 芳香族重排	459
三、C-H 酸性化合物对插烯羰基化合物的加成(米哈尔加成)	409	一、联苯胺重排	459
四、酰胺对 α, β -不饱和羰基化合物的加成	413	二、菲希耳吲哚合成	460
五、卤化氢对插烯羰基化合物的加成	414	参考资料	461
参考资料	414	第十章 有机金属化合物	462
第八章 杂羰基化合物的反应	417	第一节 概论	462
第一节 硝基化合物和亚硝基化合物的还原	418	一、有机碱金属化合物	463
第二节 亚硝酸的反应	421	二、铁族有机金属化合物	464
一、亚硝酸和氨基化合物的反应	421	三、钴族有机金属化合物	464
二、亚硝酸和醇的反应(酯化)	424	四、镍族有机金属化合物	465
三、亚硝酸和C-H酸性化合物的反应	424	五、IB族有机金属化合物	465
第三节 重氮盐的反应	425	六、IIB族有机金属化合物	465
一、热分解和还原	425	七、IIIA族有机金属化合物	466
二、桑德迈尔反应	427	八、IVA族有机金属化合物	466
三、偶合反应、偶氮染料	429	第二节 通过取代反应制备有机金属化合物	466
第四节 脂肪族重氮化合物的某些反应	432	一、碳氢化合物和金属的反应	466
一、重氮烷的制备	432	二、卤代烃和金属的反应	467
二、脂肪族重氮化合物和质子酸的反应	433	三、有机金属和金属的反应	469
三、脂肪族重氮化合物和羰基化合物的反应	434	四、醚和金属的反应	469
四、重氮化合物对双键和三键的亲核加成	436	五、碳氢化合物和有机金属的反应	470
五、碳烯的形成及其反应	437	六、芳香烃和金属盐的反应	470
(一) 碳烯加成(用锌铜偶合物)	438	七、其他取代反应	471
(二) 二溴碳烯的加成	439	第三节 通过加成反应制备有机金属化合物	471
(三) 从三卤甲基汞苯生成二卤碳烯	439	一、金属对双键的加成	471
第五节 磺酸衍生物的反应	440	二、氢化金属化合物的加成(氢金属化)	471
参考资料	444	三、碳金属化反应	475
第九章 重排反应	445	四、金属盐对双键的加成	475
第一节 亲核性 1, 2-重排	445	五、金属盐、羰基金属或有机金属对有机金属化合物的加成	476
一、碳原子上的重排	446	第四节 通过金属互换反应制备有机金属化合物	477
(一) 频哪酮重排	446	一、有机金属和金属盐的反应	477
(二) 瓦格纳-米尔温重排	448	二、有机金属和卤代烃的反应	479
(三) 乌尔夫重排	449	三、有机金属的互换反应	480
		参考资料	481

第四篇 有机物质的鉴定

第一章 官能团的预试验和检测	482	二、物理常数的测定	483
第一节 预试验	483	(一) 用蒸汽压渗透法测定分子量	483
一、物质的外观	483	(二) 拉斯特分子量测定法	484

三、燃烧和灼烧试验	485	九、羰基的测定	498
四、元素的检测	486	十、不饱和度的测定	499
五、溶解度的测定	487	(一) 烯的不饱和度	499
第二节 官能团试验	488	(二) 炔的不饱和度	500
一、不饱和化合物的检测	489	第三章 衍生物的制备	501
(一) 和溴反应	489	第一节 醚	501
(二) 和高锰酸盐反应	489	一、3, 5-二硝基苯甲酸烷酯的制备	501
二、芳香族化合物的检测	489	二、磺酰胺的制备	501
(一) 和硝酸反应	489	三、苦味酸络合物	502
(二) 和氯仿及三氯化铝反应	489	第二节 醛、酮和醌	502
三、强还原性物质的检测	490	一、醛和酮	502
和氨性银盐溶液反应	490	(一) 苯胺、对硝基苯胺和 2, 4-二硝基苯胺的制	
四、醛和酮的检测	490	备	502
(一) 和二硝基苯肼反应	490	(二) 缩氨基脲的制备	502
(二) 和费林溶液反应	490	(三) 双甲酮衍生物的制备	502
(三) 和品红-亚硫酸(色夫试剂)反应	490	二、醌	503
五、醇、酚和烯醇的检测	490	(一) 氢醌二醋酸酯的制备	503
(一) 硝酸铈铵试验	490	(二) 缩氨基脲的制备	503
(二) 和氯化铁反应	491	三、单糖	503
(三) 和铜盐的反应	491	(一) 脎的制备	503
(四) 和氯化锌盐酸(卢卡斯试剂)的反应	491	(二) 缩醛的制备	504
(五) 和登尼格试剂的反应	491	四、醛缩醇和酮缩醇	504
六、碘仿试验(和次亚磷酸钠反应)	491	第三节 醇	504
七、能碱性水解的化合物的检测	492	一、伯醇和仲醇	504
(一) 和苛性钠水溶液反应(罗雅恩试验)	492	(一) 硝基苯甲酸酯的制备	504
(二) 和羟胺反应(异羟肟酸试验)	492	(二) 3-硝基邻苯二甲酸单酯的制备	504
(三) 和浓苛性钾溶液反应	492	(三) 氨基甲酸酯的制备	504
八、胺的检测	492	二、叔醇	505
(一) 和氯仿反应(异脎试验)	492	(一) 烷基异硫脲苦味酸盐的制备	505
(二) 和亚硝酸反应	493	(二) 当量的测定	505
(三) 和茚三酮反应	493	第四节 胺	505
九、硝基和亚硝基化合物的检测	493	一、苯甲酰胺的制备	505
(一) 和锌及氯化铵反应	493	二、苯磺酰胺和甲苯磺酰胺的制备及欣斯伯分	
(二) 异硝基和三氯化铁的反应	493	离法	505
(三) 异硝基和亚硝酸的反应	493	三、苯基硫脲的制备	505
十、活泼卤素的检测	493	四、2, 4-二硝基苯衍生物的制备	506
十一、硫醇和硫酚的检测	494	五、苦味酸盐的制备	506
(一) 和重金属盐反应	494	六、碘甲烷和甲苯磺酸甲酯衍生物的制备	506
(二) 和亚硝酸反应	494	第五节 氨基酸	506
(三) 和亚硝基铁氰化钠反应	494	一、苯甲酰、3, 5-二硝基苯甲酰和对甲苯磺酰	
第二章 官能团的定量测定	495	衍生物的制备	506
一、酸度的测定	495	二、脲基醋酸衍生物的制备	507
二、碱度的测定	495	三、纸层析	507
三、用乙酰化法测定羟基、硫醇基和伯、仲氨基	496	第六节 羧酸	507
四、1, 2-乙二醇和环氧衍生物的测定	496	一、对溴苯甲酰甲酯和对苯基甲酰甲酯的制备	507
五、酯的测定	497	二、酰胺和酰替苯胺的制备	507
六、酰胺的测定	497	三、N-苯基酰胺的制备	508
七、甲氧基或乙氧基的测定	497	四、S-苯硫脲盐的制备	508
八、硝基的测定	498	第七节 酰胺和腈	508

一、羧酸的制备	508	二、氨基甲酸酯的制备	513
二、胺的制备(博沃-布兰克还原)	508	三、溴酚的制备	513
三、夹氧蒽基酰胺的制备	509	四、芳氧基醋酸的制备	513
第八节 羧酸酯	509	第十四节 磺酸	513
一、羧酸和醇的制备	509	一、8-苄硫脲磺酸盐的制备	513
二、3,5-二硝基苯甲酸酯的制备	509	二、磺酰胺的制备	513
三、酰胺的制备	509	三、当量的测定	514
第九节 卤代烃	510	第四章 有机混合物的分离	515
一、酰替苯胺的制备	510	第一节 绪论	515
二、8-烷基异硫脲苦味酸盐的制备	510	第二节 混合物的预试验	516
第十节 烃	510	第三节 非水溶性混合物的分离	519
一、芳香烃	510	第四节 水溶性混合物的分离	520
(一) 磺酰胺的制备	510	第五章 有机化合物特征表	522
(二) 邻-芳酰基苯甲酸的制备	510	表 4-5-1 醇类	522
(三) 硝基衍生物的制备	511	表 4-5-2 醛类	523
(四) 苦味酸加成物的制备	511	表 4-5-3 伯胺和仲胺	524
(五) 用高锰酸钾或铬酸氧化	511	表 4-5-4 叔胺	526
二、饱和脂肪烃(烷烃和环烷烃)	511	表 4-5-5 氨基酸	527
三、不饱和脂肪烃	511	表 4-5-6 糖类	527
(一) 转变为羰基化合物(以2,4-二硝基苯胺 进行鉴定)	511	表 4-5-7 羧酸	528
(二) 炔衍生物的水合作用	511	表 4-5-8 脂肪族卤化物	530
第十一节 硝基和亚硝基化合物	511	表 4-5-9 芳香族卤化物	530
一、用锡和盐酸还原制备胺	512	表 4-5-10 多卤化物	531
二、用水合肼和阮来镍还原制备胺	512	表 4-5-11 脂族烃和脂环烃	531
第十二节 硫醇和硫酚	512	表 4-5-12 烯烃和炔烃	531
一、3,5-二硝基硫代苯甲酸酯	512	表 4-5-13 芳香烃	532
二、2,4-二硝基苯硫醚的制备	512	表 4-5-14 酮类	532
三、2,4-二硝基苯酚的制备	512	表 4-5-15 酚类	533
四、当量的测定	512	表 4-5-16 酯类	534
第十三节 酚	512	表 4-5-17 磺酸	535
一、苯甲酸酯、对硝基苯甲酸酯的制备	513	表 4-5-18 硫醇和硫酚	535
		参考资料	535

第五篇 重要试剂、溶剂和辅助试剂(试剂附录)

一、试剂和辅助试剂	537	过氧化苯甲酰	539
乙醛	537	亚硫酸氯	539
正丁基锂	537	异丙醇铝	539
二氧化硒	537	汞	540
二氧化铂	537	叔丁醇铝	540
二叔丁基过氧化物	538	叔丁醇钾	540
三氯乙醛	538	活性炭	540
三氯化硼乙醚络合物	538	钠	541
三氯化铝	538	钠汞齐	541
水合肼	538	钨炭	541
卡帕山堡润滑油	538	钨黑	541
丙烯酸	538	铂-活性炭催化剂(10%)	542
阮来镍	539	氢化锂铝	542
甘油	539	氢化钠	542
过氧化氢	539	氨基钠	542

钾	542	正己烷	550
离子交换树脂	542	正戊烷	550
铜-银催化剂	543	汽油	550
氰化钾	543	石油醚	550
氰化钠	543	石油类	550
氰化锌	543	四氯化碳	550
溴	543	四氢呋喃	551
N-溴代琥珀酰亚胺	543	吡啶	551
硫酸二甲酯	544	苯	551
硬脂酸钴	544	氯仿	551
醇类	544	冰醋酸	552
醇钠	544	醋酸乙酯	552
醋酸铅	544	三、气体的发生和精制	552
醋酸酐	544	乙炔	552
N-CN 指示剂	544	二氧化硫	553
亚硫酸氢钠溶液	545	光气	553
杜伦试剂	545	甲醛	553
色夫试剂	545	亚硝气	553
吉脂德-T 试剂	545	氢气	553
卢卡斯试剂	545	氧	553
邻苯二甲酸苯胺溶液	545	氯	554
费林溶液	545	氯化氢	554
登尼格试剂	545	氟化氢	554
硝酸铈铵试剂	546	溴化氢	554
发烟硫酸	546	硫化氢	555
多聚磷酸	546	氮	555
氢溴酸	546	臭氧	555
盐酸	546	环氧乙烷	555
高氯酸	546	参考资料	556
硝酸	546	附录一 红外光谱与化学结构的关系	557
氯磺酸	547	表 1-1 链烷、环烷和烷基	557
迭氮酸	547	表 1-2 链烯	558
二、溶剂	547	表 1-3 芳香族化合物	558
乙二醇	547	表 1-4 炔类和丙二烯类	559
乙醚	547	表 1-5 醇和酚	559
乙腈	547	表 1-6 醚和环状醚	559
二甘醇	547	表 1-7 胺	560
二甲亚砜	548	表 1-8 含羰基化合物	560
二甲苯	548	表 1-9 氨基酸	562
二甲基甲酰胺	548	表 1-10 硝基化合物、亚硝基化合物和亚硝酸酯	563
二氧环己烷	548	表 1-11 不饱和含氮化合物	563
二氯甲烷	548	表 1-12 有机硫化物	563
二氯乙烷	548	表 1-13 卤素化合物	564
丁腈	549	附录二 核磁共振和化学结构的关系	564
三甘醇	549	表 2-1 CH_3 、 CH_2 、 CH 基的化学位移	564
三氯乙烯	549	表 2-2 脂肪族亚甲基 $\text{X}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Y}$ 的屏蔽常数	565
六甲基磷酰胺	549	表 2-3 连接不饱和系统的质子的化学位移	566
甲醇	549	表 2-4 接在芳香环和杂芳香环上的质子的化学位移	566
甲苯	549		
丙酮	550		

表 2-5 苯型化合物中的取代基效应	567	表 5-3 盐酸溶液	578
表 2-6 连接其他原子(碳原子以外的)的质子的 化学位移	567	表 5-4 硫酸溶液	579
表 2-7 特征质子-质子偶合常数	567	表 5-5 硝酸溶液	579
表 2-8 质子和其他核的特征偶合常数	569	表 5-6 醋酸溶液	580
表 2-9 氟-氟偶合常数	570	表 5-7 甲酸溶液	580
表 2-10 氯代溶剂残余质子的化学位移	570	表 5-8 磷酸溶液	581
表 2-11 自旋-自旋系统	570	表 5-9 氢溴酸溶液	581
表 2-12 极性取代的甲基对 ^{13}C 化学位移的影响	570	表 5-10 氢碘酸溶液	581
表 2-13 单取代链烯的 ^{13}C 化学位移	571	表 5-11 发烟硫酸	581
表 2-14 取代苯的 ^{13}C 取代基效应	571	表 5-12 氨的水溶液	582
表 2-15 杂代芳香族化合物的 ^{13}C 化学位移	571	表 5-13 氢氧化钠溶液	582
表 2-16 一些常见化合物的化学位移	572	表 5-14 氢氧化钾溶液	582
附录三 质谱	572	表 5-15 碳酸钠溶液	583
表 3-1 常见元素同位素的原子量	572	表 5-16 碳酸钾溶液	583
表 3-2 常见元素天然同位素的丰度	573	表 5-17 氯化钠溶液	583
表 3-3 分子离子的某些共同失量	573	表 5-18 氯化钾溶液	583
表 3-4 普通碎片离子的可能组成的质量	574	表 5-19 亚硝酸钠溶液	583
附录四 常用溶剂的物理常数	576	附录六 水的蒸气压力和密度(0~35°C)	584
附录五 常用酸碱等溶液的密度和百分组成 表	578	附录七 常见元素的原子量表	584
表 5-1 乙醇溶液	578	重要类型化合物的制备方法索引	585
表 5-2 甲醇溶液	578	汉英人名反应对照及索引	593
		索引	594

第一篇

实验室技术导论

第一章 进行有机化学反应的手段和方法

第一节 玻璃的类型和玻璃接头

在化学实验室中,无论是对于实验装置,还是对于实验仪器来说,玻璃都是最常用的制造材料。

钠玻璃价廉、质软、易于加工,但对化学药品的耐受力较差。又由于线膨胀系数较高(约为 7.5×10^{-6} ,而熔融的石英玻璃仅为 0.57×10^{-6})以及对温度变化的抵抗力相当低,这种玻璃不大适用于制作承受热应力的仪器,诸如蒸馏瓶、冷凝器等等。

硼硅玻璃的特点是对水、碱和酸都有良好的耐受性,而且线膨胀系数较小,对温度变化的抵抗力高,因此是一种很好的材料,宜于制造承受热应力的仪器(蒸馏瓶、冷凝器、分馏柱等等)。虽然这种仪器价格较贵,但其使用寿命较长。

譬如,硼硅玻璃中的派叶克斯(Pyrex)、菲尼克斯(Phoenix)以及福马西尔(Fermasil)的线膨胀系数大约都在 3.2×10^{-6} 左右,能够经受达 250°C 的温度突变。它们的软化点高,只有在氧气火焰中才能加工。孟那克斯(Monax)玻璃的线膨胀系数为 4.4×10^{-6} ,能承受 190°C 的温度突变;其软化点比派叶克斯等玻璃为低,能在空气火焰上加工。

优莫克斯(Supremax)玻璃专门用于制造诸如热解管这种承受高度热应力的仪器;它能用于大约 680°C 的高温。但由于它的性质较脆,所以制造卡累斯(Carius)管时,却使用更耐压的硬博克斯(Durobax)玻璃。

在承受热应力的场合,也使用由石英玻璃或透明石英制成的仪器。透明石英是一种乳色石英玻璃的别名,它比完全透明的石英玻璃便宜。石英玻璃除了能耐受极高的温度之外(软化点超过 1400°C),还由于膨胀系数很低(5.8×10^{-7} 厘米/度)而对温度的剧变具有很高的抵抗力。

因为石英玻璃很难加工,所以制成的仪器价格很贵。但由于紫外线基本上不能透过普通玻璃,故在需要透过紫外线的场合(譬如浸液灯,参见第三篇图 3-1-1),就必须使用石英玻璃。

倘若在玻璃仪器上面没有明确的标记,则可根据其断面的不同颜色,或根据其软化点来判断玻璃的类型。玻璃部件可以相互融接^[1]。但是这样制成的较大的装置用途不广,只在

[1] 当熔接受热应力的部件时,它们的膨胀系数必须相同(玻璃的类型相同);对于不承受热应力的部件,它们的膨胀系数差可容许达到10%。

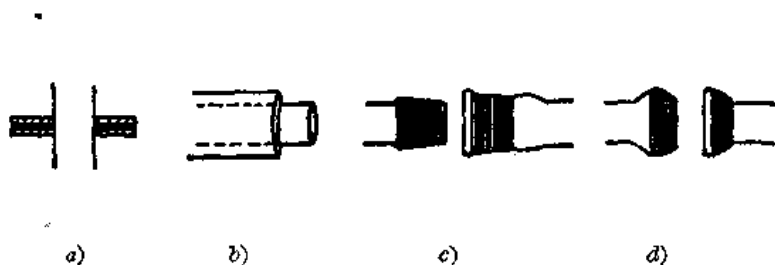


图 1-1-1 磨口接头的类型

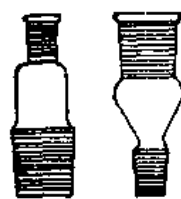


图 1-1-2 接合器

少数几种情况下才用,譬如用于真空度极高的场合。在有机制备工作中,通常是将装置的各个部件通过磨口玻璃接头加以连接,图 1-1-1 所示就是最常用的一些。

绝大多数实验室仪器都是标准化的,也就是说,锥形接头(标准接头)可以互换。锥形接头由套管和锥形插头组成。按照英制,有 A、B、C、D 四类标准锥形接头,其差别乃在于磨口部分的长度不同;在字母后面的数字表示套管大端内径的近似毫米数。四类之中 B 类最为常用。按照美制,锥形接头分为三类——长的、中等长度的和短的。每一种接头上都标有两个数字,分别代表套管大端的近似内径和磨口部分的长度。譬如 19/22 即指接头最大直径约为 19 毫米(实际上是 18.8 毫米),磨口部分的长度为 22 毫米。这是一种中等长度的接头,大致相当于英制的 B 类(英国的 B19 接头最大处的直径亦为 18.8 毫米,但磨口部分的长度却是 26 毫米)。

不同直径的接头可用所谓接合器(图 1-1-2)来相互连接。只要使用标准磨口的接头,哪怕是复杂的装置,也能在短时间内利用实验室的零件装配起来。

当使用锥形磨口接头连接的装置时,要记住如下几点:

(1) 套管和锥形插头的玻璃类型一般应该相同(英国一般是用派叶克斯)。不得已时,可以容许套管的玻璃具有较大的膨胀系数。

(2) 将两个锥形的接头接合时,要稍微旋转一下。

(3) 尽可能不让接头触及能形成树脂的、能聚合的或高碱度的物质。

球形接头特别适用于较大的装置。它能使装置中的各个部件连接成一定的弯曲度。如果用锥形接头,则必须使用昂贵的所谓“接头链”才能达到这一目的。球形接头总是容易拆卸,但当内部的压力稍高时,球形接头的密封性往往就很差。然而在真空装置中它们的性能却非常优良。与锥形接头相比,球形的较贵。

接头必须涂以润滑脂,在真空操作中尤其如此。但润滑脂应该涂得很少,以使反应或蒸馏的产物不致因润滑脂的溶解而被污染。最好是在锥形接头的中心部位用润滑脂涂一圈,然后将锥形插头和套管接上并加以旋转,使油脂分布均匀。经过正确润滑的紧密的接头,看上去应该是完全透明的。

用于旋塞、平面接头(干燥器)以及在常压下操作的锥形接头的润滑剂有凡士林和动物脂;伦赛润滑脂(Ramsay grease)是一种橡胶溶于凡士林的溶液,有“中等粘性”或“粘性”之分,常用在真空下操作的球形和锥形接头;卡帕山堡(Kapsenberg)水溶性接头润滑脂,用于对脂类具有高度溶解能力的有机物质,适合在中等温度($<100\sim 150^{\circ}\text{C}$)下使用。这种润滑脂可以自配,方法参见本书的试剂附录。高真空操作可用阿批宗(Apiezon)润滑脂和硅酮润

滑脂这些蒸气压极低的物质^[1]。

粘接得很牢的接头一般不能通过旋转而分开。拆卸时，可将两手的姆指并压在插头和套管上，同时用其余的手指仿佛折断玻璃棒似地将接头朝不同的方向拗屈；也可以在本生灯的火焰上将套管均匀地加热至大约 70°C，同时尽可能地使插头保持冷却。用木槌轻轻地敲击也能使粘接得很牢的接头（譬如瓶上的玻璃塞）松动。

软木塞和橡皮塞不如玻璃接头重要。软木塞的气密性很差，因此特别不宜用于真空操作，而且它对各种化学药品也是敏感的。橡皮塞、橡皮管等等会被卤素、强酸等所侵蚀，又常因受有机溶剂的作用而强烈地膨胀。聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯或尼龙管适用于操作氯、溴化氢、光气、臭氧等等物质。只要在沸水中浸较短一段时间，即能使其膨胀而很容易地套到玻璃管上。

第二节 容 器

在有机化学实验中，一般说来，所用的器皿与无机化学中所用的相同，也就是试管（15×60~80 毫米）、烧杯、锥形烧瓶、平底烧瓶等等。短而粗的试管特别适用于半微量操作。对于低沸点可燃性的有机溶剂，不宜用烧杯贮放，可使用具有标准磨口套管的锥形烧瓶。

平底容器不能抽真空（有内向爆破的危险）。

圆底烧瓶、梨形瓶以及锥形底烧瓶，主要用在蒸馏中作为煮沸容器和接受器。锥底烧瓶尤其适用于作半微量蒸馏时的煮沸容器，因为用这样的容器进行蒸馏时残渣很少（图 1-2-21）。两口、三口和四口烧瓶用于比较复杂的反应（图 1-1-4）。

在容器上一般有一个蚀刻的圆形区域，习惯上就在此处用铅笔记录空容器的重量。

第三节 冷 凝 器

在有机化学反应中，常需将反应组分置于溶剂中加热。为了使挥发性物质不至于从反应器中逸出，反应器的上必须装配回流冷凝管。加热时所形成的蒸汽在冷凝管（回流冷凝管）内冷凝而回流到反应器中。而蒸馏时则将冷凝液导出冷凝管（产物冷凝器）外。图 1-1-3 所示是几种最常用的冷凝管。

图 1-1-3(a) 所示的空气冷凝管最为简单，但由于空气的冷却效果差，只能用于沸点超过 150°C 的高沸点物质。有时它也以垂直管的形式当作回流冷凝管使用，但由于此时层流占主导地位，所以不很有效，而且物料容易从冷凝管中冲出。其改良型(b)用作回流冷凝管就比较适宜。它特别适用于半微量制备，因为有待除去的热量少，即使对于低沸点物质，在

[1] 阿批宗是国外较完备的产品，有很多型号(A、B、C、G、J、K、L、M、N、Q、R、W、W-40、W-100)。其中 A~G 是用于扩散泵的油；J~N 是润滑油；Q~W-100 用作真空封泥。它们的蒸气压均相当低，如阿批宗 L，20°C 时蒸气压仅 10^{-10} ~ 10^{-11} 毫米汞柱；300°C 时 10^{-8} 毫米汞柱。

国产真空脂的种类也很多，其中上海玻璃厂的两产品——1 号和 3 号，是由高熔点的凡士林、天然地蜡，以及高粘度的精制矿物油配制而成。1 号油脂掺入了生橡胶，以增强其粘性和密封性。其使用的温度极限分别为 35°C(1 号)和 30°C(3 号)，饱和蒸气压均为 10^{-6} 毫米汞柱。上海炼油厂有四种产品(1~4 号)，使用的温度极限分别为 30°C(1 号)、35°C(2、3 号)和 135°C(4 号)，均适用于压力为 10^{-6} 毫米汞柱的真空系统。此外，还有三种玉门炼油厂生产的真空封蜡(80 号、50 号、80 号)，其性能与阿批宗 Q~W-100 差不多。

空气冷却下也已足够有效了(必要时在冷凝管外还可以包上浸湿的滤纸或湿布)。只要蒸馏速度慢一些,对于 150°C 以上的高沸点物质, (a) 型也可以用作产物冷凝管。

图 1-2-19 所示的烧瓶的附件部分是空气冷凝器的一种特殊形式,其中冷凝器和馏出液的接受器已合而为一。

李比希(Liebig)冷凝管(e)主要用作产物冷凝(可高达约 160°C)。 120°C 以下用流动的水作冷却介质;从 120°C 至 160°C , 可以用静止的水冷却。由于冷却面小以及层流的关系,李比希冷凝器作为回流冷凝管使用时不很有效,只能用于沸点较高的物质(沸点超过 100°C)。当用作回流冷凝器时,在冷却的外层表面上冷凝下来的大气中的潮气有可能通过接头处的毛细空隙流入反应烧瓶,因而接头必须涂以润滑脂,或用干燥的滤纸作成套筒,装在接头的上面。由钠玻璃制成的李比希冷凝管不能用于高沸点的物质,因为其熔接部位(图 1-1-3 中的 E 处)可能因受热应力而破裂。

球形冷凝管(d)只作回流冷凝器使用,由于内部呈球形,蒸汽流变成了湍流,冷却效果就比李比希冷凝管好多了。由于大气中的潮气冷凝在其外壁上,其熔接部位也是危险点。

蛇形冷凝管(f)绝对不能用作回流冷凝器,因为冷凝液在狭窄的旋管中不能顺利地回流,常常从管顶冲出,而引起意外事故。但以垂直向下的位置装配时,它是一种极好的产物冷凝器,特别适用于低沸点物质。然而它不能以倾斜向下的位置使用。

舒旦德勒(Städeler)冷凝管(f)是(e)的改良型式。在该冷凝管的夹套中可以装入冰-盐或干冰-丙酮等等混合物,从而使得即使是沸点很低的物质也能被冷凝下来。蛇形冷凝管的另一种型式是低温接受器(参见第三篇图 3-3-2),其中冷凝管与蒸馏接受器已合而为一。

底姆罗斯(Dimroth)冷凝管(g)是一种高效的回流冷凝管。如果粘附在冷却旋管上的较大数量的馏出物的损失可以容许,也可将其用作产物冷凝管。由于这种冷凝管的熔接点

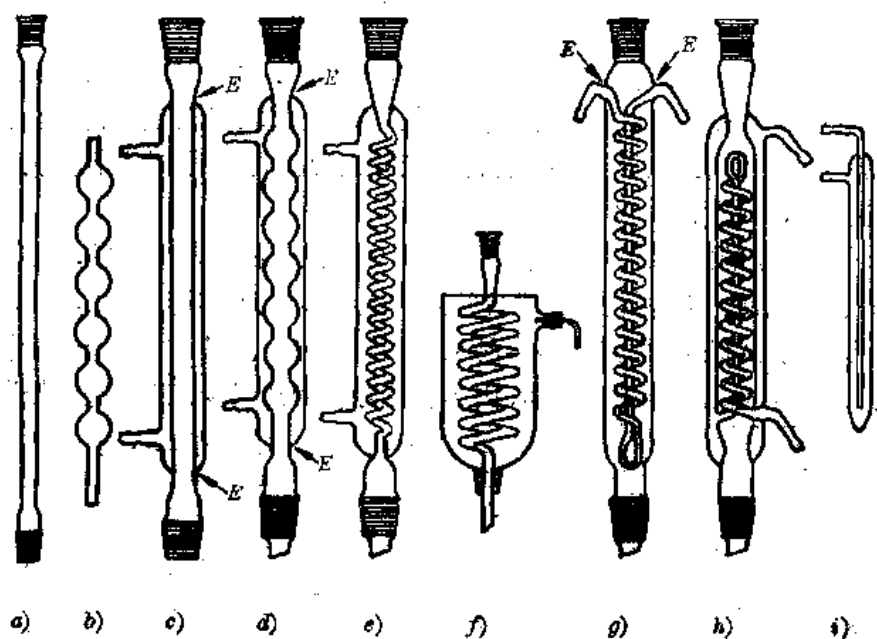


图 1-1-3 冷凝管的类型

E 并不处于温度梯度大的部位, 所以可用于沸点高达 160°C 的物质。又由于其外壁往往等于或高于室温, 故大气中的水气也不会在其外壁上冷凝(见前述)。但正由于同样的原因, 低沸点物质会沿着外管的内壁徐徐上升而逸出, 因此不能用作低沸点物质(譬如乙醚)的回流冷凝管。另一方面, 空气中的水气却容易在其开口端冷凝。然而只要加接一支干燥管即可予以防止, 如图 1-1-4*a* 所示。

夹套蛇形冷凝管(*b*)是李比希冷凝管和底姆罗斯冷凝管二者的组合。因其冷却效率很高, 故低沸点物质(如乙醚)不能从中逸出。大气中的水气会在其外壁上冷凝。由于这种冷凝器很贵, 所以非必要时应不应滥用。同时还应该记住, 这种冷凝器通冷却水时分量较重, 故必须注意夹紧。

悬挂式冷凝器, 如图(*i*), 是一种特殊形式的回流冷凝器, 可以悬挂在回流装置中, 在半微量装置中特别有用。如果用塞子或橡皮套管将其固定在反应器上, 则系统必须留有空隙, 如图 1-1-4(*f*)和(*g*)所示。

必须经常注意, 冷却水决不能中断, 否则将有着火和爆炸的危险。由于自来水旋塞的垫圈膨胀, 原来供应情况正常的冷却水可能中断, 故对于贵重的装置(譬如汞扩散泵和油扩散泵), 总应当加装冷却水的安全装置, 该装置通过自动元件将加热和冷却系统组合在一起。

第四节 有机反应的标准装置

最重要的反应装置见图 1-1-4, 可用具有标准接头的预制部件装配而成。

如果反应中所用的反应物可以预先混和, 则可利用装置(*a*), (*a*)也可用于重结晶。当反应混合物必须防潮时, 则应于冷凝管的出口处加装干燥管, 干燥管在使用之前应检验其是否通畅(用吹气法)。还不要忘记加入防止暴沸的沸石(见本章第七节)。

用于有机制备的标准反应器是两口烧瓶和三口烧瓶。这种反应器用于同时进行几种操作的情况下, 譬如一面导入气体, 一面回流冷凝(*b*); 搅拌^[1]、加入液体并同时冷却(*c*)等等。如果加用昂雪兹(Anschütz)应接器(两颈接头), 三口烧瓶就变成四口烧瓶, 就有可能同时进行回流下的搅拌、加料以及内温的测量(*d*)^[2]。三颈接头见图(*e*)。为了使装置所占的空间较小, 颈与颈呈平行状态的多颈烧瓶往往最适用。只是在烧瓶较小时, 各瓶颈之间的距离太短就不免影响搅拌电动机和回流冷凝器等等的装配, 这才使瓶颈间具有一定的交叉角度(*e*)。

半微量的反应可用具有图 1-1-1 磨口接头的装置, 假使反应物能通过冷凝管加入, 或使用昂雪兹型接头或三颈接头(*e*), 则一般可以不用多口的烧瓶。另外, 由于在半微量反应中有待传递的热量较少, 通常没有测定反应器内温的必要; 测定外部浴温已能足够精确地反映出反应器相应的内温。对于这种情况下的搅拌, 用磁力搅拌器最为合适(见本章第五节)。

图 1-1-4(*f*)和(*g*)所示是两种加热回流的简单装置, 都是由一些简单、便宜的单元部件组合而成, 适用于大多数半微量制备。假使反应完成之后必须直接从溶液进行蒸馏, 则第二种装置特别适用, 经简单改装就能搭成图 1-2-21 所示的系统。

[1] 图中所示为精密磨口搅拌器。

[2] 如图所示, 没有磨口接头的、插于橡皮塞、软木塞或聚氯乙稀塞中的温度计, 或者具有长杆的所谓棒状温度计都可使用。但为了避免除玻璃以外的其他材料与烧瓶内容物接触, 最好使用长度适宜的温度计套管。套管由一小段管子制成, 有适当的标准锥, 内装适宜的液体, 如液体石蜡或汞, 以加速向温度计球部的传热。

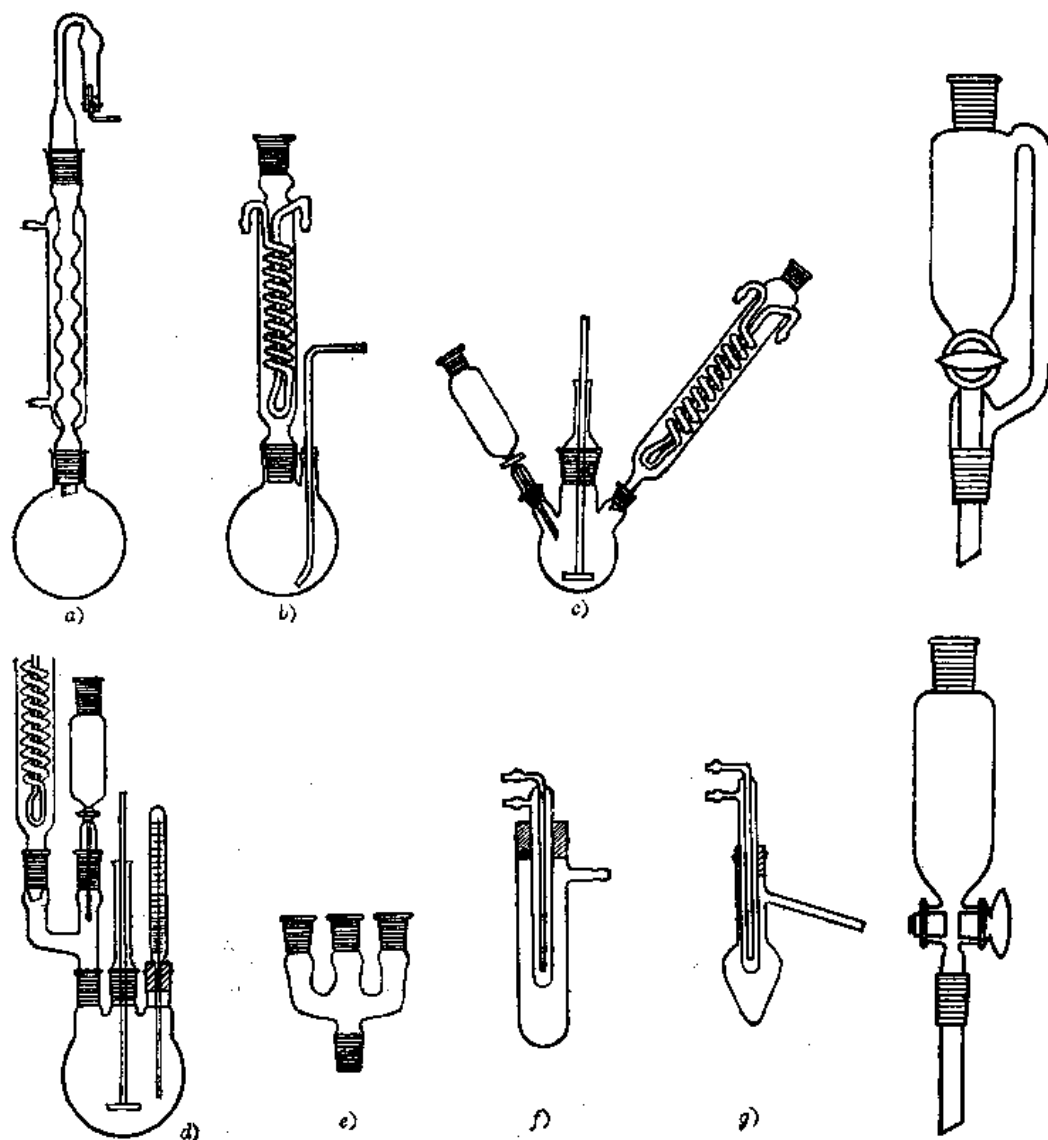


图1-1-4 反应装置

用夹子将装置固定时，夹爪的内侧应衬以软木或套一段软管。持夹器旋上仪器架时应开口向上，仪器架的底座应处于它所支撑装置的正下方。

在夹持具有磨口接头的烧瓶时，为避免损坏接头，应轻轻地旋紧（必须用圆形的夹子）。烧瓶重量由磨口接头上面的突缘负载。

基于同样的理由，较大的装置不能夹得太紧。图1-1-4中所示的各套装置应固定在一只仪器架上。当由于装置复杂而不可能作到这一点时，最好是用框格式仪器架，架上的棒条都经过牢固的连接。搅拌器、蒸馏器等等必须以绝对垂直的位置夹持。

第五节 搅拌和振荡

为了保证反应组分能充分混合，对于非均相体系，必须加以搅拌或振荡。如果是分层的液体有待于充分混合，搅拌器的叶片则必须处于两液层的界面。对于均相系统，搅拌也常常是必要的，譬如为了使分作小份投入的物质快速和全部分布于整个溶液内，为了避免局部浓

度过高或局部过热等等。

一、搅拌器的类型

操作者自己可利用玻璃棒很容易地制成简单的搅拌器(图 1-1-5, *a*、*f*)。对于广口容器,叶轮搅拌器(*b*)较为合适。对于细颈容器,可用小螺旋桨搅拌器(*c*),或在离心力作用下能自动展开的叶片搅拌器(*d*),或候西堡(Hershberg)搅拌器^[1](*e*)。后者特别适用于粉碎熔融的金属钠,但不适用于粘稠的物质。对于容易沉积在烧瓶壁上的物质,(*f*)型搅拌器比较理想,而且也能通过细颈进入瓶内。只不过在使用这种搅拌器时,烧瓶中便不可能同时装温度计。

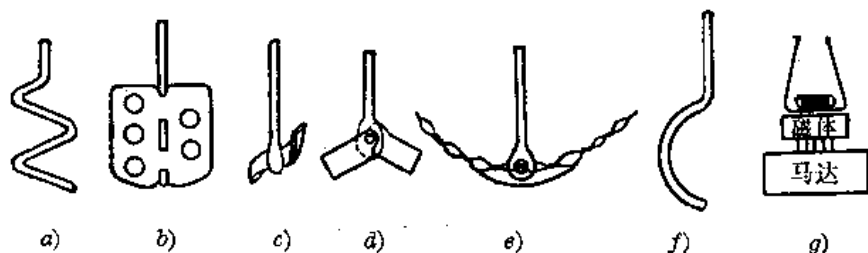


图 1-1-5 搅拌器的类型

磁力搅拌器(*g*)能在完全密闭的装置中进行搅拌。其操作原理是由电动机转动磁体,磁体又带动一根浸在反应器中、包有玻璃或聚四氟乙烯外壳的铁棒。它可用于氢化反应,高真空下的操作,以及诸如此类的情况。当反应规模较小时,能代替大多数其他型式的搅拌器。但搅拌棒必须与反应容器的底部相适应。所以直的棒只能用于平底容器,譬如锥形烧瓶、烧杯等等。

通入反应装置中的气体(惰性气体)往往具有足够的搅拌作用,对于小规模的反应尤其适宜。

二、导管和密封

玻璃管用橡皮塞或软木塞固定之后,就形成一种简单的搅拌器导管(图 1-1-6*a*)。在必要的情况下,经过仔细装配的这种搅拌器也能用于回流装置,只要其中物质的沸点并不太低,特别是在轴和导管上套有一小段橡皮管,密封已有所改进以后。这种密封用甘油润滑,若用蓖麻油则更好。

虽然液体密封(*b*) (汞、甘油)具有良好的气密性,但只能在大气压下使用。

对于回流装置,宜于用汞作密封液,因为它既不会被冷凝液稀释,也不会从密封装置中被挤出。搅拌器的汞封能承受轻度的正压力。

最完善和最简便的密封搅拌器是精密磨口搅拌器(*c*),由套管与精密装配的搅拌器轴组成(容许误差为 ± 0.01 毫米),价格很贵。用蓖麻油(或石蜡油)润滑;当存在能溶解脂类的溶剂时,则用卡普森伯润滑剂^[2]。

由于在高速旋转下精密磨口搅拌器发热量相当大,故转速不得超过 600 转/分。

利用注射器也能制成类似的搅拌装置。此时将截断的针筒套以橡皮塞固定在烧瓶上,

[1] 搅拌器上的金属丝通常是由不锈钢或其他不与被搅拌物质起反应的金属制成的。

[2] 见试剂附录。

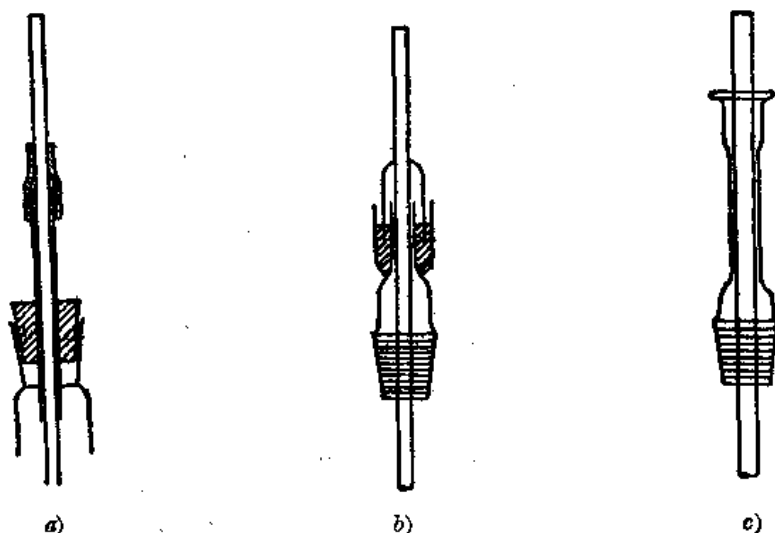


图 1-1-6 搅拌器的密封

利用橡皮管将搅拌杆与截断的针筒芯相连, 作为转动部件。

甘油不宜单独用作精密磨口搅拌器的润滑剂, 因为其粘度太低, 玻璃的磨损程度高, 会缩短搅拌器的寿命。

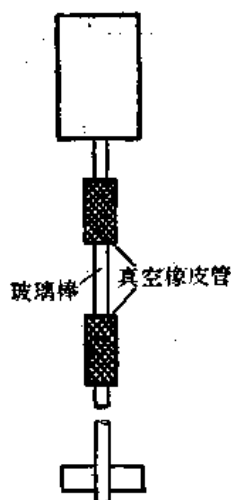
具有滚珠轴承和标准(金属或聚四氟乙烯)锥的填料函压盖型搅拌器密封也很有效, 但价格昂贵。

三、电动机

搅拌器一般都以电动机传动, 电动机的转速用电阻或变压器调节。在开始搅拌之前, 应先用手将搅拌器转动一下, 检查旋转是否正常, 以及是否触及器壁或温度计。用以固定装置的所有夹子都必须适当地旋紧, 使装置没有任何扭曲。对于精密磨口搅拌器, 搅拌器的套管必须用专门的夹子另外加以固定, 因为搅拌器轴的磨擦很容易使之与烧瓶脱离。

一般的电动机都不防爆。因此, 在处理极易燃物质(譬如氢、二硫化碳等等)时, 必须使用水轮机或空气发动机。

电动机的轴与搅拌器的轴由两段真空橡皮管制成的联合器连接在一起, 应成一直线, 以防止搅拌器的导管被磨损(图 1-1-7)。

图 1-1-7 搅拌杆与
马达的连接

四、振荡

就常规的实验室技术而论, 振荡不如搅拌重要。振荡的优越性表现于下列几种情况, 即: 加压操作时(譬如在高压釜中), 当重的固体, 如锌粉或钠汞齐必须在上层液相中均匀分布时以及半微量操作(譬如以试管进行的实验)。在后一情况下, 如果混合物处于沸腾状态时, 往往不需要任何附加的机械搅拌。

倘若有必要进行较长时间的振荡, 则可使用机械装置, 但在在使用这类装置的同时, 往往无法进行加热或冷却。此时必须很仔细地将容器固定在机械装置上。

第六节 气体的计量和导入

气体的数量可通过体积或重量来测量。要测定气体的体积，可以将其直接收集于校准容器(计量筒、气体计量器)中，或用计量泵或气量计直接测定。通常是用注满水的所谓“湿球气流计”，气流通过时与指示装置相连的转筒就旋转起来。

气体的流量也可用流速计或转子流量计(套管-浮子流量计)来间接地测量。在流速计(图 1-1-8a)中，气体通过收缩处(毛细管)，使并联的 U 形管压力计产生压力差 Δp ，压力差与流量成正比。用同种气体的已知流量进行校准，并根据单位时间内所通过的气体量与 Δp 之间的函数关系标绘曲线。但须注意的是，该曲线图只能适用于同一种气体。

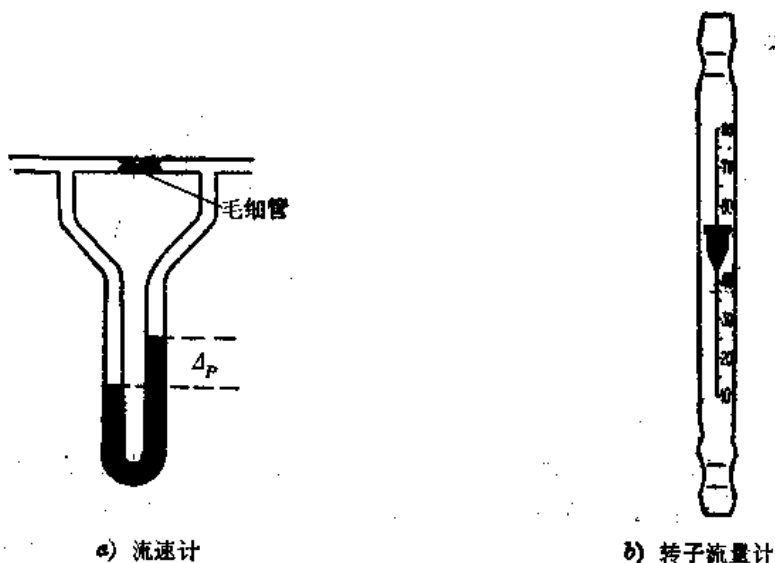


图 1-1-8

工业用转子流量计(图 1-1-8b)用于不同的测量范围，因为其刻度管愈往下愈细，转动的浮子的上升程度即取决于流量。流量愈大上升愈高。

此外，通过测定反应器重量的增加，或者当所用气体的流量较大时，通过测定气体钢瓶的减重，也能对气体进行计量。

容易冷凝的气体(如环氧乙烷)可以首先以液态重量或体积计量，然后再控制一定的速度使其蒸发。

将气体通入液体时，进气管的出口一般都处于液面之下。但此时液体有被反吸而进入装置的其他部分的危险，而当气体被猛烈地吸收时危险更大。

因此，在反应装置的前面必须连接一只空的容器(如洗瓶)，该容器的容量要足以容纳整个反应液。在供气装置(钢瓶)的后面也必须连接一只类似的安全瓶。标准的装置见图 1-1-9。

在气体被猛烈吸收的情况下，把进气管的出口放在液面之上也能消除溶液被反吸的危险。即使如此，特别是在快速搅拌下，气体的吸收速度还是很快的。在需要使气体良好地分布于液体中时——例如为了将气体彻底洗涤或者为了提高吸收速度——可将其通过多孔筛板(图 1-1-10)。

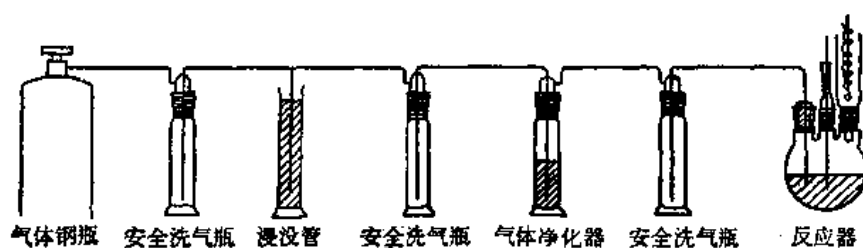


图 1-1-9 气体的导入装置。

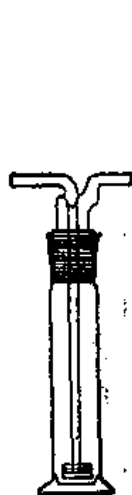


图 1-1-10 多孔板洗气瓶

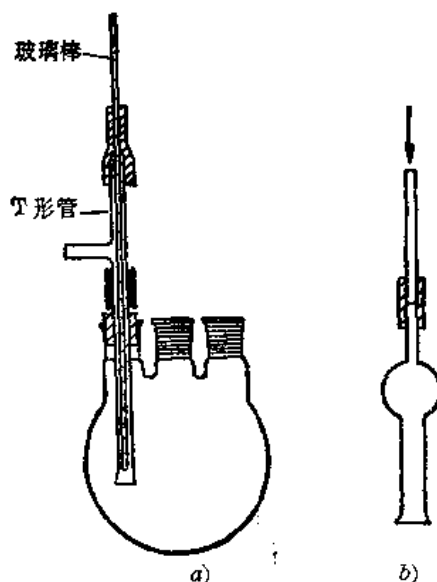


图 1-1-11 当有固体析出时导入气体的方法

如果在气体通入时有固体析出——例如仅仅因为气流蒸发了进气管附近的溶剂——导气管的出口便很容易被堵塞。人们通常是用一小段软管将粗管的细端与进气管的末端相连，使进气管的出口较粗，以此来减少这种危险，但要求软管不致受反应混合物的腐蚀（见图 1-1-11b）。

利用装置(a)还可以排除反应时在进气管出口处形成的固体堵塞物，而不必打开装置。

在很多情况下，最好在导气系统中接入一只压力安全阀。例如当气体通过毛细管导入，在惰性气体中进行真空蒸馏时，这样作更是绝对必要的。其最简单的形式是本生(Bunsen)阀。它由一根末端封闭的橡皮管制成，上面有一条用刀片划成的长1~2厘米的纵向狭缝。当压力过高时，气体便从狭缝中冲出。

利用图 1-1-9 中的装置（浸渍管）能更好地观察气体从“安全阀”中逸出的情况（如果逸出的话）。用一种适当的液体（水、硫酸、汞）将该装置充注到不同的高度，便能在密闭装置中精确地维持固定的正压力。

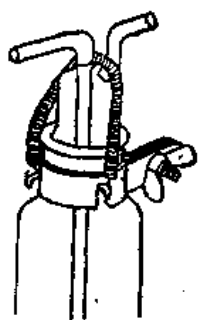


图 1-1-12 用弹簧压紧的洗气瓶

在任何一种导入气体的装置中，都应该便于对气流进行检查。如果没有装配盛有洗液的洗气瓶、流速计或转子流量计等等仪器的话，则可接装计泡器（见第三篇，图 3-3-2b）。

进气装置在使用之前应仔细地加以检查。接错了洗气瓶是很危险的，因为当气体通过时，瓶中的液体（如浓硫酸）会因受压而喷出。在酸和碱之间还应接一只空瓶。所有的洗瓶都必须夹牢，并用钢丝弹簧压紧，以防瓶盖弹出（图 1-1-12）。

此外,还必须注意,在反应器上要留有足够大的开口,以避免产生过压现象。对于氯化钙干燥管,必须检查气透性。

第七节 加热和冷却

一、热源、传热介质、热浴

反应器的加热可以利用煤气、蒸气或电。热源的选择取决于所需达到的温度、加热速度以及安全规程。

利用本生灯或泰克罗(Teclu)灯的直接火焰能快速地加热到较高的温度。

不宜用电热板直接加热圆底烧瓶,最好用红外线辐射器,或包有电热丝的半球形玻璃纤维织物夹套(即所谓加热套)。将这种夹有电热丝的织物制成螺旋形,就可以用来加热管道。

用电或煤气直接加热会导致局部过热,因而温度难于保持恒定,也不易于自动调节。再则,操作规程也严禁以明火^[1]直接加热易燃溶剂。

使用加热浴就是为了避免上述缺点。适于作传热介质的有:空气、水、有机液体、熔盐和金属。

将一块石棉网放在火焰与烧瓶之间,就构成了一个简单的空气浴,但同样是用煤气灯加热的巴波漏斗(Babo funnel)(图 1-1-13)的传热情况要比石棉网好得多。

耐热玻璃空气浴(图 1-1-14)是一种较好的加热浴,它既很整洁,加热速度也不慢,但不宜传导大量的热,在蒸馏过程中,可从任何一个方向观察沸腾情况。空气浴的顶部应盖一块石棉板。

砂浴加热速度很慢,温度也难于控制。通常用其他的加热浴来代替砂浴。

用液体作传热介质的加热浴最适用于温和均匀的加热。

水浴在 100°C 以下用得相当广泛。由于其热惯性较大,所以能对温度进行很精确的自动调节。

为了控制浴中的水平面,可以使用如图 1-1-15 所示的自动控制器。水平面控制器与水管相连接。

凡涉及金属钾或金属钠的操作,绝对不能在水浴中进行。

油浴和石蜡浴可达到约 250°C,但因温度较高时有烟产生,所以只能在通风橱内使用。



图 1-1-13 巴波漏斗

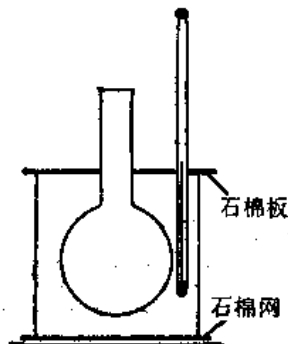


图 1-1-14 空气浴

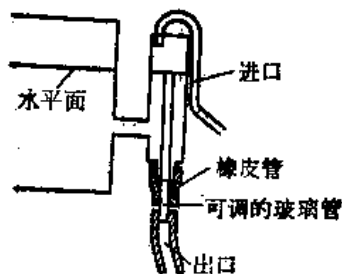


图 1-1-15 水浴的水平面调节器

[1] 从安全观点来说,白炽的螺旋形电热丝——譬如非防爆的加热板中所用的——应看作与明火同样危险。

这两种浴的热惰性都比较大。且必须注意不能让水溅入浴中,否则加热时会产生泡沫或爆溅。故在回流装置上必须将一个滤纸圈装在回流冷凝管的下端,以吸收流下的水滴。加热结束后,立刻将粘附在烧瓶上的热油擦去。

二醇浴(三乙二醇、二乙二醇、乙二醇)在大多数情况下都适用,因为即使有水进入浴中,也不会引起危险,而且粘附在烧瓶上的二醇可以用水洗去。根据所用二醇种类的不同,可加热至 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$,但在较高温度下,也会产生大量的烟,故只能在通风橱内使用。

金属浴能加热到 100°C 以上。传热介质是低熔点合金(伍德合金和罗斯合金,熔点分别为 71°C 和 94°C),由于导热性好,故能迅速和均匀地传热。其缺点是价格较高,而且大的热浴就必然很重。

加热浴必须牢固地固定,并应固定在一定的高度上,使之便于向下从装置上移开。大的热浴必须使用三脚架。

液体浴是用煤气灯或电热板加热。浸渍的电加热器也相当理想,特别是因为其热惰性低。

如果实验室内有蒸气管可供使用,而且蒸气所能加热到的温度能符合要求,则常压或过热蒸气都是适宜的加热介质。低沸点的易燃物质更是只能使用蒸气加热。

但是,由于二硫化碳与空气的混合物即使在蒸汽管上有时也会着火,故应避免加热较大数量的二硫化碳。蒸气浴通常是作为实验室内的固定设备,如果没有现成的蒸气浴,则可使用一种可移动的装置,如图 1-1-16 所示。也可以将蒸气直接通入一般的水浴中进行加热。

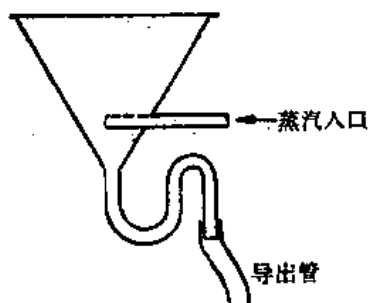


图 1-1-16 蒸气浴



图 1-1-17 接触温度计

为了在实验室内获得蒸气,可以用一只具有蒸气出口管和垂直管的简单的圆底烧瓶,使用适当的铜质容器(水蒸气发生器,见图 1-2-34)则更好。不过这种获得蒸气的方法不适用于加热极易燃的液体,主要用于水蒸气蒸馏。

温度调节。常将温度计放在浴中以便读出温度。倘若是金属浴和石蜡浴,则必须在熔化的加热介质冷却固化之前即将温度计取出。只要在单位时间内只供给一定限度的热量——譬如调节煤气火焰,或者通过调压变压器或可变电阻来调节电热装置——浴温即可得到某种程度的调节。然而单凭这些方法还很难在长时间内保持温度恒定。必须不断地对温度和供热情况进行检查。

这一缺点可通过使用自动调节装置而避免,当达到所需的温度时,该装置能自动地切断

热源。在实验室中,是用接触温度计式的两点调节器和转换继电器。在接触温度计中,金属丝能借助于可转动的磁铁上下移动并能调节到所希望的温度(图 1-1-17)。接触金属丝本身能进行最精确的温度调节。一旦加热到预定的温度,转换继电器本身即形成道路而将煤气或电流切断。温度一旦降到预定数值以下,转换继电器又将加热系统重新接通。恒温槽内的温度也用同样的原理来保持恒定,温度的变化能被控制在几分之一度以内。

二、易燃液体的加热

按照公认的操作规程,对沸点低于 100°C 的易燃液体,不允许使用会引起着火的热源来加热。沸点超过 100°C 的易燃液体可以用明火通过热浴来加热,但必须保证液体受热时所产生的蒸气不致接触火焰而燃烧(使用密闭装置,譬如图 1-1-4)。但当液体的数量低于 50 毫升时,这些规定就不再适用。

当没有火源存在,而且也没有形成爆炸性气体混合物的危险时,易燃液体可在密闭的通风橱内开口蒸发,但处理量不能超过 250 毫升。尤其要注意的是,即使是少量的易燃液体,也不应放在烘箱内蒸发,因为有机物的蒸气很容易被烘箱的电热丝所引爆。

处理乙醚、二硫化碳,以及类似的低沸点和极易燃物质时,需要采取特殊的安全措施。对于大量能引起室内爆炸的物质,必须在特殊的室(防爆室)内进行操作。防爆室内不应有导致着火的热源,而且必须配备防爆的电器装置,以及防爆的搅拌电动机等等。

液体有可能被加热到超过其沸点而实际上并不沸腾。而当这种“过热的液体”突然沸腾时,便可能是爆炸性的。在绝大多数情况下,通过加入防爆沸石(小块的素烧陶瓷片等等)一般能避免这种危险,但决不能将防爆沸石投入沸腾的液体内。每一块防爆沸石只能用一次,因为在冷却时防爆沸石已为液体所饱和,因而已失去其原有的活性。对于真空下的加热,应使用沸腾毛细管。

三、冷 却 剂

冷却剂的选择是以所欲维持的温度和有待去除的热量而定。由于水的价格便宜以及热容量大,故水为常用的冷却剂。连接在装置中的烧瓶可以用水冷却,只要将其放在具有排水管的大漏斗内并以流水浇淋就行。

冰在使用前应予粉碎(用碎冰机)。为了使传热效果更好,可加入少量的水,使之呈浆状。

冰和食盐的混合物可冷却到约 -20°C 。通常是将粉碎的冰和相当于其三分之一重量的粗盐混合(最低可达 -21.3°C)。

碎冰-氯化钙也是很适用的致冷剂。与冰盐混合物相仿,随二者的比例不同,可达不同的低温。当以 143 克结晶氯化钙与 100 克碎冰混匀时,可以达到最低的温度—— -54.9°C 。

将固体二氧化碳(“干冰”或“雪状二氧化碳”,升华温度 -78.5°C)加入甲醇、丙酮或其他适当的溶剂内(加入时必须当心,因为会产生大量泡沫),可使温度降至 -78°C 。由于这种致冷混合物的冷却容量并不很大,为了使其贮有足够大的致冷量,最好向冷却剂中加入过量的干冰。制备时使用杜瓦瓶(图 1-1-18)能将冷却剂从外界环境中所吸收的热量减至最低限度。

干冰必须在铁研钵(不能用瓷研钵)中很好地粉碎。操作时应戴护目镜和手套。由于有爆炸的危险,必须在杜瓦瓶上包以石棉绳或类似的材料,也可以用金属丝网罩或木箱等加以防护。瓶的上缘是特别敏感的部位。

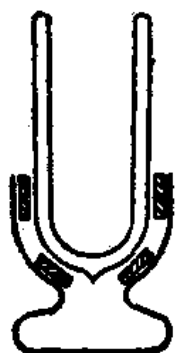


图 1-1-18 杜瓦瓶

如果这种致冷混合物的效果还不够强,则可使用液氮(可冷却到 -195.8°C)。在注入液氮之前,杜瓦瓶必须彻底干燥。因为液态空气有着火的危险,在放置时氧含量又会不断增加,故不能用液态空气来冷却有机物。

如欲将物质较长时间地在低温下保藏,则可利用冰箱。放入冰箱中的容器必须塞紧,否则水会渗入内藏物而冷凝;有时有机物放出的腐蚀性气体也会侵蚀冰箱,有机溶剂甚至可能引起爆炸。最后,容器上应有标签和说明,最好在标签上涂以石蜡,以免因沾及冰箱中的冷凝水而模糊甚至脱落。

第八节 加压操作

如果反应温度高于反应组分的沸点,或必须使用高浓度气体(譬如在氢化反应中,参见第三篇第四章),操作就必须在密闭的容器内加压进行。如果物质是少量的,而且压力也不很高,可以使用封闭管;但对于数量大的高压反应,则必须在金属耐压容器(高压釜)内进行。该容器中的压力可以连续测量,也可以同时向其中压入气体^[1]。

一、卡累斯管(Carius tube)

由耶那-杜罗博克斯玻璃(Jena-Durobax glas)制成的封闭管,平均能适应 $20\sim 30$ 个大气压力和高达 400°C 的温度。

为了使管的上部保持清洁而便于密封,反应混合物用长颈漏斗加入管中。管内应空出 $3/4$ 的容积以容纳气体。然后在氧吹管火焰上拉成厚壁的尖端,加以熔封(最好请玻璃工协助),再小心地让封闭部位慢慢冷却。将此管放于装有部分砂子的铁制夹套中,上端伸出约 $1\sim 2$ 厘米。将装着管子的铁夹套放入管式炉,使铁夹套的开口端稍微抬起,并正对着炉壁上的裂片接受器。炉温应能自动调节。其周围应包以防护棚,以免万一发生危险。反应结束后,让反应管冷透,与铁夹套一同从炉内取出。(开口端必须背着身体!)再用小的吹管火焰小心地烧熔上部的凸出端(戴好护目镜)。倘若管内还有过剩的压力,软化部位的玻璃便会爆破,气体从形成的小孔中冲出。截断反应管上部的操作最好请玻璃工协助。

封闭管中的反应只能在专用室内进行,并注意上述操作方法。决不能将封闭的卡累斯管从铁夹套中移出,也不应拿出管式炉室。所用溶剂的蒸汽压必须事先从有关的表格中查明,在估计压力时,必须考虑到每一种可能逸出的气体。

二、高 压 釜

在有机化学实验室中应用得相当普遍的一种高压釜如图 1-1-19 所示的振荡式高压釜:

[1] 常规装置不能用于加压操作。但如果反应的初始压力不大,而且反应结束时不再有压力存在的话,则有时可用玻璃的耐压容器进行。

容量为1升,最大压力负荷为表压350大气压,容许的最高温度为350°C,由不锈钢制成,备有自动的电阻梯度加热装置。釜身应与加热装置拆离。釜盖与凸缘上的螺栓螺母可以旋松。釜头与凸缘用螺栓连接,釜盖与釜身之间的锥形密封经证明特别适用。从图1-1-19中也可看出温度计管和压力表管。阀与压力表管相连,在特制的孔内还有另一只阀(图中未画出)。釜内物质能用搅拌器混合。装有磁力搅拌器的高压釜则更为简便,其外部的传动装置与内部的搅拌器之间能量的传送系通过强大的电磁铁达成。至于压盖密封搅拌器,由于需要仔细的维修,故不太适合于实验室内的操作。

在反应之前,必须首先决定预期的压力条件。假使与气体进行反应(譬如氢化反应),应该按气体定律计算理论压力降^[1](参见第三篇第四章中的催化氢化)。

向高压釜中加入反应物之后(假使与气体进行反应,至少应保留三分之一的气体空间),将锥形密封仔细擦净,小心地放上釜盖,旋紧(彼此相对的螺母要交替地逐渐拧紧),然后将高压釜放入加热装置。在正式压入反应气体之前,应首先将气体交替地压入和排出一、二次,将高压釜换气,然后再压入气体直至所需的压力,将釜振荡和加热。压缩气体通过钢质毛细管压入釜中,可以直接从钢瓶压入,也可以通过压缩机。

高压釜必须在专门的室内使用,并必须不断观察和检查,以保操作安全。在任何情况下都不应超过规定的操作压力和操作温度。实验结束待完全冷却后,先打开阀门,让釜内余气通过钢质毛细管进入大气,然后再打开釜身。热的高压釜决不能用水等介质冷却。加热必须适当调节,以防止任何过热。实验开始之前,还必须首先明确反应物对高压釜的材料是否有腐蚀作用。例如,普通的不锈钢对热的酸,诸如盐酸、甲酸和醋酸,以及对所有的氧化性物质都是不能耐受的^[2]。

三、高压钢瓶

一些最重要的气体都用钢瓶贮藏,能从市场上购得。这些钢瓶具有各自不同的颜色,瓶上写有气体的名称^[3]。某些类型及其特征示于表1-1-1中。

钢瓶必须防止受热。必须放在牢固的支架上用链条固定或平放。在放出气体时,一定要通过减压阀。

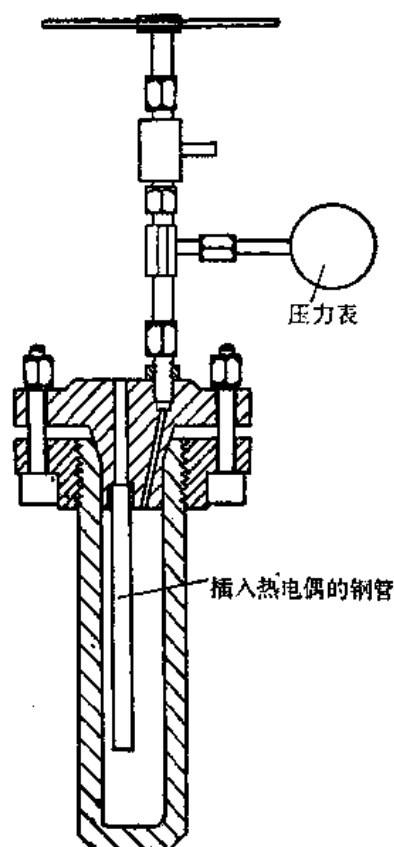


图1-1-19 高压釜

[1] 在英国文献中,压力数据的单位通常是磅/英寸²(lb/in²)。1磅/英寸²=0.07大气压。

[2] 更详细的有关资料参见: Ullmann's Encyclopädie Der Technischen Chemie, Urban U. Schwarzenberg, Berlin-Vienna, 1929, Vol. 4, pp. 180 et seq.

[3] 各国钢瓶的漆色标准不同,有时不同的气体钢瓶还具有不同的螺纹。

表 1-1-1 我国气体钢瓶的特征

所贮藏的气体	钢瓶颜色	瓶上字样	字样颜色	瓶上横条颜色
氧气	天蓝	氧	黑	
医用氧气	天蓝	医用	黑	
氢气	深绿	氢	红	红
氮气	黑	氮	黄	棕
灯泡氩气	黑	灯泡氩气	天蓝	天蓝
纯氩气	灰	纯氩	绿	
氩气	灰棕	氩	白	
压缩空气	黑	压缩空气	白	
石油气	灰	石油气体	红	
氟气	褐红	氟	白	
硫化氢	白	硫化氢	红	红
氯气	草绿	氯	白	白
光气	草绿	光气	红	红
氨气	黄	氨	黑	
丁烯	红	丁烯	黄	黑
二氧化硫	黑	二氧化硫	白	黄
二氧化碳	黑	二氧化碳	黄	
氧化氮	灰	氧化氮	黑	
氟氯烷	铝白	氟氯烷	黑	
环丙烷	橙黄	环丙烷	黑	
乙烯	紫	乙烯	红	
乙炔	白	乙炔	红	
其他可燃气体	红	(气体名称)	白	
其他非可燃气体	黑	(气体名称)	黄	

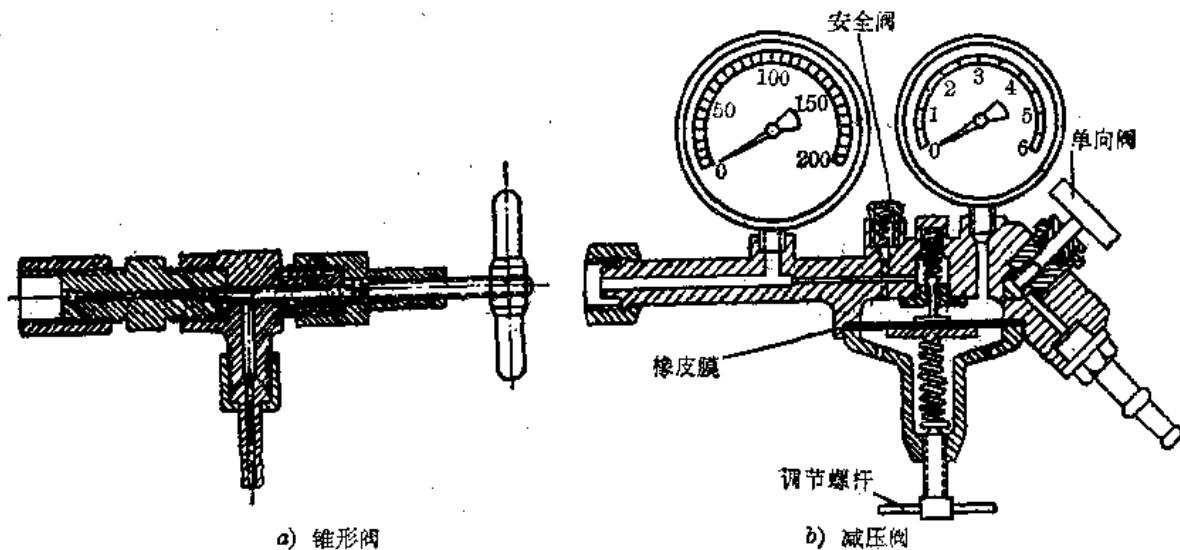


图 1-1-20

图 1-1-20(a) 所示是锥形阀的原理。该阀可用作各种气体(除乙炔外)的减压阀。图 1-1-20(b) 所示的减压阀用于调节恒定的气流。在出口阀(图 1-1-20b)右上角)关闭的情况下,旋转调节螺杆,升高阀锥,打开减压阀,低压表便显示出减低了的正压力。小心地打开出口阀,即可对气流加以调节。

氧气钢瓶上阀门的螺纹决不能涂以润滑脂,否则有可能导致爆炸。

第九节 减压操作

为了种种目的, 实验室内必须利用真空。其中最重要的是: 减压蒸馏和减压升华、减压干燥、过滤(吸滤)以及绝热。用以贮放混合致冷剂、干冰、液态空气等等的杜瓦瓶(图 1-1-18)是一种内部镀银的薄壁高真空($<10^{-5}$ 毫米汞柱)玻璃容器。由于这样高的真空的导热性很差, 这种容器在绝热性方面比其他各种装置都优越。杜瓦瓶的原理也被应用于蒸馏柱的夹套中(内部镀银的真空夹套)。

真空蒸馏(第二章第三节)、真空升华(第二章第四节)、真空干燥(本章第十节)以及吸滤(第二章第一节)将在本篇适当的章节中叙述。

一、真空的产生

为了实用上的便利, 将压力区分为以下的范围:

水泵真空(约 10~760 毫米汞柱);

油泵真空(约 0.001~1 毫米汞柱);

汞扩散泵真空($<10^{-8}$ 毫米汞柱)。

在实验室中, 喷水泵和旋转滑动阀油泵^[1]是最常用的减压装置。

喷水泵(图 1-1-21)的耗水量较多(每排出 0.6 升气体大约消耗 1 升水)。所能达到的真空度以水的蒸气压为极限。当水的压力足够时, 随水温的不同, 能够获得 8~15 毫米汞柱压力的真空。在 5~30°C 的范围内, 水蒸气压的毫米汞柱数与摄氏温度的度数大致相同, 误差不超过 2.5 毫米汞柱。这一规律可帮助记忆。



图 1-1-21 喷水泵

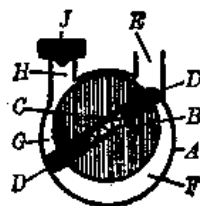


图 1-1-22 旋转滑动阀油泵示意图

旋转滑动阀油泵(图 1-1-22 为其示意图)的结构, 外面是圆柱形的金属壳体, 里面是一只旋转的偏心转子(示意图中是按顺时针方向旋转)。弹簧 O 以及泵油的密封作用使两片旋转的滑动阀 D 总是紧压在金属壳体的内壁上, 将泵室分成两个空间。由于转子和滑动阀的运动, 一定量的气体通过进气口 E 被吸入泵的吸气空间 F, 并随着滑动阀的旋转而不断地受到压缩(压缩空间 G), 终于达到比大气压为高的压力, 最后通过喷嘴 H 和出口阀 J 而被压入大气中。

[1] 这种泵又被称之为旋片式真空泵或盖德式泵。

容易冷凝的蒸气虽然在泵的真空一侧仍呈气态，却可能在受压的一边冷凝并溶于泵油中。这使泵油的蒸气压升高，而该蒸气压却决定着可能达到的最高真空度，也就是说，最后可能达到的真空度便因此而降低了。为了防止这种蒸气的冷凝，可让少量的外部空气通过细孔阀进入泵的吸气空间（即所谓气镇^[1]）。这就使可冷凝的蒸气的分压降低到与其露点相应的数值以下。因此新式的泵都装有气镇阀。但使用气镇对最终的真空度也有少许影响。使蒸气冷凝的危险减少的另一个办法，是使油泵并不相对于大气压力运转，而是将其排气阀与喷水泵形成的真空相连。

尽管气镇装置能在一定程度上将易冷凝的蒸气吸出，但在使用油泵之前，还应首先在喷水泵真空下将易挥发组分和溶解的气体彻底除去——如有必要，还可以用沸水浴加热。再则，于装置和油泵之间装接一只以甲醇-干冰冷却的冷阱[图 1-1-28b)]。这样可冷凝的蒸气便被预先冷凝在阱中。这些措施不但使最终的真空度有所提高，而且还能延长油泵的寿命。泵油于使用 100 小时后必须更换；如最终真空度较差，更换则需提前。绝对不容许腐蚀性气体和蒸气进入油泵内。

单级的旋转滑动阀泵的极限真空度可达约 0.1~0.05 毫米汞柱。但它可与类似的泵组合联用，办法是将后者的真空端与第一只泵的出口喷嘴相连接（两级油泵）。这样能达到约 0.001 毫米汞柱的最后真空度。

为了获得高真空（ $<10^{-8}$ 毫米汞柱），可以用扩散泵。这是一种次级泵，它以性能良好的机械泵作为前级。其原理是：将液体（蒸馏过的汞或硅油）加热，使其沸腾，液体的蒸气从喷嘴中高速喷出，将已经处于相当真空（此真空由机械泵造成，并已达到了这前级机械泵的作用极限）下的空气向前驱赶。此后，液体蒸气被冷凝回流，空气则被驱赶和压缩，从而达到前级机械泵的作用范围以内，被前级泵抽走。

按照所用液体的不同，扩散泵大致可分为汞扩散泵和油扩散泵两种。汞的主要缺点在于其毒性，但汞扩散泵的性能较佳。油扩散泵使用硅油，

极限真空度约为 10^{-7} 毫米汞柱，其缺点是硅油不如汞稳定。倘若前级泵不能将系统压力降至 1 毫米汞柱以下，则因空气太多，硅油在加热下很容易分解。但由于油的分子比汞大得多（约大 15 倍），所以它能携走的气体比较多，抽气速率较大。

油扩散泵和汞扩散泵不能互换使用。就是说，油扩散泵不能用汞，反之亦然。因为油分子大，汞泵的喷口对油来说就嫌小了，蒸气挤不出去。而汞蒸气如从油扩散泵的喷口中喷出时，由于相对说来孔又太大，达不到使它急速冲出的目的。

扩散泵的结构较复杂，其使用是一种专门技术。

如果所欲达到的低压并不与泵的极限真空度相当，可以使用恒压器。从图 1-1-23 可以理解简单恒压器的作用方式。

在所要求的压力到达之前的一瞬间关闭旋塞 A，从

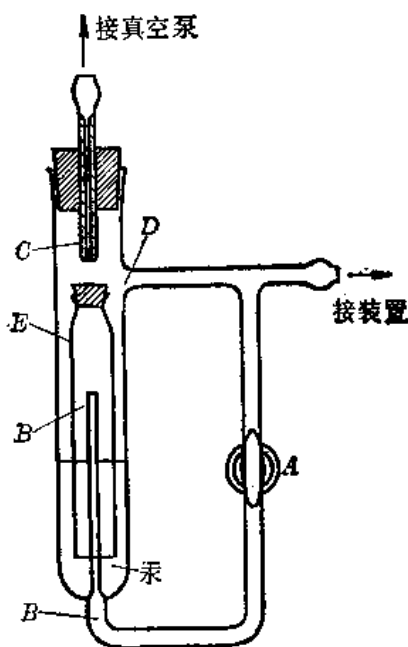


图 1-1-23 浮筒式恒压器

[1] 基于同样的理由，在操作中让油泵加热到 50~80°C 也是可取的。

而封闭了存在于空间 B 的容积, 并将其当作“控制真空”使用。真空泵从空间 D (因此也就是从装置中) 抽走更多的空气时, 就使浮筒 E 向上移动而关闭毛细管 C , 系统的真空度便不再上升。当装置的真空度低于给定值时, 浮筒即下降, 毛细管端又重新开放。

10~760 毫米汞柱的压力能以比较简单的方式调节, 这就是使少量空气通过旋塞流入沃尔弗瓶(Woulfbottle)。此法适用于很多目的。如果在旋塞的塞子的孔上再作一个凹口(图 1-1-24), 进入的空气将能调节得更好。若将一根细丝插入管中, 留出一个让空气进入的小孔, 再装一只可调节的管夹, 还可以进一步对进入的气流加以细调。



图 1-1-24 有凹口的旋塞

二、真空的测量

班那特(Bennert)短型真空计(图 1-1-25)用于测量 1~200 毫米汞柱的压力。虽然其精确度可达 ± 0.5 毫米汞柱, 但如在使用中有空气泡或蒸气渗入真空计的密封端时, 常造成更大的误差。所以应该规定: 只在读数时才允许打开真空计的旋塞。可用简单的方法检验其是否已为空气或挥发性物质所污染, 这就是用油泵将其抽至 0.2 毫米汞柱以下, 此时真空计两臂中的汞面应处于同一水平, 倘若呈现“负压”, 即表示有杂质存在。

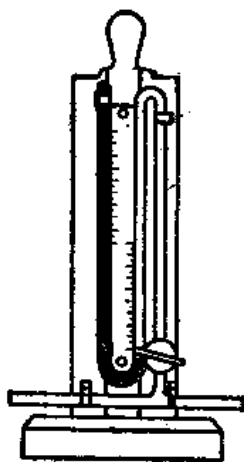


图 1-1-25 班那特短型真空计

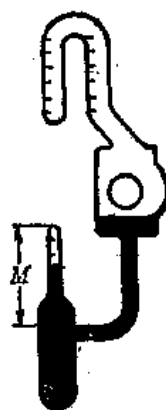


图 1-1-26 盖德式真空计

压缩真空表用于测量 $1 \sim 10^{-3}$ 毫米汞柱范围的压力。其中最著名的是麦克里奥德(MeLeod)真空表。兹基于盖德(Gaede)式短型真空表来说明其原理, 盖德式真空表(图 1-1-26)适用范围很广。

当处于水平位置时, 测量室 M 中的压力与装置的压力相同。而当真空表旋转 90° , 变为图示位置时, 经过准确称量的汞便将小室 M 中的气体压缩到较小的体积。该体积在标尺上的读数(预先校正为压力单位)即相当于装置的原始压力。当盖德式真空表处于测试位置时, 决不能释放装置中的真空。只当没有在室温下可以冷凝的蒸气存在时, 压缩式真空表才表示装置中的真正压力。

所用的汞须不时地加以净化。处理汞时必须严格遵守有关的操作规程(参见试剂附录)。

三、真空下的操作

良好的真空装置应该装配得使系统内的压力梯度很低,并使真空泵的能量能够获得充分的利用。要作到这一点,应该在装置中尽可能地避免使用直径小的部件,如长的真空管

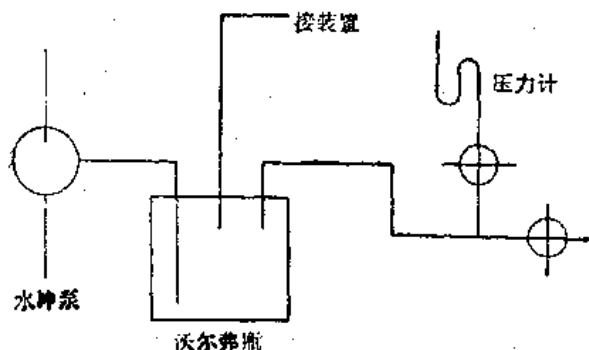


图 1-1-27 真空系统示意图

路、细孔旋塞、狭窄的接头、以及填充得很紧密的柱等等。再则,由于平底烧瓶在真空下可能内向爆炸,故必须注意:在真空蒸馏和真空升华中只能用圆底烧瓶。

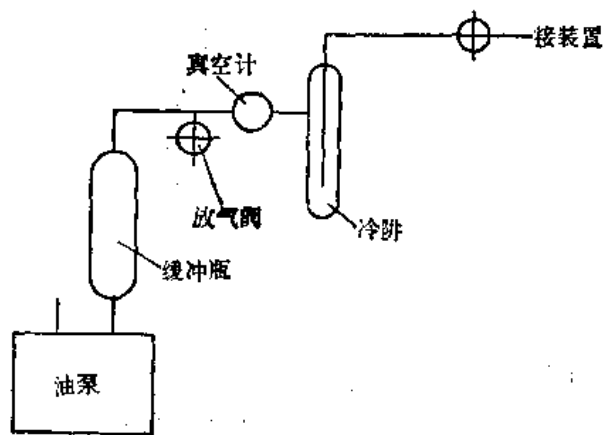
为了防止水被反吸而进入真空计或装置中(譬如在水压突然降低的情况下),在将喷水泵与装置相连时必须通过安全瓶(沃尔弗瓶)。这种安全瓶也可以用单向阀代替,二者同时使用则更为妥当。这类单向阀可从市场购得,也可请玻璃工吹制。

真空计与沃尔弗瓶的连接(图 1-1-27)所示,在任何情况下,都必须首先通过沃尔弗瓶或真空计管道上的旋塞使空气充满装置,然后才能关闭喷水泵。

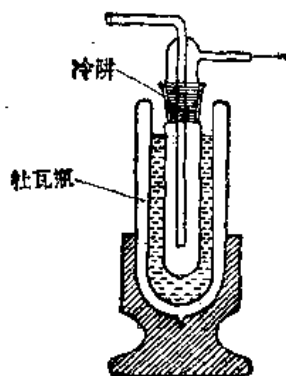
图 1-1-28 是获得良好真空的简单系统的示意图,在必须将烧瓶强烈加热的情况下(譬如真空蒸馏中的蒸馏瓶),也只当在烧瓶冷却之后,才能让空气进入真空装置。

如果空气突然进入热的装置,有可能使空气与装置中所产生的蒸气的混合物发生爆炸。

必须再一次强调:在所有的减压操作中(蒸馏、升华、使用真空干燥器的干燥、吸滤)以及使用杜瓦瓶和真空柱时,都必须戴好护目镜。



a) 获得精密真空的装置



b) 冷阱

图 1-1-28

第十节 干 燥

作为一种有效的干燥剂,不仅要具有良好的干燥强度,而且还应具有大的干燥容量。

干燥剂所能达到的最大干燥强度取决于它的水蒸气压(表 1-1-2)。人们所熟知的那些干燥剂,一旦由于吸水量的增加而生成水合物之后,干燥能力就比较低了(参见表中的过氯

表 1-1-2 常用干燥剂于 20°C 时的水蒸气压

干 燥 剂	水蒸气压(毫米汞柱)	干 燥 剂	水蒸气压(毫米汞柱)
P_2O_5	0.00002	H_2SO_4 (浓)	0.005
$Mg(ClO_4)_2$ (Anhydron)	0.0005	硅胶	0.006
$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (高氯酸镁)	0.002	$NaOH$ (经过熔融)	0.15
KOH (经过熔融)	0.002	CaO	0.2
Al_2O_3 (未经熔融)	0.003	$CaCl_2$	0.2
$CaSO_4$ (Drierite, 硬石膏)	0.004	$CuSO_4$	1.3

酸镁)。在保持足够干燥强度的前提下,干燥剂所能吸收的水量越大,其干燥容量即越大。诸如五氧化二磷、硫酸、氯化钙、硫酸镁以及硫酸钠等等物质在某种程度上能同时符合这两种要求,故成为常用的干燥剂。实际上硫酸钙的干燥强度很高,但其干燥容量却小。

一、气体的干燥

气体的干燥是用固体干燥剂在干燥塔中进行的(图 1-1-29)。为了防止干燥剂在干燥过程中结块,那些不能保持其固有形态的干燥剂(如五氧化二磷)应与载体(如石棉绒、玻璃纤维、浮石)混合使用。

化学惰性的气体通常在洗气瓶中用浓硫酸干燥。在洗气瓶之前必须装置安全瓶,还必须使用洗瓶安全管(图 1-1-9、图 1-1-12)。多孔板式洗气瓶(图 1-1-10)要比简单的洗气瓶优越。

低沸点的气体可通过冷阱将其中的水或其他可凝性杂质冷冻而除去,从而获得干燥(见图 1-1-28b)。这样的干燥效果很好(表 1-1-8)。固体二氧化碳/甲醇或者液态空气都可用作冷冻剂,见第 13 页。

为了防止大气中的湿气侵入,凡开口装置都应加接干燥管,管中装氯化钙、钠石灰或其他适当的干燥剂(图 1-1-4)。

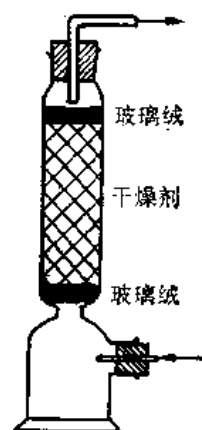


图 1-1-29 气体干燥塔

表 1-1-3 气体在不同温度下的水蒸气含量

温 度 (°C)	水蒸气分压(毫米汞柱)	温 度 (°C)	水蒸气分压(毫米汞柱)
+20	17.5	-70	0.002
0	4.6	-100	0.00001
-20	0.77		

二、液体的干燥

液体是通过将其与粉碎的干燥剂放在一起,并不时地激烈振荡而干燥的。对于含有大量水的液体,干燥最好分步进行。这就是每隔一定时间倾出液体,用新干燥剂调换已失效的干燥剂,直到再也没有显著数量的水被吸收为止(即氯化钙保持粒状,硫酸铜无色,五氧化二磷不再结块)。如果更细致一些,初步的干燥可选用吸水容量大而强度低的廉价干燥剂,然后再使用高强度的干燥剂。适用于第一步的干燥剂有饱和氯化钠水溶液、无水硫酸钠(它形成十水合物,吸水量达其本身重量的 127%)。无水硫酸钙可用于第二步干燥(它只能吸收相当于其重量 6% 的水分,形成 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, 但强度很大)。

液体被干燥的彻底程度乃取决于干燥剂的水合物在平衡时的水蒸气压;而干燥的速度,除取决于干燥剂的性质以外还与被干燥的液体有关。譬如乙醚溶液被干燥的速度就比苯或乙酸乙酯溶液为快。

就每一类被干燥物选择干燥剂时,可参考表 1-1-4。关于常用溶剂的干燥和提纯见试剂附录。

当干燥未知物质的溶液时,一定要使用化学惰性的干燥剂,譬如硫酸镁或硫酸钠。金属钠^[1]以丝状应用,可用压钠机(图 1-1-30)将钠直接压入待干燥的液体内。在放入压钠机之前,应将钠块上受到氧化的外壳除去(一定要戴护目镜)。压钠机使用之后,必须先用乙醇,然后再用水将其彻底洗净。

利用共沸蒸馏的干燥方法见第二章第三节。

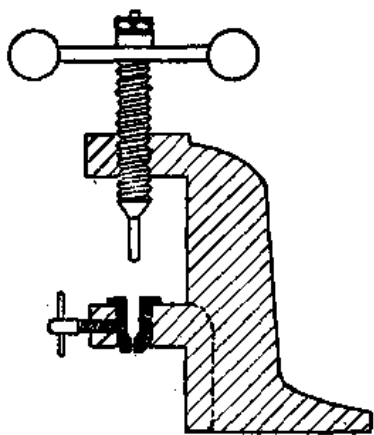


图 1-1-30 压钠机

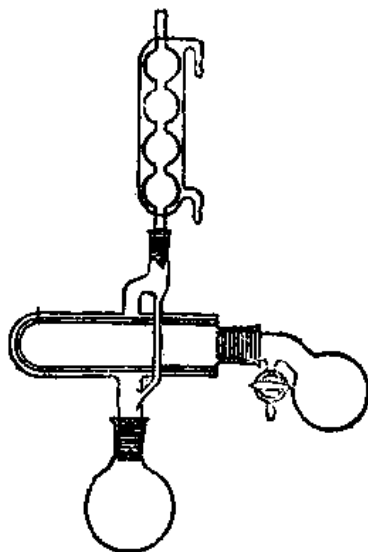


图 1-1-31 干燥枪

三、固体的干燥

为了进行物理鉴定或作定量分析,必须从固体中除尽水分和有机溶剂。

为了从非吸湿性的物质中除去易挥发组分,可将该物质铺在陶瓷板或滤纸上晾干;热稳定的物质可置于烘箱中或红外灯下烘干。在干燥器或干燥枪(图 1-1-31)中升温进行的干燥最为和缓而又彻底。干燥枪是通过沸腾液体的蒸气来加热的。选择沸点不同的液体即可改变加热的温度。为使干燥进行得更快,通常都将干燥器和干燥枪抽成真空。应予以注意的是:如以喷水泵作真空源,系统一旦达到最大真空度时即应将阀门关闭,等待片刻再重新开启,否则由于水泵真空度的波动,水蒸气会反向扩散进入干燥系统,既浪费干燥剂,也降低干燥效果。

真空干燥器可能内向爆炸,为预防这一意外,在抽成真空之前应首先将其包好(譬如用毛巾)。在任何情况下,在水泵和硫酸干燥器之间都必须接沃尔弗瓶(见本章第九节)。

为了防止被干燥物在开启干燥器的真空时被吹散,可以将干燥器的空气进口旋塞的下端(处于干燥器内部的一端)拉成毛细管并向上弯曲,也可以在空气进口管的上端压一小片

[1] 金属钠当然不能用于能与它发生反应的物质,不能用于氯代烃(参见表 1-1-4)。乙醚或其他液体中如果含有显著数量的水分,就应尽可能地首先用普通干燥剂处理,然后才能加入金属钠。

硬纸板。

五氧化二磷和硫酸都可用作干燥剂，它们不仅能吸水，而且也能吸收醇和酮（这些正是常用的溶剂）。少量的烃（己烷、苯、石油醚）可在装有石蜡片的干燥枪中被除去。硅胶也能吸收残余的溶剂，所以很宜用作干燥器的填充剂。

当在干燥器中用硫酸作干燥剂时，干燥器的下部应放填充材料〔玻璃圈、雷氏环（Raschig ring）、玻璃纤维等等〕，以防止酸的飞溅。干燥器中常放置一只盛氢氧化钾的小碟以吸收酸性气体。有时还在硫酸中加1%重量的硫酸钡，以此可看出硫酸中水分增加的情况：当其浓度降至93%时，即析出 $\text{BaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的针状晶体；浓度进一步降至84%时，结晶变得细碎松散，即失去干燥能力。

高真空和高温下的干燥不宜使用硫酸。

四、常用的干燥剂

表 1-1-4 列出常用干燥剂的详情见表 1-1-2。

表 1-1-4 最常用干燥剂的适用范围

干燥剂	适用(举例)	不适用(举例)	注意事项	干燥剂	适用(举例)	不适用(举例)	注意事项
P_2O_5	中性及酸性气体、乙炔、二硫化碳、烃、卤代烃、酸的溶液(用于干燥器和干燥枪中)。	碱性物质、醇、乙醚、 HCl 、 HF 。	吸湿性很强；用以干燥气体时需与载体相混合(见第页)。	CaCl_2 ①	烃、烯烃、丙酮、醚、中性气体、 HCl (用于干燥器中)。	醇、氨、胺	价廉、含有碱性杂质。
				$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	包括氨在内的气体(用于干燥器中)。	易氧化的有机液体。	很适合于分析用。
H_2SO_4	中性及酸性气体(用于干燥器和洗气瓶中)。	不饱和化合物、醇、酮、碱性物质、 H_2S 、 HI 。	不适用于高温下的真空干燥。	Na_2SO_4 ② CaSO_4 ③ MgSO_4	酯、敏感物质的溶液。		
				硅胶	用于干燥器中。	HF	吸收残余溶剂。
钠碱石灰、 CaO 、 BaO	中性及碱性气体、胺、醇、乙醚。	醛、酮、酸性物质。	特别适用于干燥气体。	分子筛(硅酸钠铝和硅酸钙铝)	流动的气体(温度可高达 100°C)、有机溶剂(用于干燥器中)。	不饱和烃。	
NaOH 、 KOH	氨、胺、醚、烃(用于干燥器中)。	醛、酮、酸性物质。	吸湿性强。				
K_2CO_3	丙酮、胺。	酸性物质。	有吸湿性。				
金属钠	醚、烃、叔胺。	氯代烃(注意！有爆炸危险)、醇及其他能与钠反应的物质。					

① 能与醇、酚、胺、氨基酸、酰胺、酮以及某些醛和酯结合，除非在干燥的同时也想除去这些化合物，否则不能用于含有这些化合物的溶液。氯化钙中还可能存在少许氢氧化钙，它又能与酸反应。其六水化合物在 30°C 以上即不稳定而放出结晶水。

② 适用范围广，其十水化合物于 32°C 以上即不稳定。

③ 适用范围很广，其半水化合物至少可稳定至 100°C 。

要检查液体中是否有水,可加入少许无水氯化钴或无水溴化钴。如有水分,则无水钴盐所固有的蓝色将变为呈粉红色的水合物。

五、冷冻干燥

对于热敏感物质的水溶液,当以常规蒸馏甚至减压蒸馏脱水,因分解而遭受损失时,需

采用所谓低压冻干法。例如从酶、多糖、多肽等水溶液中除去水。原则上,是用固体二氧化碳冷冻剂将水溶液予以冻结,再使冰升华而留下干燥的物质。

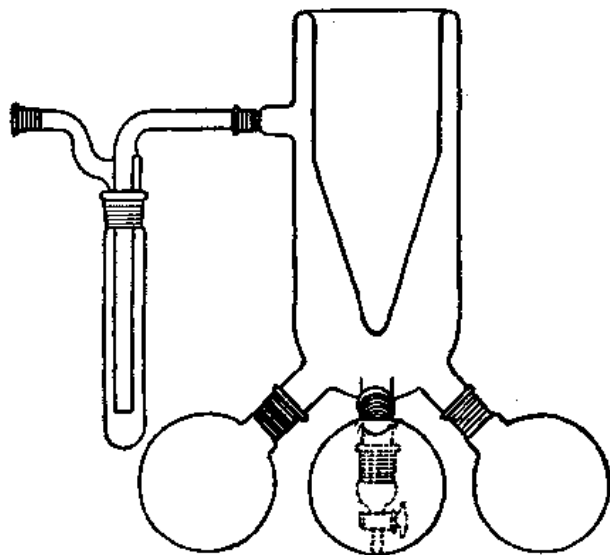


图 1-1-32 冷冻干燥器

快克飞特(Quickfit)^[1]通用冻干器如图 1-1-32 所示,它配有 4 个 1 升圆底烧瓶,可处理 1 升水溶液。每个烧瓶内装 250 毫升溶液,于干冰-丙酮浴中转动,使烧瓶里形成一层均匀的冻结物。把烧瓶立即和装有干冰-丙酮混合物的致冷器相连接。致冷器经过辅助阱和真空油泵接通,应尽可能的把辅助阱浸在装有液体氮的杜瓦瓶里,安装这样的冷却阱是为了最大限度地保护真空泵。然后开始抽真空,冻结物

中的冰发生升华。全过程约需数小时(最好是过夜)。由于干燥好的物质常常是松散的轻质粉末,易于飞散,所以向烧瓶内充入空气时必须非常慢。取下盛有干燥产品的烧瓶,冻干器中的冰熔化后经过活塞排出。

对该装置作某些改变即制得其他式样的冻干器,它们适合于更少量溶液的冷冻干燥,此时可用带磨口接头的试管或 50 毫升以下的圆底烧瓶。

[1] Quickfit 为英国的商标名称。

第二章 分离方法

第一节 过滤法和离心法

欲将固体颗粒从液体中分离,最简单的方法是将液体倾出(倾析法)。但这样的分离是不彻底的,当要求获得纯净状态的固体时必须用过滤法或离心法。

最简单的过滤是用铺有软滤纸(折成槽纹形的滤纸)的三角漏斗进行的。不同级别的滤纸适用于不同性质的沉淀。粗孔滤纸过滤最快,但不适用于分散得很细的沉淀(混浊的悬浮液)。当用某种滤纸过滤某沉淀时,如果只是开始的滤液呈现混浊,则只要将滤液回入同一漏斗中重滤一次即可。但如所有的滤液都是混浊的,则需将所谓助滤剂(纸浆、石棉、硅藻土、活性炭)与待滤液预先搅拌混合,然后再行过滤。助滤剂也使那些会堵塞滤纸孔的沉淀变得较易分离。此外,也可以首先将助滤剂铺于漏斗中,然后再倾入待滤液。当然,在我们需要滤液,而沉淀可以弃去的情况下,才能使用助滤剂。

当要求回收晶状沉淀或要求过滤迅速时,普通的过滤就不再适用了。此时可用抽滤法。对于数量较大的物质,可使用与吸滤瓶或威特瓶(Wittjar)相配合的布氏漏斗(见图 1-2-1),两者再通过沃尔弗瓶与真空泵相连。

抽滤漏斗的大小应与待滤物质的数量相适应:晶体必须能全部覆盖滤纸的表面,但晶体层亦不宜太厚,否则将影响抽干和洗涤。

抽滤前,先将大小适宜的,软的圆形滤纸放在漏斗的滤板上,以溶剂润湿,压紧或抽吸一下使之与滤板紧贴。然后将待滤混合物倾入漏斗。抽吸的力量应加以控制,使过滤速度适中。用平底的玻璃塞将沉淀向下挤压,直到再也没有母液流出时为止。必须注意,滤瓶中不能有裂缝,因为裂缝的存在将使母液的滤除不够均匀和彻底,并由于此后溶剂的蒸发而使晶体含有较多的杂质。为了进一步除去粘附于晶体上的母液,可用小份的同种溶剂甚至另一种适当的溶剂洗涤潮湿的晶体。所用溶剂应很少溶解晶体。洗液需在过滤之前就予以准备,如有必要,可加以预冷,以减少产品的溶解损失。洗涤时,先用溶剂将沉淀彻底浸透,然后再用真空抽滤。洗涤完成后,即将固体加以干燥。干燥也可用抽吸法进行。为了缩短干燥时间,常用对固体溶解度低的低沸点溶剂置换高沸点溶剂(譬如用石油醚置换高碳烃、用乙醇置换高级醇、用乙醚置换冰醋酸等等)。



图 1-2-2 玻璃吸滤漏斗

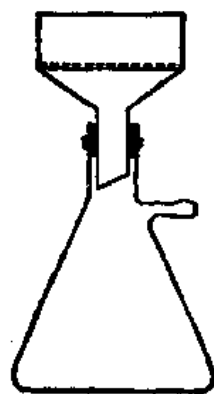


图 1-2-1 配有布氏漏斗的吸滤瓶

如果待滤混合物中存在碱、酸、酸酐、氧化剂等等对普通滤纸有腐蚀性的物质,吸滤则可用适当孔径的烧结玻璃板漏斗(砂芯漏斗)(图 1-2-2)进行。这种漏斗也能在普通情况下代替铺滤纸的滤器。但由于它的价格较贵,而且在很多情况下难以清洗,故其使用的普遍性受到限制。此外,还需注意强碱、氢氟酸、热的磷酸对这种漏斗都有很强的腐蚀作用。

国产的烧结玻璃漏斗,以上海玻璃厂的产品为例,型号及性能如表

表 1-2-1 国产烧结玻璃漏斗的规格

型 号	滤板平均孔径	一 般 用 途
1 号	80~120 微米	滤除大粒沉淀, 收集或分布大分子气体。
2 号	40~80 微米	滤除较大颗粒的沉淀, 收集或分布较大分子的气体。
3 号	15~40 微米	滤除化学处理中的一般结晶和杂质, 过滤水银, 收集或分布一般气体。
4 号	5~15 微米	滤除细粒沉淀; 收集或分布小分子气体。
5 号	2~15 微米	滤除极细的颗粒, 滤除较大的细菌。
6 号	<2 微米	滤除细菌。

1-2-1 所示。

如果待滤的物质质量较少, 则可使用与吸管相连的候许漏斗(Hirsch funnel)(图 1-2-3), 图 1-2-4 所示的玻璃钉漏斗尤其适用于很少量的物质。玻璃钉系用细玻璃棒制成, 只要将其一端在火焰上烧软压扁就行。抽滤时, 钉上的滤纸必须形成完善的密封, 而且滤纸的边缘不能显著地向上弯曲。为了避免因转移而引起损失, 可将小试管放在吸管中收集滤液。

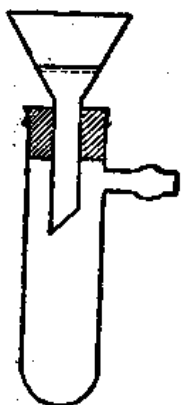


图 1-2-3 侯许(Hirsch)漏斗



图 1-2-4 玻璃钉漏斗

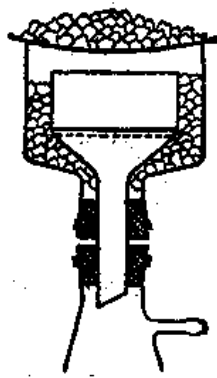


图 1-2-5 低温过滤

如果晶体的熔点很低, 或在室温下溶解度过大, 则要求进行低温过滤。当沉淀量少时, 只要将漏斗和待滤液在冰箱中预冷即可。在其他情况下, 最简单的方法是将漏斗与截底的滤瓶相组合(图 1-2-5), 截底的边缘应磨平或熔平。在瓶中装冰或混合致冷剂(见第一章第七节)。

如须趁热过滤——重结晶通常可用[图 1-2-6 a)]所示的热水漏斗。但在过滤易燃液体之前, 应将明火熄灭。热过滤也可以用由蒸气加热旋管围绕的漏斗进行[图 1-2-6 b)], 能用蒸气加热的布氏漏斗[图 1-2-6 c)], 电热的烧结玻璃板漏斗当然更好。漏斗颈必须尽可能地粗而短, 否则易被结晶堵塞。当使用通常的三角漏斗进行热过滤时, 可将漏斗的颈部整个截去, 以减少堵塞的危险。

热抽滤常常是很困难的, 因为在真空中溶剂蒸发太多, 对于浓溶液, 还容易使滤纸或滤板上的小孔堵塞, 必要时只能用轻度的真空, 并适当地增加一些溶剂, 以补偿真空蒸发的损失。

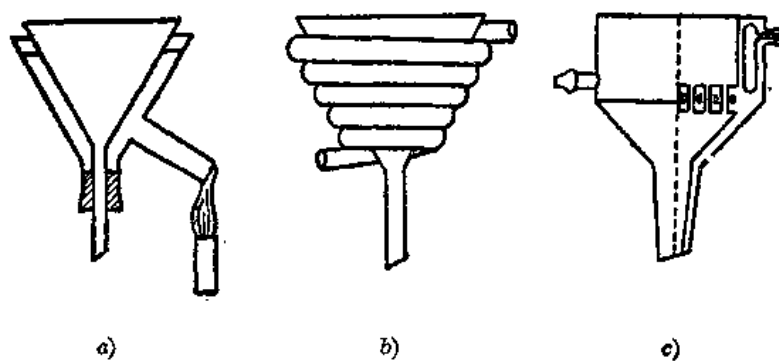


图1-2-6 保温漏斗

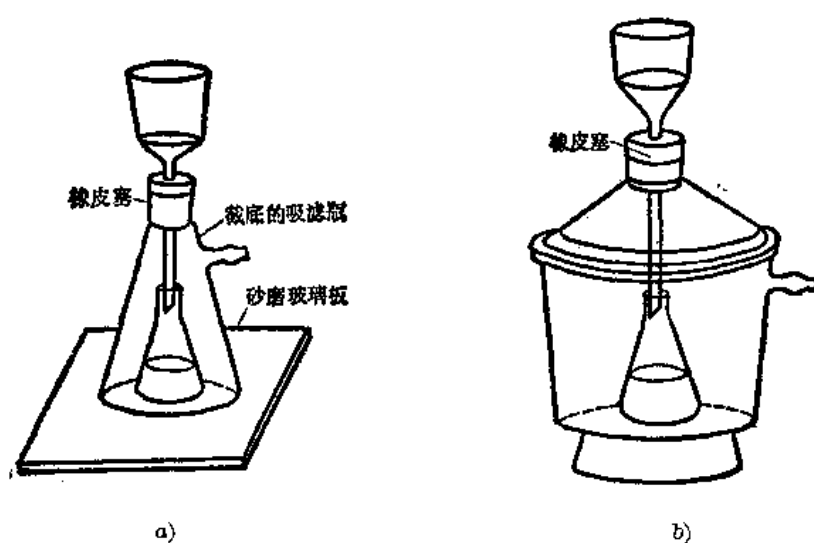
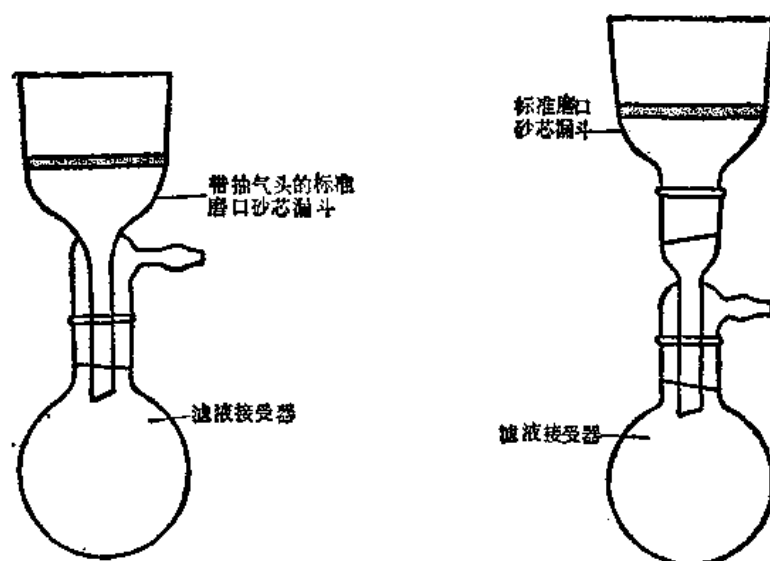


图1-2-7 避免转移滤液的方法——截底滤瓶及干燥器形的装置



a) 利用带抽气头的标准磨口砂芯漏斗

b) 通过应接器利用现有的磨口砂芯漏斗

图1-2-8 避免转移滤液的方法

为避免将滤液从抽滤瓶转入另一容器所引起的麻烦和损失,已有的方法是使用截底并砂磨的滤瓶和磨砂玻璃板,或形似干燥器的装置(图 1-2-7)。这两种方法的共同缺点,是滤液接受器不便放进和取出,接受器的大小也受限制。(太大,放不进;太小,在截底的瓶内放不稳。)再则,磨砂处的密接一般总不免使用油脂,既麻烦,也容易沾污接受器壁。这里向大家推荐图 1-2-8a) 所示的漏斗。这种滤器显然完全没有上述弊病,只要将接受器夹在铁架上,无论是 2 升的大烧瓶,或是仅 25 毫升的小圆底瓶,均可方便地进行过滤操作。为了充分利用现有的磨口砂芯漏斗来达到同样的效果,只要配有适当的接头就可以了[图 1-2-8b)]。

在实验室中,离心法比过滤法优越。当分离少量物质,要求尽可能减少损失,或待过滤的物质容易堵塞漏斗孔时,离心法的优点更为明显。实验室中常用的离心机是沉降式离心机,转速为 2000~3000 转/分。容量大于 4×150 毫升的离心机一般不易获得。将悬浮液转移入离心试管(不能用普通试管),调节管中液体的量,使装有液体的各支离心管重量相同。离心沉降后,当沉淀足够坚实地粘附于管底时,即将上层清液倾出。向管中加入少许洗液,与沉淀搅拌成浆状,再次离心。对于小型的离心机,重量的平衡并不要求十分精确。在这种情况下,离心沉降后可用一条滤纸将整个上层溶剂吸去(图 1-2-9)。为了除去残余的溶剂,可以慢慢地、小心地将离心管抽成真空,如图 1-2-10 所示。如有必要,可用热浴加热。



图 1-2-9 少量固体的离心分离

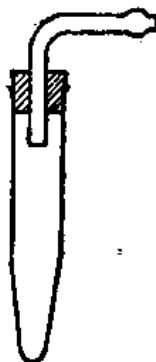


图 1-2-10 少量固体的干燥

第二节 结 晶

纯化固体的最重要的方法是重结晶。将粗品与适当的溶剂配成热的饱和溶液,趁热过滤以除去不溶的组分之后,让其冷却,此时物质——通常是以纯净的状态——重新结晶析出。

一、溶剂的选择

有待重结晶的物质在冷溶剂中应微溶,在加热时则应大量溶解,而杂质应该有尽可能大的溶解度^[1]。如果究竟该用何种溶剂以及该用的数量都不了解,则首先在试管中少量地进行预试验。溶剂的选择首先是按照老的经验法则决定——它对结构较简单的化合物有效——如某种溶剂与某种物质在化学上密切相关,则该物质在此溶剂中即易于溶解。下表可供选择溶剂时参考。

[1] 如果杂质在一种溶剂中仅只是微溶,从而首先结晶析出,或者基本上不进入溶液,该溶剂有时也能成功地用于重结晶。但在这种情况下,一般要经过好几次重复结晶,才能得到足够纯的产品,不但操作比较麻烦,重结晶的损失也必然较大。

物质的类别	疏水性	溶解度大的溶剂
烃		烃、醚、卤代烃
卤代烃		
醚		酯
胺		
酯		
硝基化合物		醇、二氧环己烷、冰醋酸
腈		
酮		
醛		
酚		醇、水
酰胺		
醇		
羧酸		
磺酸		
盐	亲水性	水

显然,溶剂不应使物质起化学变化。

复合溶剂(溶剂对),如水-乙醇、水-二氧环己烷、氯仿-石油醚等也能令人满意。最佳复合溶剂的选择必须通过预试验来确定。

二、重结晶的程序

首先遵照安全操作规程(见第一章第七节)将物质与溶剂一起加热,此时所用溶剂的量还不足以将物质全部溶解。因为在通常情况下,溶解度曲线在接近溶剂的沸点时陡峭地升高,故在重结晶中总应将溶剂加热到沸点,小心地通过冷凝管补加溶剂,直到在沸腾时固体物质全部溶解为止。如果所用的溶剂易于着火,则在操作过程中必须将附近的火焰全部熄灭。溶液如被冷到其沸点以下(譬如由于补加新的溶剂而冷却),防爆沸石即不再有效(见第一章第七节)。倘若在预试验中已发现不溶解的杂质系以残渣存留,则不应企图获得澄清的溶液而加入过多的溶剂。

为了定量地评价重结晶操作,以及为了便于重复,固体和溶剂都应予以称量。

使用混合溶剂时,最好将物质溶于少量溶解度较高的溶剂中,然后趁热慢慢地分小份加入溶解度较低的那种溶剂,直到在它触及溶液的部位有沉淀生成,但旋即又溶解为止。如果溶液的总体积太小,则可多加一些溶解度大的溶剂,然后重复上述操作。然而缺乏经验的操作人员常有使用过多溶剂的偏向。有时也可用相反的程序,将物质悬浮于溶解度低的溶剂中,慢慢加入溶解度高的溶剂直至溶解,此后再滴入少许前一种溶剂或加以冷却。

如有必要,可在物质溶解之后加入粉末状活性炭或骨炭进行脱色(用量约相当于粗品重量的 $1/50 \sim 1/20$, 见本章第六节),或加入滤纸浆、硅藻土等使溶液澄清。

在加入脱色剂之前应先将溶液稍为冷却,因为加入的脱色剂可能会自动引发原先受到抑制的沸腾,从而发生激烈的、爆炸性的沸腾(暴沸)。活性炭内含有大量空气,故能产生泡沫。

此后将混合物再煮沸片刻,趁热过滤(见第 27 页)。密闭盛有滤液的容器,使之冷却。为了增加沉淀的数量,可将容器置于冰箱中,也可以用冰或混合致冷剂冷却。

有机物质形成过饱和溶液的倾向很大。要避免这种现象,可加入同种物质或类质同晶物的晶种。用玻璃棒摩擦器壁也能形成晶核,此后晶体即沿此核心生长。

结晶的速度往往很慢,冷溶液的结晶常需数小时方能完全。在某些情况下,数星期甚至数月之后还会有晶体继续析出,所以绝对不应过早地将母液弃去。

三、熔融物质的重结晶

有机物质不仅会形成过饱和溶液,而且也极易形成过冷液体。特别是低熔点物质,甚至在其熔点以下也常以油状物的形态从其溶液中分离出来。这常是首先出现云浊或乳光,继之便形成可见的小滴。油状液常是杂质的优良溶剂,即使它最后还能固化,也仍然包含着杂质,故应予避免。为此,溶解时绝对不应加热到物质的熔点以上(至少应比熔点低10度),溶液应配得更稀,这样的溶液就必须冷到更低的温度才成为过饱和液。产物因过饱和而析出的温度越低,它成为晶体而非油状物的希望便越大。冷却也应很慢(放在预先加热过的水浴中冷却)。

加入晶体、激烈搅拌或摩擦器壁能促使开始出现的痕量油状物固化,也是有效的方法。

如果油状物的析出未能防止,可将这油冷冻固化后重新结晶。或加入少量适当的溶剂猛烈研磨,分出沉降的油,再冷冻固化,加入新鲜的(或另一种)溶剂重复研磨,直到获得固体为止。

由于特别容易形成油状物的低熔点物质在非极性溶剂中常有很高的溶解度,以这样的

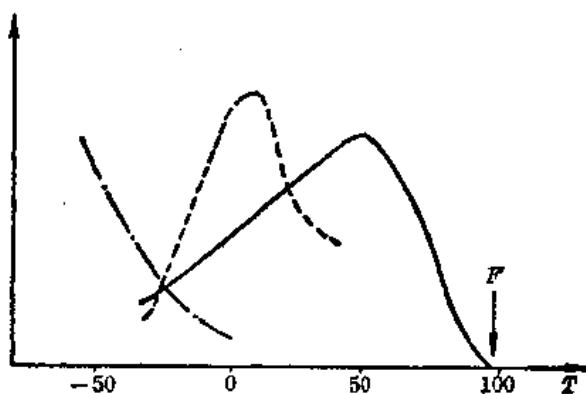


图 1-2-11 晶核的形成速度(虚线)、粘度(锁线)、结晶速度(实线)与温度之间的函数关系

溶剂重结晶时,可用的溶剂量相当少,这对于克服油状物的出现不利。所以在选择溶剂时,应优先考虑“溶剂对”。(但须注意,醇-水系统容易导致油状物。)

在很多情况下,很难使油状物结晶。晶核的形成和晶体的生长与温度之间的关系彼此不同。按照塔曼定则(Tammann's rule),大约在熔点以下100°C时晶核的形成最快;而结晶速度的最大值,则处于熔点以下20~50°C的范围内(图1-2-11)。

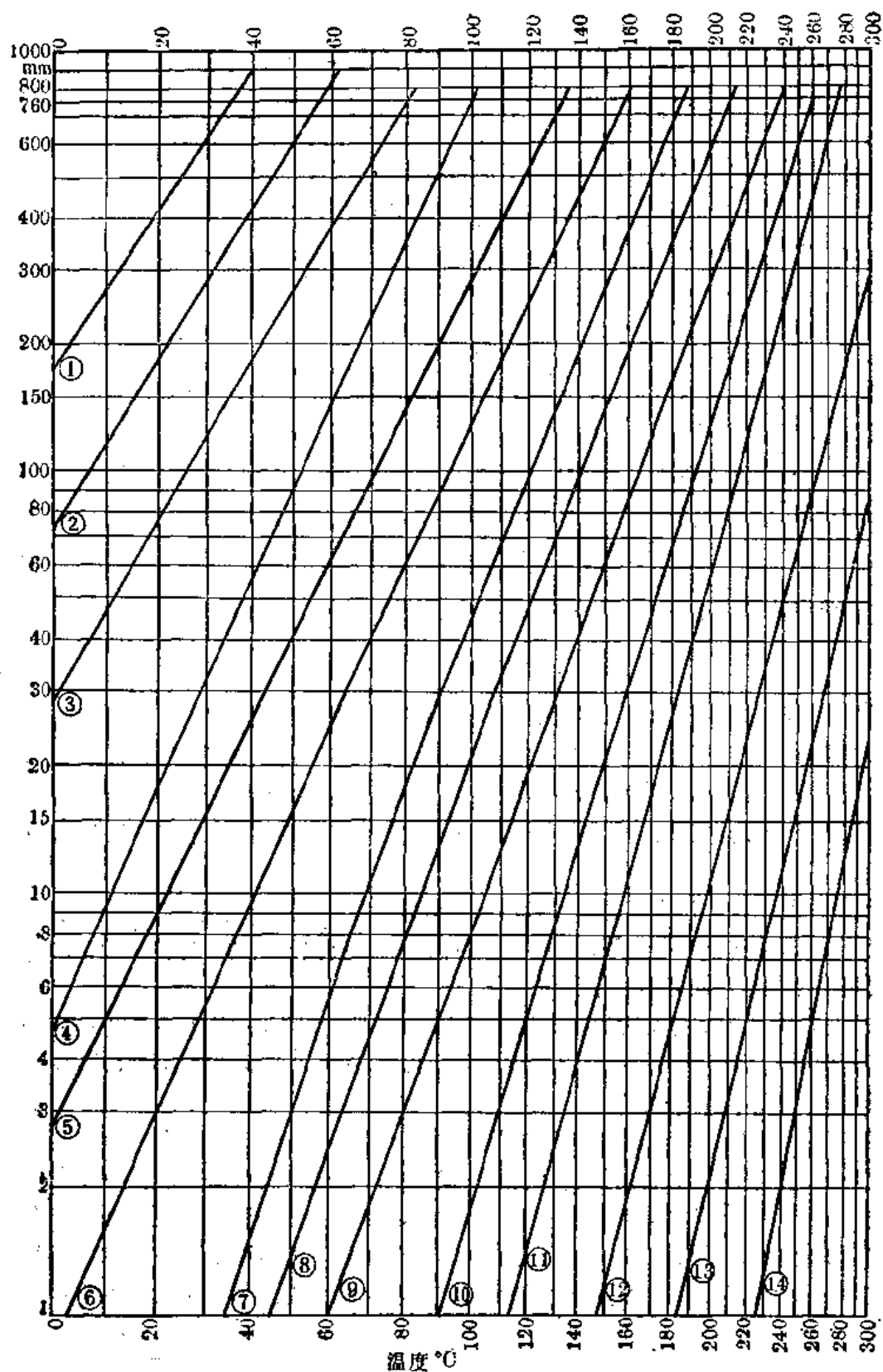
为了得到最适合的结晶温度,应首先将溶液保持在比物质熔点大约低100°C的温度下,经数小时后,再将温度升高50°C左右。

均相杂质的存在常妨碍晶核的形成和结晶。接头上的润滑脂溶解在溶液中对结晶特别有抑制作用,故在特别困难的纯化操作中,磨口接头上应少涂或干脆不涂润滑脂。

如无法获得晶体,则往往有必要以其他方式加以纯化(譬如分馏、升华、层析、分配)。倘若已知所含杂质的性质,用特定的试剂将油状物重复洗涤有时也能收效。譬如碳酸钠溶液能去除酸、酸能去除胺,亚硫酸氢盐能去除醛。

第三节 蒸馏和精馏

蒸馏是分离和纯化液态物质的最重要的方法。最简单的蒸馏是通过加热使液体沸腾,

图 1-2-12 沸点和压力的函数关系图^[1]

1-二乙醚；2-丙酮；3-苯；4-水；5-氯苯；6-溴苯；7-苯胺；8-硝基苯；9-喹啉；10-1,2-二羟基乙醇；
11-三乙二醇；12-邻苯二甲酸二丁酯；13-廿四烷；14-廿八烷

[1] 为了实用方便，用蒸气压 P 对温度 T 直接标绘，而不使用蒸气压的对数和温度的倒数，所以图中的标度不均匀。

产生的蒸气在冷凝管中冷凝下来即作为馏出物。由于在这一过程中只有一相,也就是蒸气在移动,故也称之为直接蒸馏。如果使部分冷凝的蒸气与上升的蒸气进行对流(即所谓回流),并连续地返回到沸腾的烧瓶中,我们便称之为逆流蒸馏或精馏。精馏系在分馏柱中进行。

一、沸点与压力之间的关系

液体的蒸气压随温度的升高而显著增加。当蒸气压等于外压时,液体即发生沸腾。克劳修斯-克拉普龙方程说明了蒸气压对温度的依赖关系。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1-2-1)$$

式中 H 是摩尔蒸发热; ΔV 是气相与冷凝相的摩尔体积之差; T 是以绝对温度表示的液体相变化温度; P 为与 T 相应的压力。

就蒸发而言,我们可以假设液相的体积与气相比小得可以忽略不计。如果再近似地将气相看作理想气体(符合公式 $PV = nRT$)的话,(式 1-2-1)便转化为:

$$\frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{或} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1-2-2)$$

再假设 ΔH 在所涉及的温度范围内为常数,将上式加以积分,便得到:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (1-2-3)$$

这样,如果以 $\log P$ 对 $1/T$ 作图,将近似地得到一根直线,如(图 1-2-12)所示。因此,如果某物质在两个不同温度下的蒸气压是已知的,或在两个不同压力下的沸点是已知的,将这两个已知数据的 $\log P$ 对 $1/T$ 作图之后,从直线上便能求出所需要的第三个数据。直线的斜率取决于摩尔蒸发热。对于沸点相近、化学性质相似的物质,摩尔蒸发热并没有很大的差别。

于是,从任一特定压力下的沸点就可以近似地确定在某一给定外压下的沸点。为此,只要在图 1-2-12 中选出一条直线,它所代表的化合物与我们手头的液体性质相似,然后通过已知的那一个数据对前者作出平行线。

(式 1-2-3)对于高挥发度的物质相当精确,在一般情况下,对处于沸点以下的液体也有中等的精确度。但蒸发潜热实际上是随温度变化的(在临界温度时变为零),前两项假设也比较粗略,其误差不可避免。

另有一种求解蒸气压与温度关系的算图法,即哈斯-牛顿(Hass & Newton)法^[1]。此法的优点是,根据各种化合物的性质将它们分成八类,故其精确度比其他方法为高。化合物的分类情况列于表 1-2-2。对于表内没有的物质,可按照另一种物理性质和化学结构与其密切相关的化合物归类^[2]。一旦判明待查化合物的类别,即可使用图 1-2-13 或图 1-2-14 中相应的图线。这两幅图分别适用于低沸点和高沸点化合物。图中的八根直线和其上横切的斜线表示八组化合物相应的常沸点,左右两边的标尺即表示某一压力 P (左尺)下的沸点

[1] 本段系根据: (a) Carl-Bordenca, Ind Eng. Chem; Anal. Ed; 18, 99(1946); (b) Samuel B. Lippicott and MarGaret M. Lyman, Ind. Eng. Chem; 38, 320(1946)。

[2] 譬如胺类一般为第 3 组,但二甲胺和乙胺却属第 4 组,甲胺属第 5 组。那么,当遇到甲基乙基胺时,便应归入第 4 组,而二丁胺则归于第 3 组。

表 1-2-2 各种化合物所应属的类别

化 合 物	类 别	化 合 物	类 别
一氧化碳	1	异己酸	7
乙二醇	7	异戊醇	7
乙二醇双醋酸酯	4	苄醇	5
乙胺	4	卤代衍生物	与未取代物同
乙酸	4	苯乙酮	4
乙醇	8	邻-苯二甲酸酐	2
乙醛	3	苯甲酸	5
二甲胺	4	苯甲酸甲酯	3
二甲基硅烷	2	苯甲醛	2
三氧化二碳	2	苯腈	2
丁基乙烯	1	庚酸	7
丁酸	7	环氧乙烷	3
三氯乙烯	1	草酸二甲酯	4
双苯酮	2	氟甲烷	3
双苯酮	2	烃类	2
双氰	4	胺类	3
水	6	氧硫化碳	2
水杨酸甲酯	2	菲	1
甲乙甲酮	2	α -及 β -萘酚	3
甲乙醚	3	酚	5
甲胺	5	喹啉	2
甲硅烷	1	氰化氢	3
邻、间、对-甲基酚	4	硫化物	2
甲烷	1	硫硒化碳	2
甲酸	3	硝基甲烷	3
甲酸乙酯	4	邻、间、对-硝基甲苯	2
甲醇	7	邻、间、对-硝基甲苯胺	2
二甲醚	3	硝基苯	3
正丙醇	8	蒽	1
正戊醇	8	蒽醌	1
丙酮	3	氯化氰	3
丙酸	5	氯代衍生物	与未取代物同
戊酸	7	间-及对-氯苯胺	3
四硝基甲烷	3	酯类	3
光气	2	醚类	2
异丁酸	6	樟脑	2
异丁醇	8	酞酐	6

(右尺),或某一温度(右尺)下的蒸气压(左尺)^[1]。

最后还有一个经验规则可用于粗略的估计,外压每降低一半,液体的沸点即大致降低

[1] 举例:已知在 75 毫米汞柱的压力下苯的沸点为 20°C。若欲求其常沸点,则可先从表 1-2-2 中查得苯属于第 2 类(烃类),然后将图 1-2-13 中左侧的 75 毫米汞柱与右尺的 20°C 以直线相连,该线与图中第 2 条直线的交点 81°C 即为所求数值。

又:哈斯-牛顿法亦可通过计算求解,这样准确度更高(就上述实例而言,可算出苯的常沸点为 80.6°C)。参见第 32 页脚注[1]中的(b)及 Robert C-Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, D-155, 55th edition; Chemical Rubber Co., 1977。

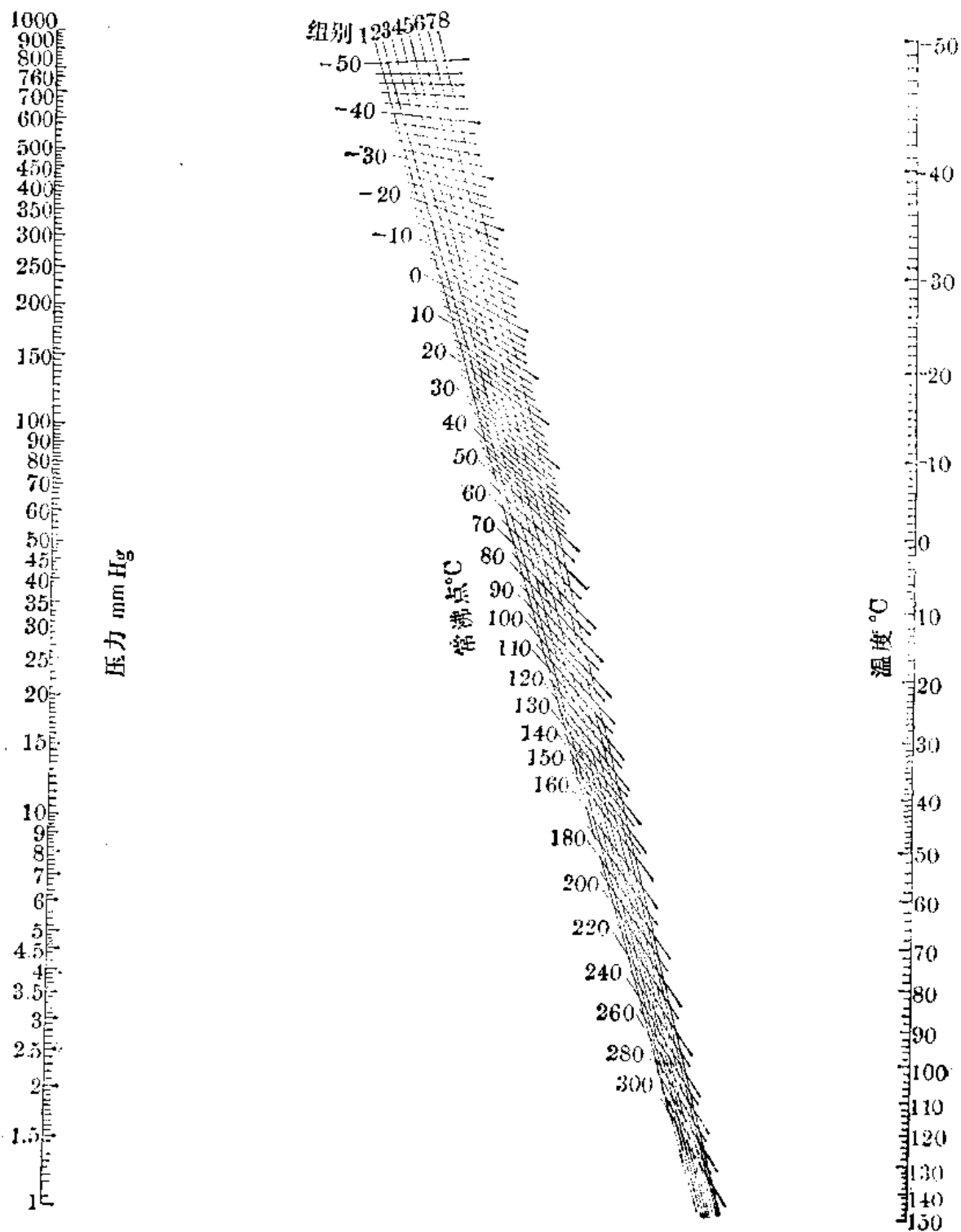


图 1-2-13 哈斯-牛顿法的图解(适用于低沸点化合物)

选自 Ind. eng. Chem, 38, 320(1946)

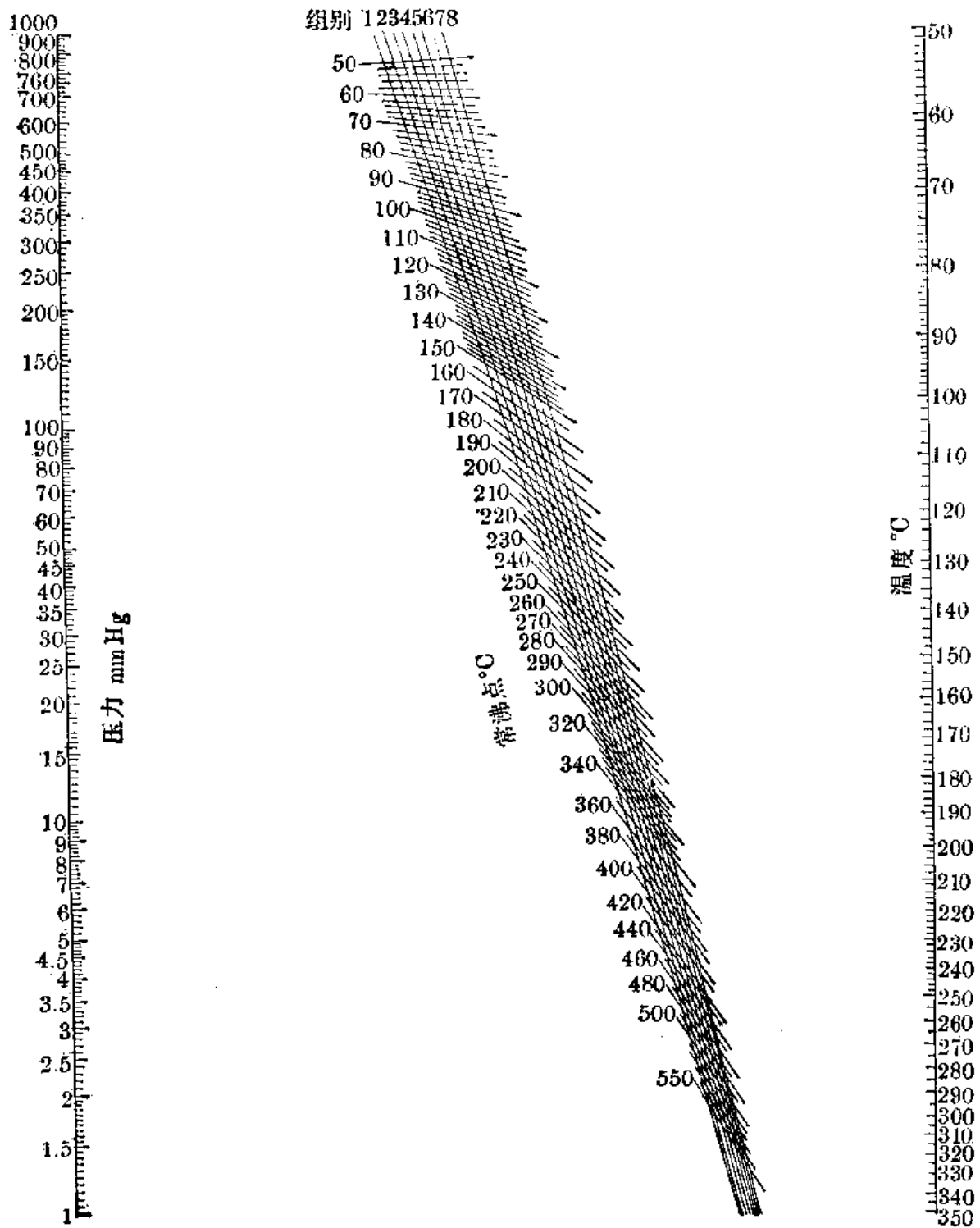


图 1-2-14 哈斯-牛顿法的图解(适用于高沸点化合物)

选自 Ind. Eng. Chem, 38, 320 (1946)

15°C^[1]。譬如常压(760 毫米汞柱)下沸点为 180°C 的化合物, 在 380 毫米汞柱的压力下将于 165°C 沸腾; 在 190 毫米汞柱的压力下将于 150°C 沸腾等。

二、简单蒸馏

(一) 分离过程的物理原理

在二元混合物的蒸馏中, 两组分在气相的分压 p_A 和 p_B 分别为(假定它们具有理想状态^[2]):

$$\left. \begin{aligned} p_A &= P_A \cdot x_A \\ p_B &= P_B \cdot x_B \end{aligned} \right\} \text{拉乌尔定律} \quad (1-2-4)$$

p_A 和 p_B 分别为纯组分 A 和 B 的蒸气压, x_A 和 x_B 分别为组分 A 和 B 在液相中的摩尔分数。

由于在二元混合物中 $x_B = 1 - x_A$, 故两组分在气相的分压比可表示为:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (1-2-5)$$

气相的分压 p_A 和 p_B 也通过两组分在气相的摩尔分数 y_A 和 y_B 与总压 P 构成如下的关系:

$$p_A = P \cdot y_A; \quad p_B = P \cdot y_B = P(1 - y_A) \quad (1-2-6)$$

代入式(1-2-5), 得:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (1-2-7)$$

习惯上总是用不加注明的 y 与 x 代表较易挥发的组分, 将纯组分的蒸气压之比以符号 α 表示, 并称之为相对挥发度。方程(1-2-7)便成为:

$$\frac{y}{1 - y} = \alpha \frac{x}{1 - x} \quad \alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (1-2-8)$$

该方程表达了低沸组分在气相中和液相中的相对浓度二者之间的关系。可以看出, 只当 $\alpha > 1$ 时, 气相和液相的组成才有所不同, 也只是在这种情况下, 才有可能通过蒸馏来分离提纯液体。另一方面, α 值愈大, 也就是纯组分的蒸气压之间的差别愈大, 在蒸气中易挥发组分的富集程度便愈高。方程(1-2-8)表达了通过一次蒸发所能达到的易挥发组分的富集程度。

倘若在有待分离的混合物中, 各组分的挥发度没有足够大的差别, 则通过一次蒸发和冷凝, 也就是通过简单蒸馏, 就不可能得到满意的分离。此时必须在某些条件下将蒸发过程重复若干次。用分馏柱可在一次过程中实现这一要求(这就是分馏或精馏, 后面将加以论述)。

初学者往往不明白什么时候必须使用分馏法, 常对简单的直接蒸馏的分离效果估计过高。当两种待分离物质的沸点之差不到 80°C 时, 就必须分馏, 这可以作为一个经验法则。

(二) 简单蒸馏的实施

由于很多物质在 150°C 以上已显著分解, 而沸点低于 40°C 的液体用普通装置进行蒸馏

[1] 但这一规律是极其粗略的, 乃至书籍中关于这一数值的记载竟有很大的悬殊。除这里所说的 15°C 外, 还有认为 10°C(D. F. Shriver, *The Manipulation of air-sensitive Compounds*, McGraw-Hill, Inc, 1969, p. 263) 和 20~30°C 的(Addison Ault, *Techniques and Experiments for Organic Chemistry*, Holbrook Press, Inc, 1973, p. 31)。

[2] 对于化学上类似的化合物, 特别是同系物, 这一假设基本上还是适用的。

又难免招致损失,故常压蒸馏主要用于沸点为 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间的液体。如果一种物质在常压下的沸点高于 150°C ,蒸馏即须在减压下进行。在大多数情况下,水泵($\approx 8\sim 15$ 毫米汞柱)或旋转滑动阀油泵($\approx 0.01\sim 1$ 毫米汞柱)所形成的真空度已能满足减压蒸馏的需要(见第一章第九节“减压操作”)。

有很多物质只能耐受很小的热应力,故尽管其常压沸点处于 150°C 以下,蒸馏也必须在低真空下进行(如甲基乙烯基酮)。

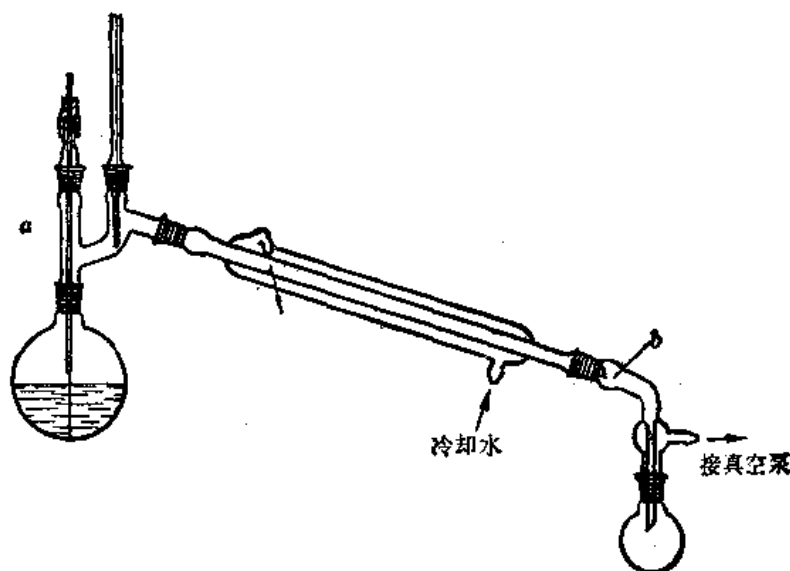


图 1-2-15 真空蒸馏

图 1-2-15 所示是简单的真空蒸馏装置,由常规的元素组成。该装置也能用于常压蒸馏(不用沸腾毛细管,加入沸石)。

在实验室中,通常将圆底烧瓶用作蒸馏器。在常压蒸馏时,应选择适当大小的烧瓶使得馏液不超过其容量的 $1/3$ 至 $1/2$ 。过大的烧瓶将使残留于瓶中的物质损失增加。

烧瓶用热浴加热^[1]。为了减少局部过热的现象,应避免在金属丝网上加热或用直接火焰加热。冷凝管根据被蒸馏物的沸点和蒸发热以及蒸馏的速度来选择。关于这一点,可参阅前面有关冷凝器部分。

蒸馏瓶通过蒸馏头与冷凝管相连。真空蒸馏时用克氏(Claisen)蒸馏头(图 1-2-15 中的 a),这种蒸馏头也可用于常压蒸馏。常压下一般使用的一种较简单的蒸馏头见图 1-2-16。

必须注意,温度计的汞球应完全被蒸气所包围,也就是说,汞球应略处于支管以下(选购仪器时应考虑到这一点)。如果用没有磨口接头的温度计,其读数必须加以校正。见本篇第三章第一节。

蒸馏接头(图 1-2-15 中的 b)上滴管的尖端不应太细(内径应为 $5\sim 6$ 毫米)。如果使用昂雪兹-梯莱(Anschütz-Thiele)应接器(图 1-2-17),就能在真空下更换接受瓶。对这种应接器的操作方法应有清楚的了解。该真空应接器只在全部旋塞的磨口情况良好时,才能使用。比较便宜,但也较为粗糙的,是所谓多头应接器(图 1-2-18)^[2],用了这种应接器,就可在真空下同时装接几个接受瓶。但如不使蒸馏中断,它所能收集的馏分数目毕竟是有限的。而

[1] 或用装有内部电热装置的特制烧瓶。

[2] 因其多腿,又称之为“小猪”。



图 1-2-16 简单蒸馏头

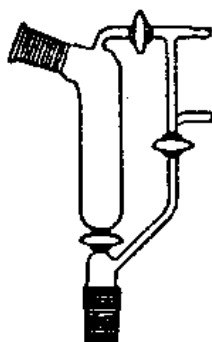


图 1-2-17 昂普兹-梯莱应接器

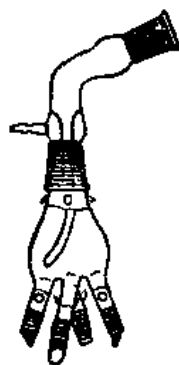


图 1-2-18 多头应接器

且前面蒸出的低沸部分在此后的蒸馏过程中还有向高沸物接受器扩散的危险。图 1-2-20 所示的装置具有同样的用途，其中的两口烧瓶可以用连有圆底烧瓶的真空应接器代替。

接受器最好是用圆底烧瓶，即使常压蒸馏也是如此。应预备好足够的、事先经过称重的圆底烧瓶，瓶重可用玻璃墨水或玻璃铅笔^[1]写在烧瓶的蚀刻圈上。

室温下凝结的物质可用具有粗侧臂的烧瓶(图 1-2-19)蒸馏，这种烧瓶的缺点，是只能收集一个馏分。此时用连有空气冷凝管的简单装置(图 1-2-20)更好。它避免了旋塞和狭窄的管路等部件。凝结于冷凝管中的物质可用煤气火焰小心地熏烤，或以红外灯或电吹风机加热而使其熔融。

图 1-2-21 所示的装置适用于少量物质的蒸馏，譬如用于半微量制备和分析中(图中所

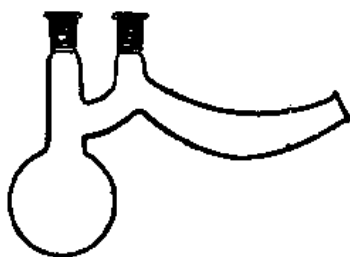


图 1-2-19 粗侧臂的蒸馏瓶

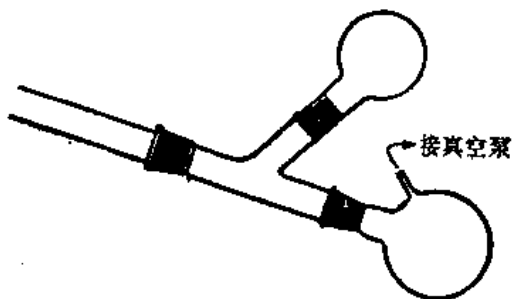


图 1-2-20 可以接受两个馏分的真空蒸馏装置

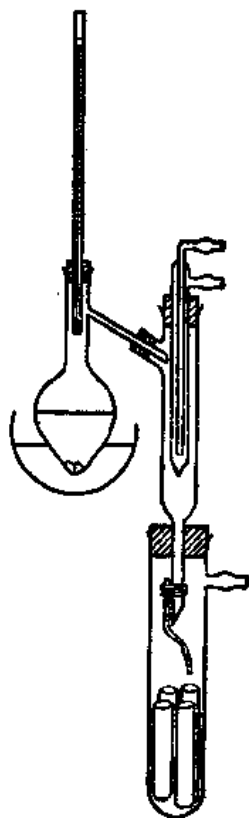


图 1-2-21 蒸馏少量物质的装置

[1] 玻璃墨水能在玻璃、陶瓷上书写而不易脱落；玻璃铅笔相当于国内的“特种铅笔”，具有同样的性能。

示为真空蒸馏装置；常压蒸馏可用其他接受器代替抽气试管)。就少量的蒸馏而言，加入沸石或一小团玻璃绒都足以防止暴沸，即使在真空下也是如此。

进行蒸馏之前，将待馏物置于蒸馏瓶中称重；蒸馏结束后，根据馏分的重量、残渣重量、以及投料重量列出物料平衡表。真空蒸馏时，先将系统抽到所要求的真空度，然后才能加热（蒸馏结束后，先停止加热，然后小心地启放真空）。为了防止暴沸，常压蒸馏中是向冷的待馏液内加二、三片素烧陶瓷（沸石），（见第一章第七节）。如蒸馏中断，则在重新蒸馏之前必须再加新的沸石。真空蒸馏时，暴沸是用毛细管预防的。毛细管用管壁尽可能厚的、细的（钠）玻璃管制成，先在发光焰上拉制，然后再置于中层火焰中重拉一次，以获得必要的粗细度。将拉制得很好的毛细管的尖端浸于乙醚中，而从另一头吹气时，应有小的气泡慢慢地、一个一个地从乙醚中涌现出来。

为了将毛细管固定在克氏蒸馏头（图 1-2-15）或多口烧瓶的一只口中（图 1-2-30），可以用具有磨口接头的玻璃管以及套在它上面的橡皮管，也可以直接利用钻孔的橡皮塞。在第一章第六节中曾提到不是将空气，而是将惰性气体（通常是氮气）用毛细管通入的方法。如有必要在惰性气体下进行常压蒸馏，则可用进气管取代毛细管，使惰性气体以缓慢的流速通过待馏液。

很多液体在蒸馏时会产生大量泡沫。对于水溶液的发泡，可加入一滴辛醇或硅酮油予以抑制。对于顽固的泡沫，可将克氏蒸馏头第二个口中的温度计换成毛细管，由此进入的空气流能使泡沫破裂。

蒸馏速度一般应控制为每秒钟的馏出液不超过一、二滴。

绘制沸腾曲线，也就是将沸腾温度对馏出液的数量（毫升）作图，即使是对简单蒸馏也是有用的。馏出液的计量可使用有刻度的接受器（如量筒或昂雪兹-梯莱应接器），应标出大约二十个点。

如果在产品的溶液中所含溶剂较多，则须首先将其蒸除。沸腾曲线的记录应待沸腾温度开始上升（图 1-2-22 中的 a 点）时再进行。此时即应更换接受器。经过中间馏分（ $a \sim b$ ）之后，所要的产物便开始蒸出（ $b \sim c$ ）。被分离物质的沸点愈相近，中间馏分的量就愈大^[1]。

如果只存在一种纯净的化合物，则主馏分（ $b \sim c$ ）应在几乎恒定的温度下蒸出。分馏接近终点时，因为蒸汽稍有过热，温度一般略有升高（约 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ ）。倘若升温的数值较大，则说明馏出液中存在其他组分，就必须用分馏柱重蒸一次。

一个馏分到达终点并转向下一个馏分，常可从接受器中有层线形成而看出。但在蒸馏过程中往往很难确认新馏分的开始。为了稳妥起见，对馏出液的分段不妨细一些（譬如 $a \sim b'$ 和 $b' \sim b$ ）。蒸馏之后，再根据沸腾曲线来合并相同的馏分。沸腾曲线在这里也显示了它的价值。测定其他常数（折光率、密度、熔点）也有助于作出鉴定。

蒸馏结束之后，所有的馏分及残渣都应称重。

[1] 决定中间馏分数量的其他因素见本节第三小节（一）精馏的原理。

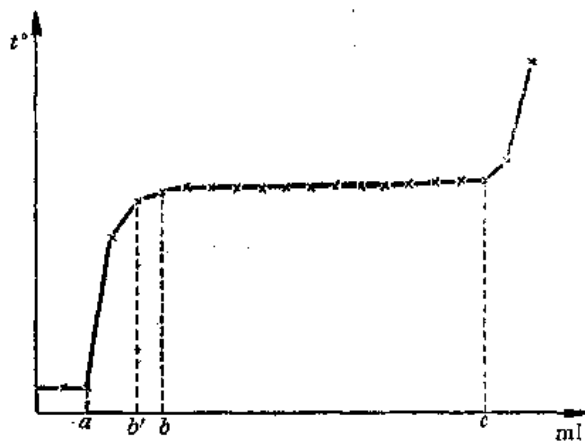


图 1-2-22 沸腾曲线

(三) 用蒸馏除去溶剂

很多制备反应所得到的产品是在低沸点溶剂中的溶液, 必须将溶剂蒸除才能从溶液中取得产品。在这样的情况下, 一方面是由于大多数有机溶剂的易燃性(见第一章第七节“易燃液体的加热”), 另一方面则是为了使产品不致遭受不必要的热应力, 通常总是用水浴或蒸气浴加热。由于在溶剂的蒸馏接近终点时, 溶液的沸点显著地升高(拉乌尔定律, 见方程 1-2-4), 所以即使是低沸点溶剂, 如乙醇、苯和乙醚, 也不能在沸水浴上以高沸点的残余物中完全除尽, 故应予以减压。同时为了维持适当的蒸馏速度, 真空度应随着溶液的变浓而提高。对于热敏感的物质, 蒸除溶剂的过程更应一开始就在真空下进行。在减压下蒸除较大数量的低沸点溶剂时, 应使用高效冷凝管, 接受器应以冰或冰-盐混合物冷却, 否则低沸点的馏出液将因真空而大量损失。

如果蒸除溶剂后留下的残余物还须蒸馏, 可改用较小的烧瓶, 原先的烧瓶应以少量溶剂冲洗, 以免因转移而造成损失。

将整个过程全都在较小的烧瓶中进行也是可能的。方法为: 在克氏蒸馏头的一只口上接一只滴液漏斗, 随着蒸馏瓶中溶剂的蒸发, 将溶液通过滴液漏斗滴入蒸馏瓶。用图 1-2-23 所示的装置, 能很快地除去少量的溶剂。其中的螺旋夹必须调节, 使液体表面因空气流的进入而处于不断的运动状态。旋转蒸发器(图 1-2-24)也很适用于溶剂的蒸发和溶液的浓缩。

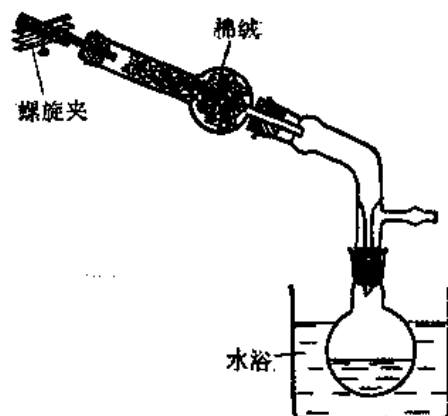


图 1-2-23 蒸除少量溶剂的装置

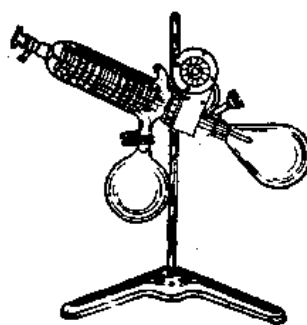


图 1-2-24 旋转蒸发器

三、精 馏

精馏是用分馏柱进行的分馏。它用于一次简单蒸馏还不足以将混合物分离的场合。当待分离组分的沸点差小于 80°C 时, 通常就属于这种情况。

(一) 精馏的原理

当蒸发浓度为 $x_1^{[1]}$ 的二元混合物时, 低沸点组分在气相中的含量将按照方程式 1-2-8 而增加为 $y_1^{[2]}$:

$$\frac{y_1}{1-y_1} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1-x_1} \quad (1-2-9a)$$

此蒸气完全冷凝时, 其浓度当然不会改变, 于是便得到浓度 $x_2 = y_1$ 的新的液相:

$$\frac{y_1}{1-y_1} \xrightarrow{\text{冷凝}} \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1-x_1} \quad (1-2-9b)$$

[1] x_1 为低沸点组分在液相中的摩尔分数, 见前述“简单蒸馏”。

[2] y_1 为低沸点组分在气相中的摩尔分数。

将这样获得的液体再次蒸发,产生的蒸气将具有组成 y_2 :

$$\frac{y_2}{1-y_2} = \alpha \cdot \frac{x_2}{1-x_2} = \alpha \cdot \alpha \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha^2 \cdot \frac{x_1}{1-x_1} \quad (1-2-9c)$$

经过 n 次的蒸发和冷凝之后,我们最后将得到:

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^n \frac{x_1}{1-x_1} \quad (1-2-10)$$

这就使分离效果得到提高。

这种反复地加热蒸发和冷凝的过程(精馏)可在分馏柱中完成;在分馏柱中,蒸气和液体呈逆流状态。只要研究一下泡罩塔,即能很容易地理解这一点;在这种分馏柱内,每一个泡罩板都在某种程度上构成了一个新的蒸馏器(见图 1-2-26)。

“理论塔板”(理论分离级)的定义为一段(假想的)柱,这一段柱能使易挥发组分的增加恰恰相当于气液的热力学平衡(相当于方程式 1-2-9a)^[1]。

分离二元混合物所必须的理论(塔)板数在方程式 1-2-10 中系以指数表达,可按给定的待馏液组成和要求的馏出液组成解出方程中的 n , 即求得理论板数。

当 $\alpha=1$ 时,方程式 1-2-8 就变成 $y=x$ 的直线方程,直线通过直角坐标系的原点,斜率为 1(见图 1-2-25)。当 $\alpha>1$ 时, α 愈大,所得的曲线(平衡曲线)弯曲度愈大。图 1-2-25 中所示为三条平衡曲线和一条 S 形曲线。可以看出, S 形曲线与 45° 线相交时, $\alpha=1$, 在这交点上便不可能通过蒸馏而获得分离。因此这一曲线正相当于共沸混合物。方程式 1-2-8 已不能表达这种情况,因为该方程的推导系以物质具有理想的性质为前提,而共沸物却完全不符合这一假设。有关共沸蒸馏的进一步讨论见第 47 页及其后的叙述。

精馏过程中浓度的变化相当于从方程式 (1-2-9a) 到 (1-2-10), 该变化可用图解法从 x/y 图 (1-2-26) 中的平衡曲线按如下程序求得。假设二元混合物的起始组成为 x_1 , 则蒸馏后得到组成为 y_1 的蒸气, 该蒸气冷却, 获得相同组成的冷凝液 x_2 。重复蒸发时, 冷凝液 x_2 产生蒸气 y_2 , 冷凝后得到新的冷凝液 x_3 。这样, 就沿着在 45° 线^[2] 与平衡曲线之间的

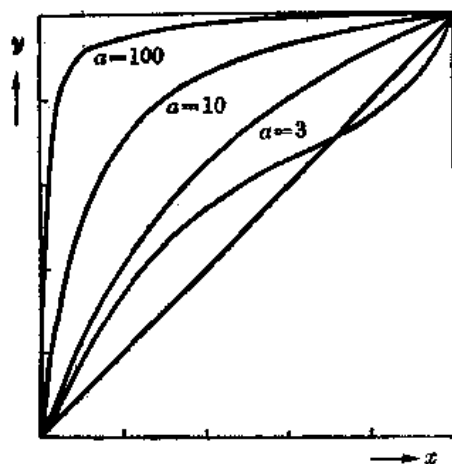


图 1-2-25 平衡曲线

阶梯式曲线向上推进, 直到获得所需要的馏出液组成为止。阶式曲线的级数就是分离所需的理论塔板数。可以看出, 平衡曲线凸度愈大, 亦即 α 愈大, 为达到某一定的分离所必须的级数或理论塔板数就愈少。

由于每一条平衡曲线在接近 $\alpha=1$ 时(馏出液的纯度为 100%)总处于 45° 线附近, 故为了获得高纯度的馏出液, 总需要较多的分离级数。当匹克泰-楚鲁顿(Pictet-Trouton)规则(液体的蒸发焓为常数, 参考物理化学教科书)能适用时, 也就是物质具有理想的性质时, α 可从以温度表示的纯组分的沸点计算出来。图 1-2-27 是分离二元等摩尔混合物所需的最低塔板数(就全回流而言, 见下述)与被分离组分的沸点之差之间的关系图, 系以三种不同纯度的馏出液标绘。可以看出, 为了获得高纯度的馏出液, 对柱的要求提高得很快。

[1] 多层蒸馏柱的“实际”塔板通常并不能达到理论塔板的效率。

[2] 因为 $y_n = x_{n+1}$ 。

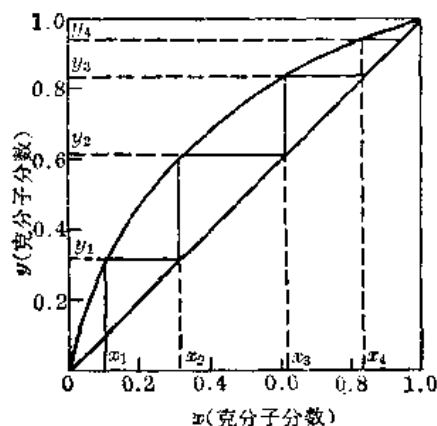


图 1-2-26 用图解法测定理论塔板数

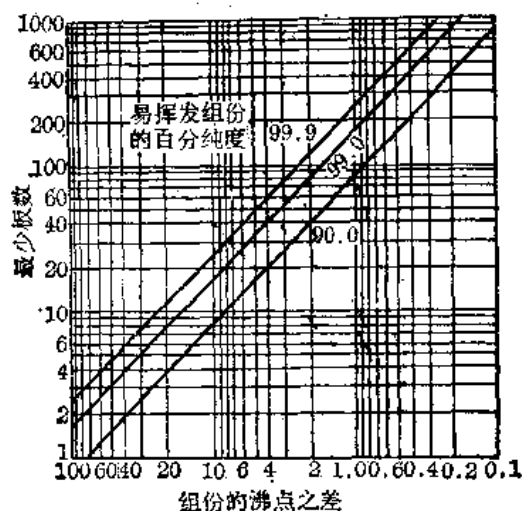
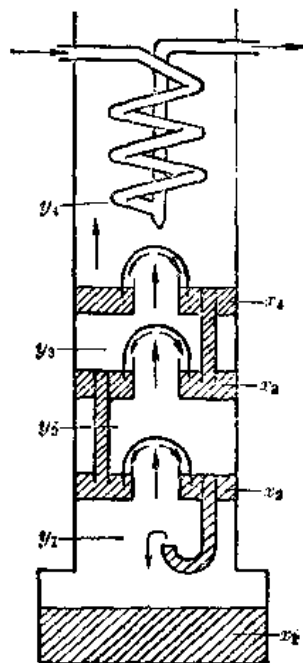


图 1-2-27 从组分的沸点差确定理论塔板数

以上的论证只适用于精馏过程中不收集馏出液,而是将冷凝液通过分馏柱全部回流(即所谓“全回流”)的情况。

然而在实际操作中,部分冷凝液系作为馏出液而被取出,这就使平衡不断地遭到破坏。只有除去馏出液后剩余的那部分冷凝液才作为回流液与蒸气呈逆流状态在柱中回流。因而精馏装置中的物料平衡为:

蒸发液体的总量 = 回流液 + 馏出液

$$G = R + D \quad (1-2-11)$$

为了由此获得个别组分(这里是低沸点物质)的绝对数量,必须乘以相应的浓度因数;

$$Gy = Rx + Dx_D \quad (1-2-12)$$

式中 y 是柱内任一给定点的蒸气浓度, x 是该点的液相浓度, x_D 为馏出液的浓度。

将方程式 1-2-11 代入方程式 1-2-12, 得:

$$y = \frac{R \cdot x}{R + D} + \frac{D \cdot x_D}{R + D} \quad (1-2-13)$$

将分子和分母均乘以 $1/D$, 并将回流比 $v = R/D$ 代入, 即得:

$$y = \frac{v \cdot x}{1 + v} + \frac{x_D}{1 + v} \quad (1-2-14)$$

这是一道直线方程式,斜率为 $v/(1+v)$,它在纵坐标轴上的截距为 $x_D/(1+v)$ 。

在理论塔板数的图解测定法中,此线代替了图 1-2-26 中的 45° 线,现在分离级数曲线必须绘在这一条工作曲线和平衡曲线之间,见图 1-2-28。

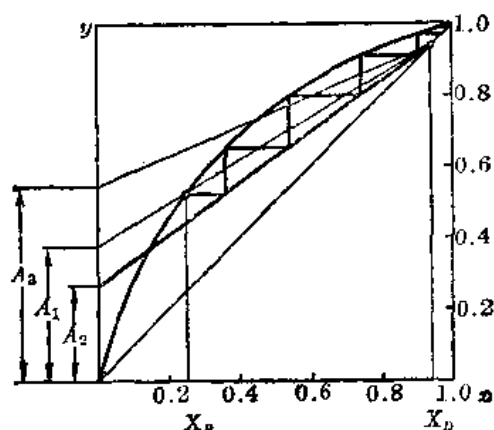


图 1-2-28 在收集馏出液的情况下，
用图解法测定理论塔板数

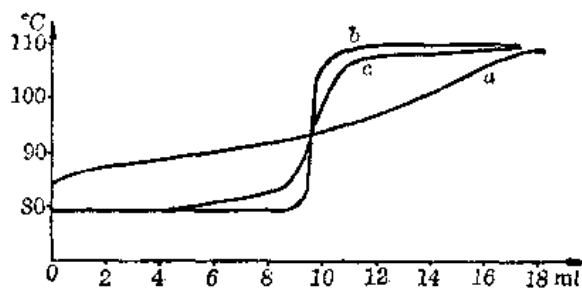


图 1-2-29 苯与甲苯混合物的沸腾曲线

假定待馏液的浓度为 x_B ，馏出液要求达到的纯度为 x_D ，则工作曲线以 45° 线上横坐标为 x_D 的点为起点，而其斜率 B 取决于回流比。图 1-2-28 说明了三种情况。

第一种情况是纵坐标轴截距为 A_1 的那条直线，它与平衡曲线的交点的横坐标值恰巧为 x_B （待馏液浓度）。在这种情况下，为达到预定的要求，在图中必须画出无限多的级数。这就是说，在此回流比下，将需要用无限多的塔板方能完成预定的分离。所以这种回流比即称之为“最小回流比”。

第二种情况是纵坐标轴截距为 A_3 ，该直线相应的回流比低于“最小回流比”。从图中可以看出，它根本不可能完成预定的分离。

第三种是截距为 A_2 的工作线，这是切实可行的（见图中的阶式曲线）。

由此可见，回流比愈大，也就是工作线与纵坐标轴相交点的值愈小，就愈能以较少的级数完成所希望的分离。当回流比为无限大（全回流）时，工作线即与 45° 线重合，此时分离所需的塔板数最少。在最少塔板数与最小回流比这两个极限之间，塔板数的降低可通过增大回流比而获得补偿，反之亦然。

图 1-2-29 说明了上述情况在苯和甲苯（沸点之差为 30°C ）混合物的分馏中是如何实现的。（a）是不用分馏柱进行简单蒸馏的沸腾曲线。这种蒸馏的分离效果相当于一块理论塔板。可以看出，无论是苯还是甲苯，都不能以纯净状态分离。从曲线（b）可以看出分馏柱的作用（约 12 个理论分离级，回流比为 1:10）。比较曲线（b）和（c），即可看出回流比对分离清晰度的影响是多么明显。与曲线（c）所相应的蒸馏是在同样的分馏柱中进行的，只是到达柱顶的全部蒸气都作为馏出液而收集了。

（二）精馏的实施

精馏装置由以下部件组成（见图 1-2-30）：

- 1) 用以蒸发液体（待馏液）的烧瓶（蒸发器或沸腾器）。
- 2) 分馏柱。
- 3) 分馏柱头。在这里测量温度，使蒸气冷凝，并将冷凝液分为回流液和馏出液。
- 4) 接受器。真空操作时必须使用能在真空下更换馏出液接受器的装置（昂雪兹-梯莱接受器）。

可用的分馏柱，除前已提及的层板分馏柱（图 1-2-26 和图 1-2-31）之外，还包括空心管

及其改良型(图 1-2-30)、填充环柱(参见图 1-2-32), 以及具有旋转插芯的分馏柱(转动柱), 精馏柱中气液两相间的接触界面愈大, 两相间的传质和传热过程愈好, 柱的效率愈高。

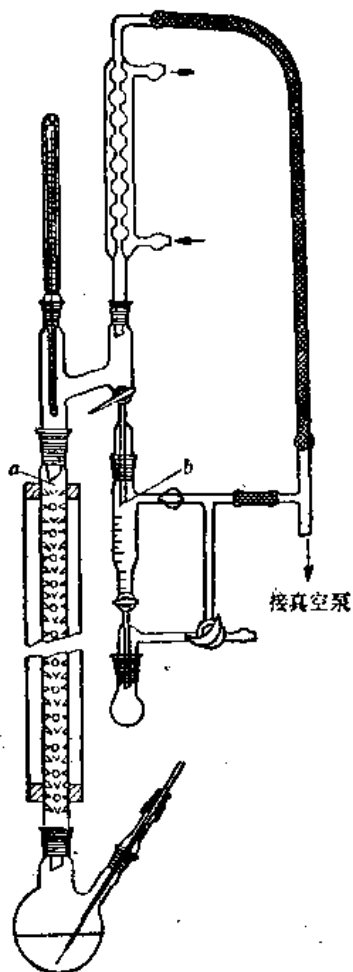


图 1-2-30 精馏的装置



图 1-2-31 泡罩柱或布伦(Brunn)柱



a) 雷氏(Raschig)环



b) 螺旋环



c) 鞍形环

图 1-2-32 填充环

分馏柱的选择取决于分离的难度、待馏物的数量, 以及蒸馏时的压力范围。

分离的难度取决于组分的相对挥发度 α (或近似地看作各组分的沸点之差, 见图 1-2-27)、混合物中组分的浓度、以及所要求的馏出液纯度。这些关系可在平衡曲线(图 1-2-26)的基础上得到理解。

被蒸馏物的数量必须与分馏柱的大小相适应。很显然, 10 毫升混合物是不能以直径 50 毫米的柱进行蒸馏的。

然而, 甚至直径为 10 毫米的、具有足够分离效率的柱, 也可能在柱中滞留太多的液体。对于这样的柱, 我们便说它的“柱藏量”太大。“柱藏量”的定义是: 处于工作状态的蒸馏装置中, 烧瓶的液面与冷凝管的液面之间的物质(蒸气和液体)的量。在烧瓶和分馏柱中持

留的低沸点组分可通过向烧瓶中加入“夹带剂”而驱出。所谓“夹带剂”，乃是这样一种物质：其沸点比持留于装置中的组分高得多，而且也不与组分形成共沸混合物。

柱藏量的大小对于分离的清晰度也有影响。按照一般的规则，要求分离为纯品的起始混合物中的每一组分的量至少应达柱藏量的10倍。因此，少量液体的蒸馏，以及为了分析目的而进行的蒸馏，应使用工作容量尽可能小的分馏柱[如空心管、维格罗柱(图1-2-30)、旋带精馏柱]。参阅表1-2-3。

表1-2-3 分馏柱的类型

柱 的 类 型	直 径 (毫米)	负 荷 (毫升/小时)	分离级高 (厘米)	说 明
空 心 管	24	400	1.5	工作容量小，压力降低，很适用于真空及半微量蒸馏，负荷极低，效率低，很难提高，且随直径的增加而下降。
	6	115	15	
	6	10	1.7	
维格罗柱(图1-2-30)	24	510	11.5	特性与空心管相似，因表面积较大而效率稍高，工作容量及压力降均较大，适用于真空及半微量蒸馏。
	12	294	7.7	
	12	54	5.4	
玻璃珠(3×3毫米)填充柱	24	100~800	6.0	常压下负荷量高，效率基本不受负荷的影响，工作容量大，因气阻及物料损失较大，故不适用于真空及半微量蒸馏。
鞍形瓷环填充柱 4×4毫米 6×6毫米(图1-2-32c)	30	400	5.3	比本节所述的其他填料更适用于粗真空(流动阻力较小)。负荷量高，工作容量大。
	30	400	8.2	
雷氏环填充柱 4.5×4.5毫米 (图1-2-32a)	24	600	8.2	在所有填料中效率最低，不适用于真空蒸馏。工作容量大。
	24	500	7.6	
	24	400	7.0	
螺旋环填充柱 2×2毫米 4×4毫米(图1-2-32b)	24	500	1.95	活性高，负荷量中等，压力降大，工作容量大。
	24	500	2.86	
布伦柱，实际塔板数 20(图1-2-31)	25	400	共相当于15 块理论塔板。	用于常压下较大量(超过1升)的蒸馏，不适用于真空蒸馏。负荷容量大。
旋带精馏柱	5	50~100	约2.5	用于分析蒸馏和半微量蒸馏，工作容量和压力降很低，非常适用于真空蒸馏。

真空蒸馏要求分馏柱中的压力降尽可能地小，因为蒸馏瓶中的压力不可能低于这一数值。譬如说，如果柱的压力降为10毫米汞柱，柱顶测出的压力为1毫米汞柱，则蒸馏瓶中的压力即为11毫米汞柱。在这样的条件下，热敏物质就有可能发生分解。

表1-2-3所示为具有重要实践意义的几类分馏柱。柱的效率是以一个分离级的柱高(HETP)，也就是相当于一块理论塔板的柱高的厘米数来表示的。柱的分离级的高度又取决于负荷^[1]，对大多数类型的分馏柱而言，分离级的高度都随负荷的增加而增加(也就是柱效率降低)。当负荷增加到一定数值时，回流液甚至再也不能流回沸腾着的烧瓶，而是被上升的蒸气悬浮于柱中，分馏柱便发生“液泛”或“窒息”。在这种情况下，当然已不可能进行蒸馏。

在真空下，任何柱的负荷量都会降低，这是因为一定量的物质所产生的蒸气的体积，也

[1] 柱的负荷，或“物料通过量”是指单位时间内烧瓶中液体的蒸发量，它等于馏出液与回流液之和。

就是蒸气上升的速度都是与压力成反比的。所以尽管负荷比常压时为低,分馏柱还是发生“液泛”。

一支理想的分馏柱,应具有高的理论板数,低的 HETP,高的物料通过量和低的柱藏量,并且操作效率不随回流比 R 的降低而损失过大。在实际工作中选用分馏柱,是尽可能地协调这些要求,当然还需考虑到价格以及使用的方便。

另外,在真空精馏中,必须注意使压力在蒸馏期间保持不变。可用恒压器(见第一章第九节)使压力稳定。

在绝热的操作条件下柱的效率最佳。这就是说,对流、传导以及热辐射所引起的热量损失都应限制在最低水平。当蒸馏沸点约达 80°C 的物质时,可用石棉绳、玻璃绒、熔渣棉等等将柱包裹起来,或用简单的空气夹套使柱保温(参见图 1-2-30)。防止热量损失的更好的办法是使用镀银的真空夹套或电热套。电热套的加热只是用以补偿散失的热量,决不应使柱温升高。故加热夹套的温度应维持得比柱的内温略低。

为分离所必须的回流比可按精馏原理一节中所述的方法用图解法确定。就实验室操作而言,最佳回流比在数值上近似地等于为分离所必须的理论塔板数。如果分馏柱的理论塔板数比为完成分离所必须的多,则回流比即可降低一些,而仍然可以达到预定的分离要求。使用柱头可以掌握一定的回流比。不用柱头时,一般只能进行很简单的分离,特别是组分的

沸点之差超过 40°C ,而对于馏出物的纯度不要求超过 95% 的情况。最普通的柱头是将蒸气全部冷凝的那一种(图 1-2-30)。冷凝液在其中通过旋塞被简单地分为回流液和馏出液。但就大多数目的而言,这种柱头已能符合要求。从 a 和 b (图 1-2-30)处的液滴数之比可以足够准确地获知回流比的数值。只要转动有凹口的旋塞(图 1-1-24)就可方便地进行调节。

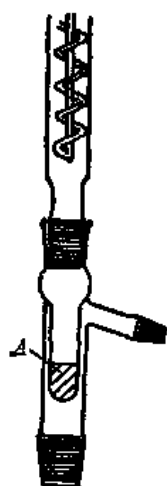


图 1-2-38 哈恩
蒸馏头

工业上常用所谓分馏塔来代替柱头。分馏塔能起冷凝器的作用,甚至在蒸气到达柱的上端之前,就已将蒸气部分地冷凝了。在分馏塔中未被冷凝的那部分蒸气进入产物冷凝管。由于被部分冷凝的主要是高沸点的组分,故分馏塔具有一定的分离效能,约相当于几个理论分离级。但要将分馏塔调节到一定的回流比相当困难,因此一般不用于实验室。但为达到某些目的,譬如从反应混合物中蒸出低沸物,可以使用哈恩蒸馏头(Harh Head)(图 1-2-38),它原则上就是一种分馏塔。容器 A 中液体的沸点与被蒸出的物质相近,最简单的是就使用被蒸出的物质本身。

四、水蒸气蒸馏

由两种互溶物质所构成的混合物的蒸气压可借拉乌尔定律(方程 1-2-4)从纯组分的蒸气压计算出来。除共沸混合物外,其数值介于两个纯组分的蒸气压之间,故该混合物的沸点也就处于两纯组分的沸点之间。然而,如果两种物质彼此不互溶,则其蒸气压将彼此不相干扰。

$$\begin{aligned} p_A &= P_A^{\square} \\ p_B &= P_B \end{aligned} \quad p = P_A + P_B \quad (1-2-15)$$

[1] 符号的意义与方程 1-2-4 相同。

非均相混合物面上的总压 (p) 就直接等于两组分的蒸气压之和, 因此混合物的总压大于任何一个组分的蒸气压, 其沸点将比低沸组分的沸点更低。

馏出液的组成与混合物中组分的绝对数量无关, 馏出液中两种物质的含量等于它们在混合液沸点下的蒸气压之比。

$$\frac{n_A(\text{组分 } A \text{ 的摩尔数})}{n_B(\text{组分 } B \text{ 的摩尔数})} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1-2-16)$$

但在大多数情况下, 该方程只是近似的, 因为彼此不互溶的必要条件在真实情况下不可能完全具备。

倘若我们以水作为混合液的一种组分, 则混合液的沸点必低于 100°C , 这就是水蒸气蒸馏。它是实践中最重要的两相蒸馏, 能将在水中基本不溶的物质以其与水的混合态蒸馏出来。此法特别适用于反应产物中含有多种不挥发性固体或树脂状物, 产物被它们所吸附的情况。且由于蒸馏温度较低, 有时也用于热敏感物质的提纯。

既然其中的一相是水, 方程 (1-2-16) 便转化为:

$$\frac{n_A}{n_*} = \frac{P_A}{P_*} \quad \text{以及} \quad \frac{W_A}{W_*} = \frac{M_A}{18} \cdot \frac{P_A}{P_*} \quad (1-2-17)$$

式中的 W_A/W_* 为馏出液中产物对水的重量之比, M_A 和 18 分别为产物和水的分子量。

由于大多数水蒸气蒸馏都是在接近 100°C 时进行的, 故馏出液的组成便可直接通过 100°C 时两组分的蒸气压来计算而并无显著的误差, 不必再去追究通常是未知的蒸馏温度。 100°C 时水的蒸气压即为 760 毫米汞柱; 有机组分在 100°C 时的蒸气压可从其常沸点估计 (参见本章“沸点对压力的依赖关系”及其后的算图) 这样便得到:

$$\frac{W_A}{W_*} = \frac{M_A}{18} \cdot \frac{P_A}{760} = \frac{M_A \cdot P_A}{13680} \quad (1-2-18)$$

两组分愈少互溶, 沸点愈近于 100°C , 则该算式在理论上愈为准确。但由于蒸气常来不及与待馏组分充分混和即已进入冷却系统, 在实践中所消耗的蒸气量总比计算值为多。

进行水蒸气蒸馏时, 可以直接加热待馏物与水的混合物, 也可以将蒸气通入混合物中。

水蒸气蒸馏在图 1-2-15 所示的蒸馏装置中进行, 但将毛细管换成蒸气导管。导气管一直伸到盛有待馏物的烧瓶底部, 以备通入激烈的蒸气流。蒸馏前最好先将待馏液加热到接近沸腾, 在蒸馏 (特别是长时间的蒸馏) 中, 在通入蒸气的同时尚需继续加热, 以免待馏物体积增加过多。

由于水的冷凝热较大, 故应使用高效的冷凝管。蒸馏一般应进行至馏出液不再含有油珠而澄清时为止。此后应首先将蒸气源与导气管的接头拆开, 然后再关闭蒸气源, 以免蒸馏的残液被倒吸。倘若实验室内没有总蒸汽源, 也可用装有垂直管的圆底烧瓶或如图 1-2-34 所示的蒸气发生器发生。

少量物质的水蒸气蒸馏可用图 1-2-35 所示的装置进行。此时常没有通入蒸气的必要, 只要使物质和水的混合物沸腾即可。

有时待馏物在接近 100°C 时的蒸气压非常低, 以至很少随水蒸气挥发, 此时常可用过热水蒸气进行蒸馏。过热器 (图 1-2-36) 接在蒸气管和烧瓶之间, 并加热到所要求的温度。蒸馏瓶则放在热浴中, 浴温应比蒸气的温度约高 10°C 。

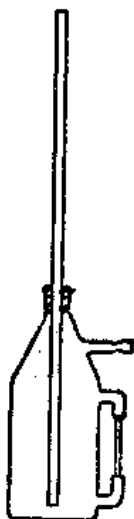


图 1-2-34 蒸气发生器

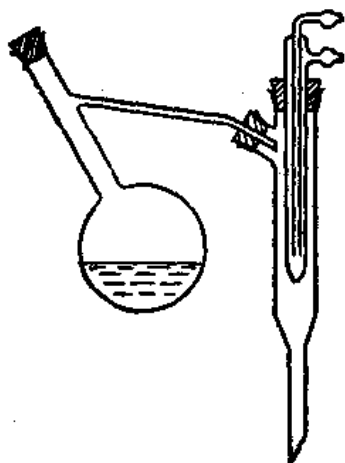


图 1-2-35 少量物质的水蒸气蒸馏

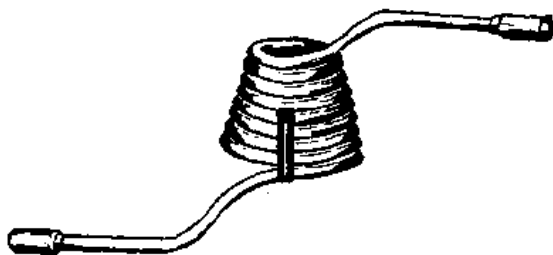


图 1-2-36 蒸气过热器

五、共沸蒸馏

很多互溶二元系统并不符合拉乌尔定律。有一些发生正偏差，其总蒸气压在某个组成下达到最大值。这样，组成与此最大蒸气压相对应的混合物的沸点将比任何一个纯组分（或任何其他组分的混合液）的沸点为低，这就是最低共沸点的共沸物。反之，如果某互溶系统的总蒸气压在某一组成下达到最低点（对拉乌尔定律呈现负偏差），则该系统便将具有最高的恒沸点，诸如各种卤氢酸的水溶液 20.22% 盐酸，共沸点 108.6°C ；47.5% 溴氢酸，共沸点 126°C ；57% 碘氢酸，共沸点 127°C 。

由于共沸混合物的气相和液相具有相同的组成，因此共沸物不可能通过蒸馏而分离为纯组分。

利用共沸混合物的形成可将混合物中的某一组分带出。所谓共沸干燥，就是将一种既能与水形成共沸混合物，而又尽可能（在冷却时）与水不互溶的物质，譬如苯，加入待干燥的物质内，然后将混合物置于图 1-2-37a) 所示的装置中加热至沸腾。水与苯即形成共沸混合物而被蒸出（沸点 69°C ），冷却时流出的水滴沉积于分水器[第恩-斯托克阱(Dean and Stark trap)]刻度管的底部。

这样很容易看出混合物中的水分是否已被除尽，蒸出的水也便于计量。在产生水的化学反应中，又可借此观察反应的进程；而且将反应所生成的水连续蒸去能使平衡向要求的方向移动。对于少量的操作，可将装有适当插管的梯氏提取头(Thielepape head) [图 1-2-39a)] 当作分水器使用。

常用的“带水剂”是苯、甲苯、二甲苯、三氯甲烷以及四氯化碳。由于最后两种物质的比重比水大，故必须使用如图 1-2-37b) 所示的分水器。在开始加热之前，刻度管内应首先吸满适当的带水剂。如果所欲分除的水量较大，图

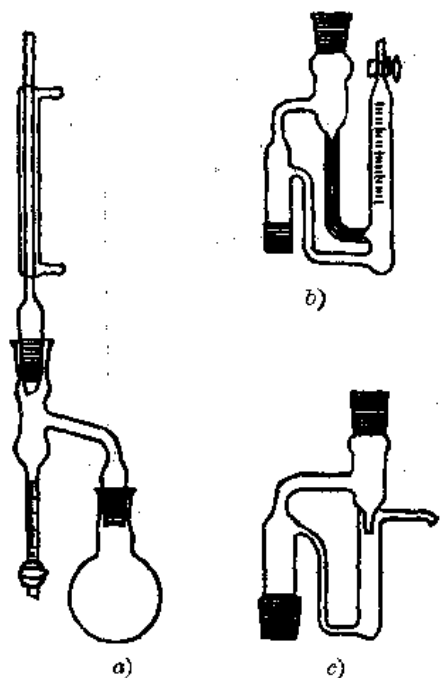


图 1-2-37 分水器

1-2-37c)所示的装置则更为相宜,因为它能将蒸出的水连续排出。但需注意,该装置只当处于严格的垂直位置并充满馏出液时才能有效地工作。

对于能与水形成共沸物的溶剂,如果要求不太严格,也可简单地用蒸馏法干燥。方法是:弃去混浊的馏出液,直到馏出液澄清为止。

表 1-2-4 常见的共沸混合物

共沸混合物	组分沸点 (°C)	组成 (重量百分比)	共沸混合物沸点 (°C)
水-乙醇	100~78.3	5~95	78.15
水-乙腈	100~81.5	14.2~85.8	76.0
水-乙酸乙酯	100~78	9~91	70
水-二氧环己烷	100~101.3	18~82	87.8
水-甲酸	100~100.7	23~77	107.3
水-正丙醇	100~97.3	28.3~71.7	87
水-异丙醇	100~82.3	12.6~87.4	80.3
水-丙酸	100~141.4	82.2~17.8	99.1
水-四氯化碳	100~76.8	4~96	66
水-甲苯	100~110.6	20~80	84.1
水-苯	100~80.6	9~81	69.2
水-叔丁醇	100~82.5	11.8~88.2	79.9
水-吡啶	100~115	57~43	94
乙醇-乙酸乙酯	78.3~77.1	31~69	71.8
乙醇-氯仿	78.3~61.2	7~93	59.4
乙醇-四氯化碳	78.3~76.8	15.8~84.2	65.1
乙醇-苯	78.3~80.6	32.3~67.7	68.2
乙酸-甲苯	118.5~110.6	28~72	105.4
乙酸乙酯-四氯化碳	78~76.8	43~57	75
甲醇-氯仿	64.7~61.2	12.6~87.4	53.4
甲醇-丙酮	64.7~56.2	12~88	55.5
甲醇-四氯化碳	64.7~76.8	20.6~79.4	55.7
甲醇-苯	64.7~80.6	39.1~60.9	57.6
丙酮-氯仿	56.4~61.2	20~80	64.7
丙酮-己烷	56.2~69	53.5~46.5	49.7
丙酮-四氯化碳	56.2~76.8	88.6~11.4	56.1
苯-环己烷	80.6~80.8	51.8~48.2	77.7
氯仿-己烷	61.2~69.0	72~28	60.0
乙醇-苯-水	78.3~80.6~100	19-74-7	64.9

第四节 升 华

在相图上,固-液、固-气和液-气三条平衡曲线的交点(即固、液、气三相的平衡点)与固体的熔点几乎相同。虽然在该温度下蒸气压达到或超过1大气压的物质为数很少,但有很多物质,其蒸气压已经足够大,乃至只要加以减压,它们便能顺利地升华。表1-2-5列出了一些这样的化合物。很多芳胺和酚也容易升华。

升华点是固体物质的蒸气压与外压相等时的温度。在该温度下,晶体的内部甚至也发生激烈的蒸发,引起爆炸而沾污升华产物。因此通常是将升华在低于升华点的温度下进行,

表 1-2-5 某些容易升华的物质

化 合 物	熔 点 (°C)	熔点下的蒸气压 (毫米汞柱)
二氧化碳(固体)	-57	5.2(大气压)
六氯环己烷	186	780
樟脑	179	370
碘	114	90
萘	218	41
苯(固体)	5	36
邻-苯二甲酸酐	131	9
萘	80	7
苯甲酸	122	6

此时固体的蒸气压低于外压。显然,如果混合物中各组分的蒸气压相差不大,升华的分离效果就不会好。

简单的升华装置由罩有漏斗的瓷碟构成[图 1-2-38a)]。漏斗的直径应比瓷碟稍小,在漏斗的颈部疏松地塞一些棉绒。在瓷碟与漏斗之间衬一张圆形滤纸,滤纸上穿一些小孔,使固体产生的蒸气可从碟中上升,而升华物却不至落回碟内。对于少量物质的升华,图b)所示的装置非常相宜。

对于在常压下不能升华或升华很慢的物质可进行真空升华。此时可用图c)所示的装置。升华完成后,可将磨头接头稍加温热,以便于拆卸,避免升华产物因受振动而从冷凝器壁脱落。

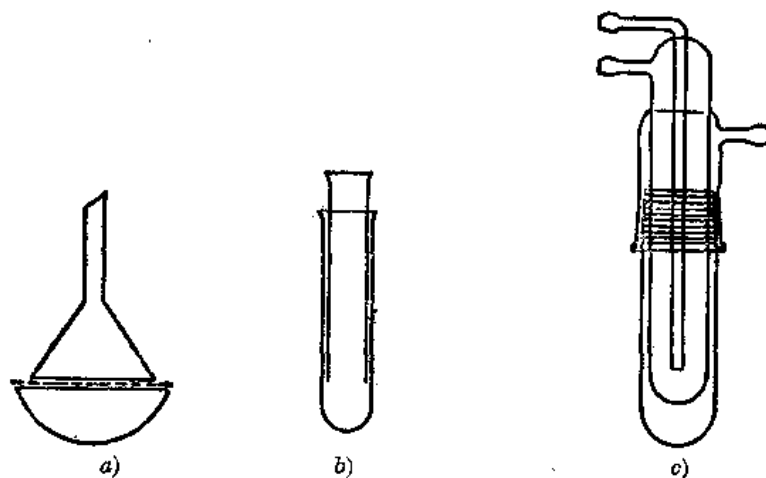


图 1-2-38 升华装置

从升华室到冷却面的距离必须尽可能短,以便获得高的升华速度。因为升华是从表面发生的,故被升华物总应研得很细。提高升华温度能使升华加快,但也使产物的晶体变得很小,且也使产物纯度降低。在任何情况下,升华温度均应低于物质的熔点。

与结晶相比,升华法的优点在于:产品通常很纯,且能方便地应用于少量物质。

第五节 提取和分配

提取可理解为将溶解或悬浮于某一相中的物质转入另一个液相。这种转移之所以可

能,是因为物质能以一定的比例在两相之间进行分配。

溶解的物质在两个液相之间的分配比例取决于能斯脱分配定律 (Nernst's Partition Law):

$$\frac{C_A}{C_B} = K \quad (1-2-19)$$

按照该方程,物质溶解在互不相溶的两个液相 A 和 B 中并呈平衡状态时,其浓度 C 之比在一定温度下为常数(分配系数 K)。但这种形式的能斯脱分配定律只是在低浓度(理想条件)下以及溶解物质在两相中的缔合状态相同时才适用。

当物质在提取剂中比在另一相中易溶得多,因此分配系数值和 1 相距很大时,物质的提取很容易。但如物质的分配系数 K 小于 100^[1],仅只是简单的提取就不足以解决问题,而必须用新鲜溶剂提取多次。

在理想情况下,分别具有分配系数 K_1 和 K_2 的两种物质在两个液相中的分配情况互不影响。倘若它们的分配系数之差足够大,便能通过简单的提取而将其分离。分离的难易程度取决于分离因数 β ^[2]。

$$\beta = \frac{K_1}{K_2} \quad (1-2-20)$$

试将 β 与蒸馏中的相对挥发度 α (见三节“简单蒸馏”)作一比较。

只是当 $\beta > 100$ 时,才能通过简单的提取将两种物质满意地分开。为了分离 $\beta < 100$ 的混合物,必须用多次分配法(见后述“多效分配”)。

可以预期,其他任何两相之间物质的分配情况也是类似的。无论是什么分配过程,物质的交换只发生在两相的界面上。因此,为了加速平衡的建立,必须尽可能地增大两相之间的界面。为此应振荡液体,或通过垂熔玻板使之分布得很细;固体则必须在提取之前研碎。但在很多实际情况下,特别是涉及固相时,分配平衡总不能完全建立。

一、固体的提取

(一)一次简单提取

将物质与溶剂置于烧瓶中加热回流,混合物趁热过滤或倾析。少量物质的提取可在装有指形冷凝管或垂直空气冷凝管的试管内进行。

(二)多次简单提取

为使提取完全,上述操作一般均需重复几次。这最好用自动装置进行。装置由烧瓶、提取管和回流冷凝管组成。烧瓶中的溶剂被部分蒸发,冷凝液滴到置于提取器内的被提固体上,然后再流回烧瓶。就这样,待分离组分在溶剂中的浓度便愈来愈高。

提取器

梯氏提取器(Thielepape Head)(图 1-2-39a)的原理是连续提取,也就是物质被从冷凝管中凝结下来的热溶剂连续渗透,提取得到的溶液连续地流入烧瓶^[3]。提取完成后,关闭梯氏提取器上的旋塞,通过侧管蒸去过量的溶剂。

[1] 按方程(1-2-19)中 K 的定义,将物质在提取剂中的浓度以 C_A 表示。

[2] 规定 $\beta \gg 1$,也就是用较大的分配系数除以较小的分配系数。

[3] 从这种意义上说,索氏提取器(见下节)不是一种连续的提取装置。



图 1-2-39 梯氏提取器

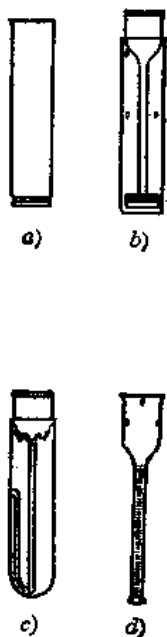


图 1-2-40 索氏提取器



图 1-2-41 半微量提取

配合不同的插管，梯氏提取器即可用于其他目的。譬如用轻溶剂或重溶剂进行连续的液-液提取，以及用来计量共沸蒸馏中所蒸出的水[见图 1-2-39b), c), d)]。

索氏提取器(Soxhlet extractor)(图 1-2-40)与梯氏提取器的区别在于侧臂的虹吸管，每当提取管内的液面达到虹吸管的顶端后，虹吸管即将提取所得的溶液回入烧瓶。被提物质的比重必须比溶剂的比重大，装置才能正常工作。

对于半微量提取以及用高沸点溶剂进行的提取，可使用垂熔玻板作提取器(图 1-2-41)。将提取器与回流冷凝管相连时，既应悬挂于瓶内产生的溶剂蒸气中，同时又须被冷凝下来的溶剂所渗透。半微量提取也可用小型的上述提取器进行。

二、液体的提取

从溶液(通常是水溶液)中提取物质是有机化学实验中一种很重要的基本操作。间歇提取也被称之为“摇出”，连续提取又叫作“渗滤”。

(一) 溶液或悬浮液的提取

水溶液(在少数情况下是悬浮液)以相当于其体积 $1/5 \sim 1/3$ 的提取剂于分液漏斗(图 1-2-42)中进行提取。如果提取剂易燃，必须首先将附近的明火全部熄灭。整个液体在分液漏斗中所占的容积不应超过 $2/3$ 。塞好后，即一手压住顶部的塞子，一手握住旋塞，小心地振荡。然后将漏斗的出口管向上，仔细地打开旋塞，释放过量的压力。振荡和释放压力必须交替地反复进行，直到分液漏斗内气体的空间被溶剂蒸气所饱和，并且压力保持不变为止。只是在这以后才能将漏斗猛烈地振摇 1~2 分钟。

如果处理的物质具有强酸性、强碱性或强腐蚀性，则必须戴好护目镜！

经过振荡后的溶液在放置时分成两相。下面的相通过分液漏斗的旋塞放出，而上面的

相却应从顶部的口中倾出。如对两相的组成有疑问,可从任一相中取出一滴,加于少量的水内,即可辨别哪一相是水层。假使物质在水中的溶解度较大,为了提高有机溶剂的提取效率,可预先用硫酸铵或食盐使水相饱和。很多系统还有形成乳状液的倾向,此时不能振摇分液漏斗,只能轻轻地回荡。对于已形成的乳状液,可加入少量消沫剂或戊醇使其破坏,也可用食盐饱和水相,或将整个溶液过滤一遍。最可靠的方法则是较长时间的放置。

有时候,由于杂有与两相都能互溶的媒介(如低级醇或二氧环己烷),致使不能层。此时可加入更多的水和有机相,从而降低媒介物的相对数量,也可以加入盐类或饱和盐溶液。

最常用的提取剂,比水轻的有:石油醚、乙醚(沸点低、高度易燃、有形成爆炸性过氧化物的倾向,水中溶解度约8%)、苯(易燃);比水重的有:二氯甲烷(沸点低,41°C)、氯仿以及四氯化碳(不可燃)。选择溶剂时,除要求对被提物的溶解度大,与被提液的互溶度小而外,还要求它对杂质很少溶解、有适宜的比重和沸点、性质稳定和毒性小。一般说来,对难溶于水的物质首先选用石油醚;对比较易溶于水的用乙醚或苯;对很易溶的则用乙酸乙酯;对于胺类,氯仿特别相宜。

在最好的情况下,亦即只作一次提取即达到完全平衡时,提出的物质的量在每一特定情况下均取决于能斯脱分配定律以及所用提取剂的数量。因此,提取通常均需重复:在水中微溶的物质应提取三、四次;对于在水中易溶的物质更需重复多次才能完全。这时连续提取法(渗滤,见下述)较为理想。

再则,每次用部分溶剂提取多次总比用全量溶剂作一次提取的效果为好。为了确定提取是否完全,可从最后一次提取液中取出少量,经干燥后,在表面皿上使溶剂蒸发,检查是否有残留物。对于有色物质,提取液无色即证明提取已经完全。

溶解于提取液中的杂质(往往是酸或碱)通常也必须除去。为此可加以洗涤,也就是用稀的碱(通常是碳酸钠或碳酸氢钠)或酸的水溶液对得到的提取液进行提取。最后再用水洗提几次。

在此过程中必须牢记,当以碱金属的碳酸盐进行洗涤时,生成的二氧化碳能在分液漏斗内形成相当大的压力,故必须谨慎地多次排气。

最后,将提取液以适当的干燥剂(见第一章第十节)干燥。

(二)用渗滤法连续提取

凭借渗滤器(图1-2-43和1-2-44),只要用很少量的提取剂即可对液体进行连续提取。在渗滤器中,溶剂在烧瓶内连续蒸发,在回流冷凝管中冷凝后,以小滴流经待提取的溶液,然后溢流而回入沸腾的烧瓶中。利用这种方法,甚至分配系数 $K < 1.5^{[1]}$ 的物质也能进行有效的提取。

必须记住,液相在受热时会膨胀。故于渗滤器中使用轻质提取剂[图1-2-43a)及1-2-44]时,(冷的)下层液相决不能充注到溢流管口。当用重质提取剂[图1-2-43b)]时,在提取溶液之前,应先加入少许下层的液相。

半微量连续提取可使用装有适当插管[图1-2-39b), c)]的梯氏提取器,与图1-2-43相应



图 1-2-42 分液漏斗

[1] 见第51页的注。

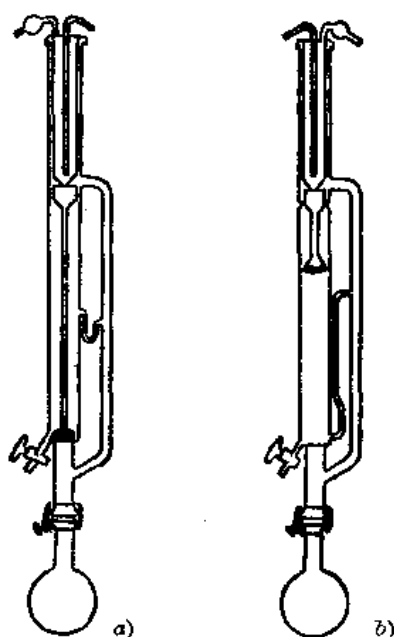


图 1-2-43 渗滤器

a) 用于轻质提取剂 b) 用于重质提取剂

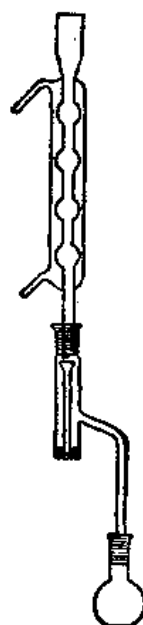


图 1-2-44 科屈-斯招依代(Kutscher-Steudel)半微量渗滤器

的小型装置(图 1-2-44)也很适用。

三、多效分配

多效分配是一种多级提取过程,在过程中,两液相彼此逆流,不断地达到平衡,也就是说,已含有部分溶解物质的提取液与新的起始溶液相接触,而已被部分提取过的溶液又接触新的提取剂。

为了分开分离因数仅只略大于 1 的那些物质的混合物,此法具有重要的实践价值。

多效分配与提取的相互关系,和精馏与简单蒸馏之间的关系相同。它们分离级数的概念也有着类似的含义。

为了理解物质在多效分配条件下的表现,可参阅图 1-2-45。在第一个分配容器(譬如一个分液漏斗)中,下层溶有 100 份物质,用同体积的提取剂(上层, S_0)处理该溶液^[1]。将混合物振荡(图中以双箭头表示),直到平衡建立为止。在分配系数 $K=1$ 的情况下,结果在两相中将各含 50 份物质。这就是第一步分配。将上层转入下一个分配容器,并以新的下层(U_1)处理;而含有物质的下层则以新的上层(S_1)处理。这个过程称为第一次转移。在平衡重新建立之后,再进行一次转移(第二次转移),如此等等。经过三次转移后,在分配容器 1 和 4

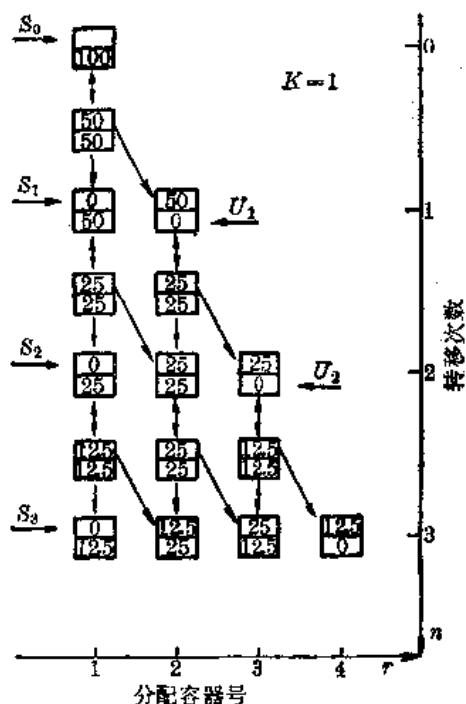


图 1-2-45 多效分配的原理

建立之后,再进行一次转移(第二次转移),如此等等。经过三次转移后,在分配容器 1 和 4

[1] 两相必须互相饱和。

中,将各有 12.5 份物质,而在容器 2 和 3 中则各含 37.5 份。可见中间的分配容器内物质的含量最大。如果分配的容器数更多,便得到图 1-2-46 中虚线所示的钟形曲线。

倘若物质的分配系数不等于 1, 则其含量的最高值将移向较高或较低序号的分配容器。图 1-2-46 所示即为 $K=3$ 和 $K=0.33$ 的曲线。

如果分配系数分别为 $K=3$ 和 $K=0.33$ 的两种物质同时处于起始溶液内, 分配后也能得到上述两条曲线所示的结果。也就是说, 两种物质已经过分配而得到分离(分级分离)。倘若没有干扰因素(如缔合物的形成、物质之间的相互作用或物质与溶剂之间的相互作用), 分配的结果可用计算法得出, 精确度相当高。

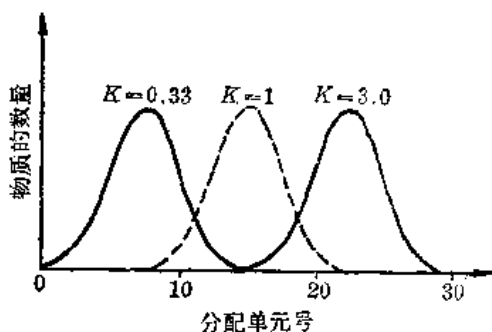


图 1-2-46 多效分配的结果

实际上所用的分配过程各有区别, 其不同点在于: 分配的两相是分批转移或均匀地(连续地)转移; 待分离物质是在分配过程开始时一次加入, 或在每一步分配中逐渐加入; 提取剂是添加在分配装置的前面或加在中间的分配容器中。上述分批的分配程序能使每一级都达到完全的平衡, 从而能获得分析精确度[克拉希(Craig)分配]。然而, 最有效的分离却是在另一种情况下达到的。这就是在每一步分配中, 将物质分成小份加入中间的分配容器内[奥基夫(O'Keeffe)分配]。工业上已发展出具有几百个分配元件(即几百步)的自动分配装置。详细情况可参阅本篇所附的参考文献。

四、分配层析

在分配层析法中, 混合物按照上述原理在两相之间进行分配, 其中一相是流动的(流动相), 另一相则固定在载体(纤维素、硅藻土、硅胶、淀粉等等)上(固定相)。所以这是均相多效分配原理的一种特殊运用^[1]。其中的分离级数很多, 因此分离效率也很高。分配层析主要是一种分析方法, 但制备性的程序也有报道。

(一) 纸层析

纸层析是一种微量的方法, 固定相的载体是制成特种滤纸的纯纤维素。这种滤纸必须纯度很高而且质地均匀^[2]。各种型号的区别乃在于其厚度和吸附性不同。在大多数情况下, 固定相是原先就存在于纤维素上的水分, 但也可用不同的溶剂(硅酮油、石蜡油、汽油)浸渍滤纸作为固定相。将待分离物点于滤纸的某一处(起始点)。流动相移动(展开)时, 就发生了分离。纸层析系在密闭容器中进行, 容器内的气氛必须为所用溶剂体系中的各种组分所饱和。最重要的几种展开方法见表 1-2-6。展开完成之后, 物质斑点的位置以 R_f 值(比移值)鉴别:

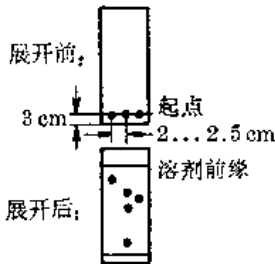
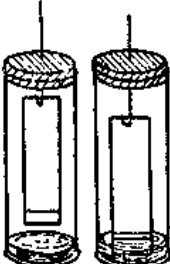
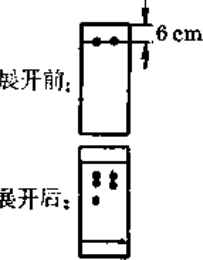
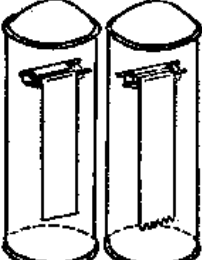
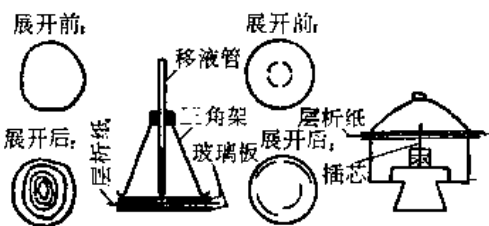
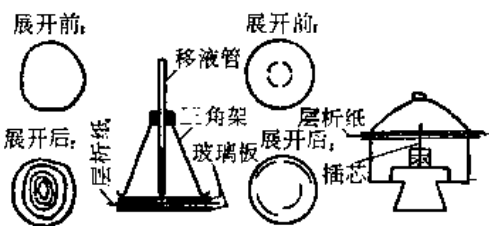
$$R_f = \frac{\text{从起始点到物质斑点(中心)的距离}}{\text{从起始点到溶剂前缘的距离}} \quad (1-2-21)$$

R_f 值是每一个化合物的特征数值, 很多化合物的 R_f 值已经计算出来, 可用于鉴定。但 R_f 值在很大程度上受溶剂和温度以及滤纸质量的影响, 故重复性常常很差。因此在制备未知物

[1] 除纯粹的分配过程外, 根据载体的性质、吸附和离子交换也起某种作用。

[2] 国内用“新华”牌滤纸, 有时也使用英国的华特曼滤纸(Whatman papers)。

表 1-2-6 纸层析

方 法	展开前和展开后的滤纸	装 置	优 点	缺 点
上升法: 滤纸悬挂于层析槽中, 其下缘浸在流动相内, 流动相因毛细力而上升。			装置简单; 可定量。	重力与毛细力相反, 故当上升高度约达 20 厘米时, 上升速度即显著降低, 只能用于 R_f 值差别较大的物质。
下降法: 滤纸上缘浸在流动相内, 流动相因重力而向下移动。		 洗提层析谱	流动和移动速度快; 展开距离没有限制; 可分离 R_f 值差别较小的物质, 并可以定量。	装置比上升法复杂。
水平径向法: 流动相连续供应到圆形层析纸的中心。			操作迅速; 展开层狭窄, 界线清楚; 分离效果比前两种方法好。	只能定性; 用所谓“扇形法”时(滤纸分成扇形, 参见第二栏), 才可能同时展开对照物质。

质的层析谱时, 总是同时展开一个已知物作为对照。如果已知物质的 R_f 实验值与报导值不同, 则所有其他 R_f 值必须按同样的比例校正。

纸层析也适用于检验物质的纯度。为此, 建议至少要用两种不同的溶剂体系对试样进行层析, 以使结果可靠。

兹将以水为固定相的上升法纸层析的程序介绍如下。

【流动相的制备】

将所选定的溶剂体系^[1]的各组分按预定的比例在分液漏斗中混合。如果呈现两相, 则通过振摇而使其互相饱和; 使用有机相。

【点样】

将选用的滤纸裁成小条(宽度根据所用的层析槽决定, 但长度不应超过 30 至 35 厘米), 在距底边 3 厘米处用铅笔划一条直线。起始点即标在线上, 点与点之间的距离以及边缘点距纸边的距离均为 2~2.5 厘米。将试样溶于水或易挥发有机溶剂中。溶液的浓度, 对每一组分而言均应为 1% 左右。用特制的移液管在起点线上点入大约 2 立方毫米溶液(约相当于每一组分 20 微克), 使其形成一个直径约 1 厘米的斑点。作为一种权宜措施, 毛细管

[1] 对于有关的各类物质, 使用其 R_f 值表中所列的溶剂体系。

(譬如测定熔点的毛细管)也可用来点样。点样之后让溶剂蒸发。

在通过比较斑点的大小来进行半定量或定量的实验中,所点的溶液数量必须精确,故需使用标有精确刻度的点样管,或用微型注射器。如果溶液较稀而又不便浓缩,则必须细致地多次点样,以保证能够获得足够鲜明的层析谱。此时必须耐心,一次点样之后,务必等待溶剂挥发后再点第二次。否则将使样品点过大,在展开时即会发生组分重迭、拖尾或扩散的现象。

【展开】

将流动相倒入层析槽至大约2厘米高,将点有试样的滤纸条悬挂于槽中,使其既不接触器壁,也不接触液体。密闭放置过夜。然后——如有可能,最好不开启层析槽——使滤纸条的下缘浸入流动相中约0.5厘米深(见表1-2-6中的图)。当溶剂升到20~25厘米左右时,取出滤纸,用铅笔标出溶剂的前缘,让其干燥。

【显色】

如果展开后的斑点不能直接看出,或不能在紫外线下看出荧光,则可喷一种适当的、能与有关组分产生颜色的试剂使斑点显色(喷雾器见图1-2-47)。将其置于碘蒸气中显色也是常用的办法,但形成的色斑可能会很快消退。

(二)在分离柱内的分配层析

将涂有固定相的载体(硅藻土、硅胶、纤维素粉末)装填在柱内(参见图1-2-50),将待分离的混合物溶于流动相,倾入柱的上端。混合物溶液渗入固定相后,再用流动相洗提,直到混合物中的各组分在柱内形成彼此分离的区带为止,也可以干脆从柱的下端将各组分一一分离出来。洗提出的物质可利用适当的反应检测(待分离物量与载体量之比为1:1000至1:3000)。

(三)气体层析(气相色谱)

气体层析是一种有效的、现代化的分离方法。其中,物质的混合物在固定的液相与流动的气性气体之间进行分配,而物质是以气相移动(故称之为气-液分配层析)。它只能用于能够气化而不分解,或虽然分解,却形成一定气相产物的那些物质。从示意图1-2-48可以看出气体层析的操作方式。

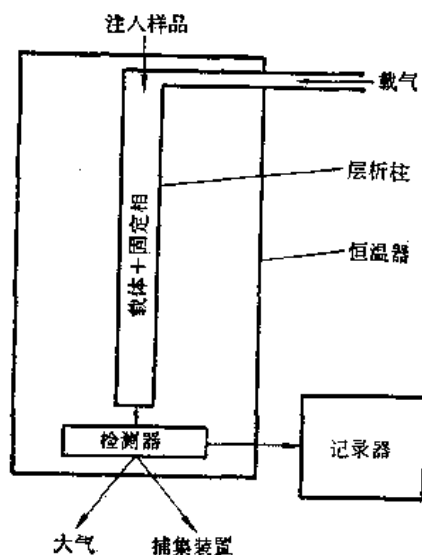


图 1-2-48 气体层析操作方式示意图

分离柱(直径4~6毫米)中装有涂着固定相的固体载体。有时也用很细的、不装载体的柱——所谓毛细管柱(直径0.25毫米)。在毛细管柱中,固定相系以液膜形式润湿柱壁,使气体(载气)(氢、氮、氦、二氧化碳)以恒定的压力梯度流经分离柱,混合物则加于柱顶的载气内。载气携带混合物通过分离柱,而混合物中的各组分则按照其分配系数在气体和液体间进行分配。分离出的各组分在柱的末端用适当的检测系统加以测定和记录。气相色谱的最佳操作温度(0~400°C)系根据各个具体的分离问题而定,温度用恒温箱维持。

固定相由蒸气压很低(在操作温度下小于1毫米汞柱)的有机液体组成[譬如石蜡油、硅

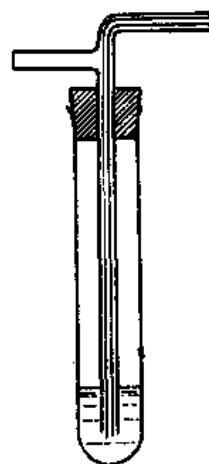


图 1-2-47 喷雾器

酮油、磷酸三(甲酚基)酯、邻-苯二甲酸二壬酯、聚乙二醇、聚酯等等], 吸附活性低而表面积大的物质特别适合于作载体(如硅藻土、粘土)。这些材料能使分离液分布成很大的表面积, 又不至于因吸附力的作用而妨碍液体和气体之间的分配平衡。

原则上说, 分离出的气态组分可以利用该气体或蒸气的任何一种物理性质在检测器中进行测量。特别适合的方法是测量热导(热导检测器、导热析气计), 以及当气体被燃烧或受到辐射时测量电离电流(火焰离子化检测器、辐射电离检测器)。检测器发出的信号用灵敏的补偿式记录器记录, 就产生了气相色谱图。

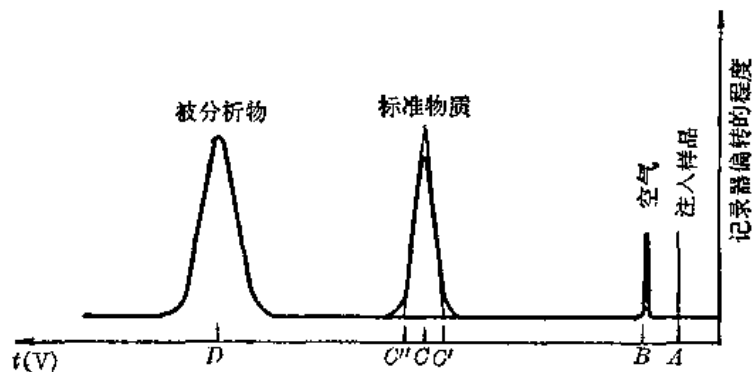


图 1-2-40 气相色谱示意图

分离出的组分在色谱图中表现为峰(谱带), 峰的面积与相应组分的量成正比。从出现空气峰到出现组分峰的最大值所经过的时间($\overline{BC}$ 或 $\overline{BD}$)称之为保留时间 t_R 。当气体流速恒定时, 与这一时间相对应的气体体积即称之为保留体积 V_R 。保留时间和保留体积是物质的特征参数, 其意义与 R_f 值相同(见“纸层析”)。实际上, 气相色谱中不是使用它们的绝对值, 而是将标准样品与待鉴定物质相混合, 然后测出相对的保留值。

$$R_{rel} = \frac{\overline{BD}}{\overline{BC}} \quad (1-2-22)$$

与精馏相似, 柱的分离效果用理论塔板数 n 来说明(见第41页)。该数值随柱长度的增加而增大。此外, n 还取决于若干其他参数, 诸如固定相的类型和数量、柱温、气体流速、以及载气的性质和压力等等。在实验条件不变时, 存在下面的关系:

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{C' C''} \right)^2 \quad (1-2-23)$$

用市售气相色谱仪, 层析柱的长度为2米时, 分离效果约相当于2,000块理论塔板。用30米长的毛细管柱时, 分离效率还能提高10~20倍。精密的仪器能达到500,000块理论塔板的分离效果。

正确地选择固定相对于柱的分离效率也有决定性的意义。此时应考虑下述因素: 非极性物质的混合物在非极性固定液中的分离是按沸点顺序; 极性混合物在非极性固定相上的移动比非极性混合物快; 随着固定相极性的增加, 极性化合物比同沸点的非极性物质更强地滞留于柱内。

譬如, 石蜡、硅酮油、磷酸三(甲酚基)酯都适用于分离烃类和低极性的烃衍生物(卤代烃); 而邻-苯二甲酸双烷基酯则适用于分离含氧化合物(醚、酯、酮、醛等等); 含水的混合物可以用聚乙二醇获得良好的分离。

如果固定液的选择性不足以解决预定的分离问题,也就是对于沸点相同而化学结构不同的物质的保留值没有显著差别,则可以将极性不同的柱结合起来使用。

气相色谱可用于有机混合物的定性和定量分析。定性分析方面最重要的用途是物质的鉴定和纯度的检验。检验纯度时,至少须用两种极性不同的固定相进行层析。倘使在每一种情况下都只有一个峰,一般即可认为该样品是纯粹的物质。

为了鉴定,首先应测定待鉴定物质的相对保留值。正戊烷及其他正构烷烃业经证明是很好的标准化合物。将测得的相对保留值与文献中的表列数据加以比较常可推测出这些组分的结构。使用极性不同的固定相另作一次分离能减少作出错误结论的可能。若将待鉴定物质的标准样品与未知物混合后再作层析,则鉴定更加可靠。

根据气相色谱图定量时,可从各个峰的面积之比算出初步近似值。如果向混合物中加入精确计量的标准样品,然后再根据所得图谱计算面积之比,定量将更加准确。有些市售的气相色谱仪内装有积分仪,能通过积分线的高度来显示图谱中各组分的质量比。

气体层析法的高分离效果也愈来愈多地被用于混合物的制备性分离。分离出的物质在层析柱的末端用冷阱冷冻下来,以备作进一步研究(元素分析、光谱、生物试验等等)。

与其他分离法相比,气体层析法的优越性在于能在短时间内完成高效的分离,所用样品的量很少(载体柱为0.5~30毫克,毛细管柱为10~15微克),工作量较少。而且定量与定性分析可以同时完成。

(四)高速液相层析

利用普通的层析柱(见第(二)小节“分离柱内的分配层析”以及下述的“吸附层析”)可以完成较大数量样品的分离,这是比气体层析和毛细管柱层析优越的地方。但与后二者相比,其分离效率和分离速度都比较差。高速液相层析正是为了解决这一问题而发展起来的。

理论研究表明,为了提高层析柱的分离效率和分离速度,最重要的是提高柱的理论塔板数 n ,其次则需适当增加各组分的相对保留值。而提高 n 的关键,乃在于改进层析柱填充剂的结构和性能。普通层析柱中所用的载体不但颗粒较大(大于100微米),而且大小不一致(有相当宽的分布范围),形状也不规则。这就使柱的填充不可能非常均匀,从而必然导致流动相的涡流,引起色谱区带的扩散。再则,这种填充剂颗粒既大,其中的孔隙又一直深入到颗粒的内部(即所谓“全多孔型”),被分离物不可避免地有部分会进入深孔。而物质向孔内和向孔外的扩散也必然使整个柱的传质不均匀,这也将导致区带扩散。针对这些缺点,在高速液相层析中采用了两种类型的填充剂。一是薄壳型。它是以大小均匀(直径范围很窄)的、坚实的小颗粒(直径数10微米)作为核心,在它外面包一层很薄(约1微米)的多孔层析材料(如硅胶、氧化铝、聚酰胺或分子筛)。由于包层的厚度只有1微米,这种填充剂的孔隙很浅,再加之粒度均匀,这就消除了样品分子在深孔中的缓慢扩散,解决了区带扩散的问题,而且能形成致密、均匀的载体层。另一种高速液相层析的填充剂,是直径很小(5至10微米)、范围很窄(几微米,甚至1微米)的全多孔型硅胶微粒。由于其直径很小,故虽为全多孔型,仍然消除了深孔,也就解决了由深孔而导致的传质问题。与薄壳型相比,全多孔型的优点是比表面较大,故样品容量也大。譬如Zorbax就是一种很好的全多孔型填充剂。用它装成的层析柱,每公尺可达40,000块理论塔板,而且流速可以达到10毫升/分钟。这种全多孔型的主要缺点,乃在于必须采用特殊的装柱技术(如匀浆充填法)才能制成均匀的铺层。

向这样的填充剂上涂以适当的固定液,便可以进行液-液分配层析。我们还可以利用化

学键合作用, 将具有极性的某些有机化合物结合到多孔的填充剂表面上作为固定相。这样形成的固定相非常稳定, 克服了一般液-液分配层析中固定液不甚牢固, 容易随产品一同被洗脱的麻烦。

此外, 与上述两种填充剂相对应, 如以离子交换树脂代替硅胶, 制成以玻璃珠为核心的薄壳型树脂或全多孔型树脂微球, 便可以进行高效的离子交换层析。

如果只向柱中装入填充剂而不涂固定液, 则可进行液-固吸附层析(见下面第六节)。

填充剂的改进提高了层析柱的效率, 但引起了一个新的问题: 在这样致密的填充柱内洗脱液很难流动, 因此必须在柱顶加以高压。高速液相层析之所以曾被称为高压液相层析, 其原因正在于此。所用压力通常为 $150 \sim 250$ 公斤/厘米², 甚至高达 500 公斤/厘米²。而这种高压下的洗脱又势必产生其他特定的要求: 层析柱和进样器都必须能够耐受与此相应的压力, 以及洗脱液需要预先脱气^[1]等等。

前已提及, 为了提高层析柱的分离效率和分离速度, 除提高柱的理论塔板数 n 外, 增加各组分间的相对保留值也是一种有效的措施。为此, 最好是改变移动相的极性, 即进行“梯度淋洗”。所谓“梯度淋洗”, 乃是将两种甚至两种以上极性不同的溶剂按照预定的、随时间而改变的比例混合, 从而使洗脱液的极性连续地, 或阶梯形地变化。一般的高速液相色谱仪都附有这样的装置, 而且还能自动地描记出溶剂梯度的峰形。

此外, 程序升温控制、程序流速控制、重复分离, 以及联用不同的柱等措施也能提高分离效能。

可以认为, 高速液相层析是以经典液相层析为基础, 利用气体层析的理论而发展起来的一种新技术。它的分离速度比经典的柱层析快数百倍, 其样品容量亦可大至数克的规模, 从而兼具了经典柱层析和气体层析二者的优点。现在这种仪器已发展到比较成熟的阶段, 在化学分析, 尤其是生物化学和植物化学的研究中占有重要地位。

第六节 吸附和吸附层析

吸附可理解为物质在固体表面的浓集^[2]。

不同的固体对有机化合物的亲和力有所不同, 在有机实验室中, 这一特性已被用于混合物的分离。

我们将吸附的固体称之为吸附剂, 而将被吸附的物质称之为被吸附物。吸附剂可区分为非极性吸附剂和极性吸附剂两类。

非极性吸附剂: 活性炭、某些有机树脂(如 Wofatit E, Decolorite, S-30, S-35)。

极性吸附剂: 氧化铁(Fe_2O_3), 氧化铝、硅胶、碳水化合物(淀粉、糖、纤维素)。其活性按排列顺序递降。

极性吸附剂特别重要。它们对被吸附物的亲和力随着被吸附物的极性而增加。因此水被吸附得特别牢固, 而且吸附剂的活性表面被水分子占据得越多, 它对其他极性比水低的物质的吸附力便越小。就氧化铝而言——这是最常用的一种吸附剂——习惯上按活性将其分

[1] 因为层析柱顶具有高压, 而出口处却为常压, 洗脱液若不脱气, 其中的气体必将在出口处放出, 从而影响检测的灵敏度。

[2] 关于吸附的物理原理请参阅物理化学教科书。

为五级,可用颜料标定^[1]。各级的含水量为:

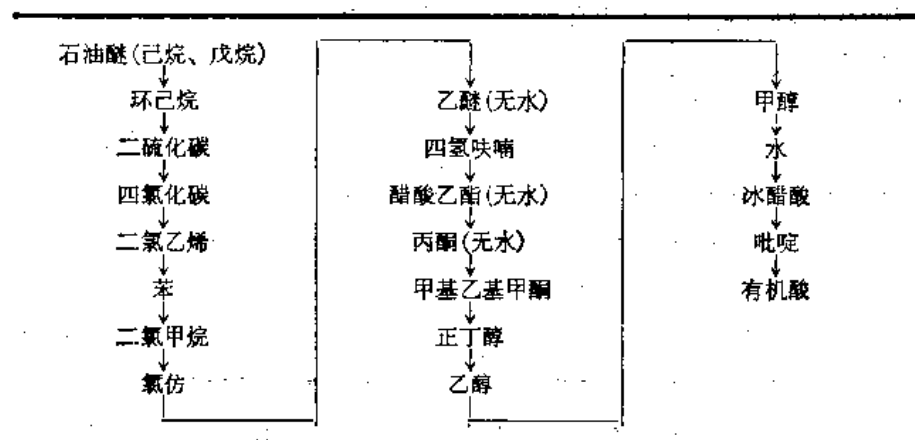
I级(活性最高)0%, II级3%, III级4.5~6%, IV级9.5%, V级13%。氧化铝又有中性、酸性和碱性三种形式。

有机化合物的吸附性不仅取决于其极性,而且也取决于其分子的大小以及可被极化的程度。

各类化合物对极性吸附剂的亲合力大致上按下列次序递增: 卤代烃<醚<叔胺, 硝基化合物<酯<酮, 醛<伯胺<酰胺<醇<羧酸。

该顺序同样也适用于溶剂。由此可见,极性吸附剂从非极性溶剂中吸附有机物将比从极性溶剂中的吸附为强。反之,已被吸附的物质可以被溶剂从吸附剂上取代下来,只要溶剂对吸附剂的亲合力比被吸附物强就行。按照溶剂从吸附剂上解脱(所谓“洗脱”)被吸附物质的能力,可将溶剂排成下列“洗脱力”顺序(表1-2-7)。

表1-2-7 洗脱力顺序^①



① 洗脱力按箭头方向递增。但这只是大致的规律,洗脱力还与吸附剂及被吸附物有关。

对非极性吸附剂活性炭而言,情况大致相反。

必须记住,分子的极化总是与吸附有联系的。极化能使物质对光、空气、湿气以及氧化剂的敏感性增加。

一、溶液的脱色

溶液脱色的目的,是除去对反应主要产物的结晶有干扰的有色副产物(一般为分子量较高的化合物)。倘若这些杂质的物理和化学性质与主要产物有着显著的差别,便可加入适当的吸附剂而将其从溶液中选择性地除去。被吸附的杂质连同吸附剂一同弃去。

为了避免主要产物的损失,吸附剂的用量必须尽可能地少。极性溶剂的溶液可用活性炭脱色;非极性溶剂(己烷到氯仿,参见“洗脱力”顺序)的溶液用氧化铝、Wofatit E 等等只用于水溶液。

搅拌法主要用于以活性炭所进行的脱色,是以活性炭处理待脱色的冷溶液,然后再搅拌或沸腾一段时间。

[1] 关于氧化铝的活化和活性的测定参见: 1. 中草药有效成分的提取和分离, 上海药物研究所编, 第69~73页, 上海人民出版社, 1972; 2. G. Hesse et al., Angew. Chem., **64**, 103(1952)。

将氧化铝干燥为I级活性的操作法参见: H. Brockmann and H. Schodder, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **74**, 73(1941)。

将活性炭加入热溶液时必须十分小心。由于过热溶液的暴沸,以及原被活性炭所吸附的空气猛然放出,会产生大量的泡沫。

吸附了杂质的吸附剂用过滤法——必要时可加入助滤剂(如硅藻土)——或离心法分离。如有必要,还可重复脱色。以活性炭脱色时应该记住,敏感物质很容易被炭上所吸附的氧所氧化,在热溶液中尤其如此。

过滤脱色法主要用于氧化铝和 Wofatit E 等等脱色剂,是将吸附剂装在短而粗的柱内,或铺在布氏漏斗或烧结玻璃板漏斗中,再使待脱色的冷溶液通过吸附剂层进行过滤。当整个吸附剂层由无色变为深色时,即表明它已失去吸附作用。

二、吸附层析

混合物可利用吸附层析经过反复的吸附和解吸而被分离为纯组分。吸附层析是一种有效的分离方法,特别用于分离少量物质,也就是在实践中不可能通过蒸馏或重结晶而分开的、少量的复杂化合物。此外,当化合物由于沸点很高或热稳定性很差而很难,甚至不可能蒸发时,也可以利用吸附层析。

吸附层析可在“分离柱”上进行。这就是用一根垂直的玻璃管,内装适当的粉末状吸附剂作为固定相,使待分离或待提纯的物质的溶液(流动相)在重力的作用下自上而下地流过吸附剂。此时混合物中的各个组分便按照它们与溶剂以及与吸附剂的亲合力的不同而受到不同程度的吸附(就是说,以不同的速度向下移动)。在理想情况下,每一组分都将集中在它自己的那一段狭窄的吸附层内。如果待分离的物质具有颜色,或者吸附层能方便地通过其他方法——譬如在紫外线作用下产生的荧光——而加以辨别,则只要推出柱内的吸附剂,在适当的部位将其分开,就可以将各组分分别提取出来。但这种机械的处理方法如今并不常用。实际上,最好是使用更多的溶剂将各组分从柱内分段洗出(洗提)。在这“液体层析谱”中,吸附较强的物质在洗提液内后出现,而吸附较弱的物质先出现。

图 1-2-50 所示的玻璃管均可用作分离柱。根据待分离物质的量,常用的尺寸有 15×1 厘米, 25×2 厘米, 40×3 厘米,以及 60×4 厘米。管底疏松地垫一层棉绒或玻璃绒,粗管则可加用多孔瓷板。洗提的溶剂用滴液漏斗加入柱内,也可以用图 1-2-50a) 所示的玻璃管加入。

在现代化的实验室操作中,借助于分段收集器自动地将洗提液分成若干小份。该自动装置可以是利用电学方法(光电管)来计算落入接受器的洗提液的滴数,也可以通过计量洗提液的体积来自动地更换受器。

最常用的吸附剂是氧化铝和硅胶。层析柱中的吸附剂应充填得非常均匀,这对分离的成功非常重要,必须绝对避免固定相中出现空气泡、疏密不匀或裂缝。最好将吸附剂——必要时可仔细地预先干燥——与溶剂调成浆状,然后将这悬浮液慢慢地倒入已经装有少量溶剂的层析柱内,同时轻轻地敲击层析柱。最后用一点洁净的粗砂或棉绒覆盖吸附剂的顶部。在此过程中,如溶剂过多,可将其从柱底缓缓放出。但必须小心,层析柱中的溶剂决不能流到吸附剂的表面以下,因为一旦发生

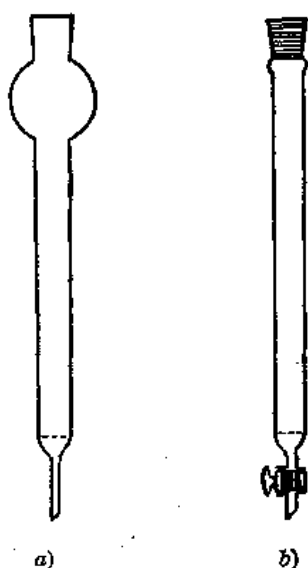


图 1-2-50 层析柱

这种情况, 哪怕只是片刻, 固定相中就会形成裂缝。

层析柱装好后, 将待分离混合物用洗提力较低的溶剂配成尽可能浓的溶液, 加入柱内。被吸附物对吸附剂之比应为 1:100 左右。溶液渗入吸附剂后, 即可加入更多的同种溶剂进行洗提。为使吸附平衡能够建立得比较理想, 洗提液的流速不宜太快 (对于 40 厘米长的柱, 大约 3~4 毫升/分钟)。

倘若洗提液的流出速度太慢, 则可以从柱顶增加压力。加压的办法有: 增加柱中吸附剂上的液面高度, 使用图 1-2-51 所示的加压装置; 或者利用从钢瓶中放出的压缩气体。当然, 后者必须附加适当的减压和安全装置。另一方面, 也可以将柱的底部抽成轻度的真空, 但应考虑到溶剂在真空下的蒸发。

收集流出的洗提液时, 以 0.5~10 毫升作为一份, 用适当的分析方法可以判断其中是否含有被洗提的物质。倘使被洗提物为固体, 通常是将洗提液在轻度真空下蒸发, 并测定残余物的熔点。如果所用的溶剂对该物质并无洗提能力, 或当一种组分被洗提之后, 流出的液体便只是纯粹的溶剂, 则必须提高溶剂的洗提能力。为此, 可向其中掺入洗提力顺序表中后面的那一种溶剂, 掺入的数量从 1~2% 开始, 以后逐步增加, 同时检查是否已有另一种物质从柱中被洗提出来。将该程序一直继续到所有组分均被洗提为止。

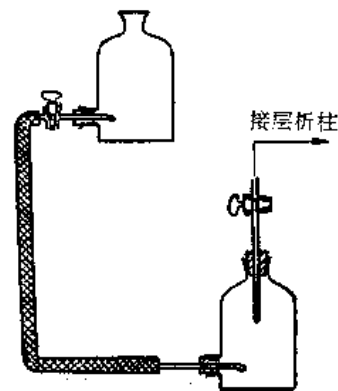


图 1-2-51 加压洗提装置

三、薄层层析

薄层层析也是一种吸附层析, 它是在“一支剖开的层析柱”——实际上就是一块涂有吸附剂薄层的玻璃板上进行操作。作为一种微量的方法, 它只需要很少的试样, 所费的时间也很少。其操作程序与纸层析相似。

吸附剂层的载体是玻璃板 (50×200 毫米, 200×200 毫米), 吸附剂主要是硅胶或氧化铝与石膏的混合物 (石膏作粘合剂), 将其加水调成糊状以备铺板。为了获得厚度均匀的涂层 (250~500 微米), 可以使用市售的涂布器。涂好的潮湿薄板于空气中干燥, 然后在高温 (105~150°C) 下活化。吸附层的活性随含水量的降低而增加。经过活化的层析板在使用前应保存于干燥器内。

将待分离物溶于极性尽可能低的溶剂, 配成大约 1% 浓度的溶液。待分离物的点样量最好经过预试验确定。浓度太高将使分离效果下降并导致拖尾现象。不产生拖尾而能清楚地分离出来的物质的量随吸附剂的活性和厚度而增加。

溶剂的选择仍以表 1-2-7 为指导原则。分离未知的混合物时, 可以先用苯或氯仿, 根据分离的情况, 再考虑改用极性较大或较小的溶剂。正如纸层析一样, 展开可用上升法、下降法或者水平径向法。

层析谱的识别也是利用 R_f 值。当溶剂不变时, 其重现性特别取决于吸附剂活性的稳定性、层析槽内的饱和度 (见下述)、薄层的厚度以及温度。

薄层层析可用来鉴定物质、检验反应产物的纯度 (均一性) 以及定性地掌握反应的进程。故其应用范围与纸层析相当。但和纸层析相比, 薄层层析具备一些基本的优点, 这主要是: 所需的时间较少; 能在较小的展开距离下获得清晰的分离效果; 可用腐蚀性的试剂、甚至用

烘烤使其碳化的方法来显示物质的斑点；以及由于检测的最低极限量约比纸层析低 10 倍，故试样消耗量也更少。

进行柱层析分离之前，用薄层层析作预试验以帮助确定条件也很适宜。但必须记住，“完整的”柱的分离效果不如“剖开的柱”，也就是不如层析板。此外，在适当条件下，薄层层析也可用于混合物的制备性分离。

【上升法薄层层析的实验程序】

(1) 五块层析板(200×200 毫米)的一次涂布

取 25 克吸附剂，与 50 毫升蒸馏水一同置于密闭的三角烧瓶中猛烈振荡 40 秒钟。将所得的悬浮液立即倾入涂布器，在玻璃板上涂成均匀的薄层〔玻璃板已预先顺次排列在工作垫板上，见图 1-2-52a), b)〕。当薄层由于在空气中干燥而变得不再透明时(约经 15 分钟)，即可将层析板垂直置于干燥箱中活化。

倘使没有适宜的涂布器，则可按下述程序进行：将含有粘合剂的吸附剂悬浮在氯仿中，把悬浮液倒在玻璃板上，尽可能涂匀。溶剂蒸发后(必要时可置于干燥箱中)即可使用。另一种方法是用玻璃棒将不含粘合剂的吸附剂均匀地铺制在玻板上，玻璃棒的两端裹有布条或套以塑料管，其厚度与所欲铺制的薄层的厚度相等。(吸附剂层应该是铺在板上，而不是滚压在板上。)

上述权宜办法的优点是比较简便，缺点是 R_f 值的重现性较差。

(2) 点样

用毛细管将样品溶液点在距层析板底边 1.5~2 厘米的水平线上，各点彼此相隔 1~2 厘米，边缘点与层析板侧缘的距离亦不小于 1.5~2 厘米。起始的样品点必须尽可能小(直径 2~3 毫米)，使用不含粘合剂的层析板时，应将样品溶液小心地滴在板上。

标出溶剂前缘上升的预定高度(大约 10 厘米)。为了核对分离条件，可将由三种染料^[1](甲基黄、苏丹红 G、靛酚)组成的斯他尔(E. Stahl)试验混合物点于层析板的边缘，并于展开后记录各染料的 R_f 值(或移动距离)。

(3) 展开

展开在密闭的层析槽内进行[见图 1-2-52c)]，槽内的气氛必须为溶剂蒸气所饱和。

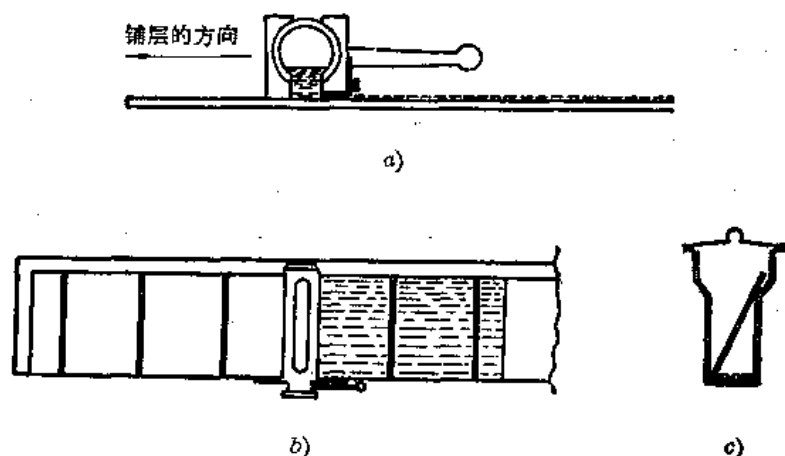


图 1-2-52 薄层层析的装置

[1] E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.

为此,可将几片滤纸条衬于槽的内壁并浸及槽内的溶剂,静置约 30 分钟。展开时,层析板浸入液体中的深度必须达 5~7 毫米。

对于不含粘合剂的薄层,应该使用扁平的层析槽(因为吸附剂层的机械稳定性较差,层析板在扁平的槽内倾斜角较小,可以避免薄层脱落)。

(4) 斑点的显色和检定

展开之后的层析板置于空气中干燥。对于无色的物质,可在紫外线下观察荧光^[1],用碘或溴的蒸气处理,或者对它喷以适当的试剂^[2](浓硫酸、铬酸、高锰酸钾/硫酸等),也可以干脆使其碳化(将层析板加热至 300~400°C)。

对于不含粘合剂的薄层,最好趁它仍然潮湿的时候就喷涂显色剂,因为这种薄层既然不牢,如待干燥之后再行显色,就有可能使其遭到破坏。

四、干柱层析

本法系以掺有荧光指示剂的氧化铝(100~200 μm , II 级或 III 级活性)或掺有荧光指示剂的硅胶为吸附剂。对于每克待分离物质,吸附剂的用量约为 300 克。将吸附剂以干燥状态装入直径 2~5 厘米、带有垂熔玻板的玻璃柱(图 1-2-53)或同样直径、下端熔封并垫以玻璃绒的尼龙管内。为了使吸附剂充填得均匀而又致密,在装填玻璃柱时,可以沿着柱壁轻轻地叩打;对于尼龙管,则可将其在台面上反复地垂直跌落。从装填吸附剂开始直到层析完成,玻璃管下的旋塞均应打开;对于尼龙管,当填入玻璃绒从而保证吸附剂不致泄漏之后,即应向其熔封的底部插入一支针管。

为将待分离物投入柱内,可将样品溶于最小体积的溶剂,借毛细滴管将此溶液均匀地加于柱顶,等待溶剂被吸附剂完全吸干。一种更好的加料程序是:将待层析的样品溶于适当的挥发性溶剂(如乙醚、轻石油醚、二氯甲烷),加入相当于样品五倍量的吸附剂(与层析柱中的吸附剂相同),让溶剂挥发后,将这载有样品的吸附剂加入柱顶并铺匀。无论采用哪一种装填法,投入样品之后均须以清洁的、经过酸洗的砂子覆盖柱顶,覆盖层的厚度约为 0.5~1 厘米。

柱的展开是利用溶剂的重力,溶剂的压头约 3~5 厘米。通常将溶剂盛在滴液漏斗里,顶部塞紧,使其出口管触及砂层的表面。小心地打开旋塞,溶剂便慢慢地从漏斗中流出。由于溶剂流出使漏斗中溶剂的压力降低,一旦达到平衡,溶剂即不再流动,于是层析柱顶部的液面降低,漏斗的出口管系处于层析柱内的液面以下,一旦柱内的液面降低,空气泡便通过出口管升入漏斗,于是漏斗内的压力升高,溶剂复又流出。当溶剂的前缘达到柱底时,展开即已完成(约 15~30 分钟)。

由于紫外线能够透过尼龙,当以尼龙管为层析柱时,只要将其置于紫外光下即可

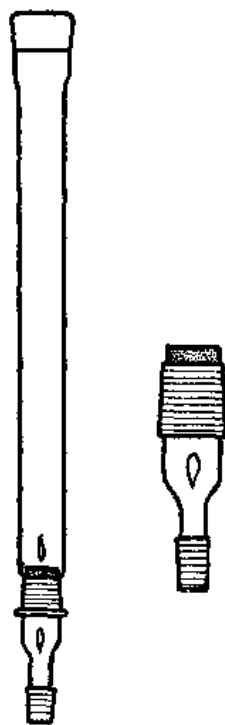


图 1-2-53 带有垂熔玻板的玻璃柱

[1] 如在铺制层析板之前即将吸附剂与荧光指示剂混合,则当在紫外线下观察时,所有吸收紫外线的物质都在荧光层上显示暗色的斑点,因为它们能使荧光消失。参见 H. Halpaap, *Chemie-Ing. Techn.*; **35**, 488(1963)。

[2] 纸层析中所用的各种显色剂照例都可用于薄层层析。

看出展开的进程。此后可将层析柱平放在玻璃板上，用锋利的刀片按照展开情况将其切成若干段，分别加以提取和检测。玻璃柱较难处理，只好将吸附剂分段地从柱中推挤出来。

在干柱层析中尚应注意的是：分离的成功与否主要取决于吸附剂的活性是否选择恰当。故对吸附剂的活性应该进行实验测定。展开用的溶剂也应预先在薄板层析中加以试验。最好使用单一的溶剂。当必须使用混合溶剂时，建议将吸附剂于装柱之前首先与大约 10% 重量的溶剂相混合，振荡而使其达到平衡。

第三章 有机化合物物理性质的测定

因为单靠元素组成和分子量通常还不足以表示有机化合物的特征,故为了对其作出鉴定,就必须利用其他的性质,特别是物理性质。物理性质中最为重要的是熔点、沸点、密度、折光率,在某些情况下所具备的旋转偏振光平面的能力(比旋光度),以及吸收光谱(紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱)和质谱。

所有这些性质也都可以用作物质纯度的标准。倘若对某化合物按选用的纯化方法连续处理两遍之后,其特定的物理性质仍然保持不变,一般即可认为该化合物是纯粹的。

第一节 熔 点

物质的熔点是其固态与熔融态相互平衡时的温度。纯粹物质的熔点是很清晰的,但只有当记录了它的熔化曲线时,才有可能很精密的测定熔点(精确至大约 0.01°C)。

在下述常用的简单测定法中,一般都可看到有十分之几度至 1°C 的熔距。少量的杂质会使熔点下降^[1]——有时甚至下降得相当明显——熔距也会拉长(超过 1°C)。这一现象也可被用来验证两个熔点相同的样品是否为同一化合物。为此,只要将这两种样品按等量混合并研细。如果测得混合物的熔点(混合熔点)并无变化,则证明两个样品是相同的;反之,如混合熔点降低,则证明它们是不同的。但在同晶型化合物的情况下,当两种物质在化学上不相同时,熔点也不会降低。这是应予注意的。

很多有机物在熔化的同时发生分解,从外观上看,分解一般表现为样品的变色和放出气体。分解点通常并不是很鲜明的,它取决于加热速度(快速加热导致较高的分解点),故不能精确地重复。有很多物质,当强烈加热时直至发生碳化,没有特征性的突变点。

物质的熔点与分子结构之间存在着一定的关系。粗略地说,分子对称的化合物的熔点要比非对称性的化合物为高。譬如正烷烃的熔点比同样碳数的异构烷烃高。对立体异构化合物而言,反式化合物通常具有较高的熔点(譬如顺式丁烯二酸熔点 130°C ,反式丁烯二酸熔点 287°C)。

熔点又随化合物的缔合度而上升,因此,不能形成氢键的酯类的熔点就比相应的羧酸低得多。

一、在毛细管内测定熔点

将充分干燥并研细的样品粉末装入直径约 1 毫米、一端封口的毛细管中,直至形成 $2\sim 4$ 毫米高的样品层。为此,可先将毛细管倒插于样品粉末中,随后再使沾在它内壁上的粉末落入管底。为了使粉末在管底形成致密的样品层,可以将毛细管在坚硬的表面上反复叩打,或通过放在硬台面上的垂直玻璃管反复跌落几次。

[1] 即使杂质的熔点比样品熔点高,一般还是会发生熔点降低的现象。物理化学教科书中可以查到关于混合物熔融过程的知识。

测定易升华物质的熔点时,毛细管的两头均须加以密封^[1]。

为了将毛细管固定在温度计上,最简单的方法是利用一只橡皮圈^[2],也可以在毛细管的上端沾一滴加热浴的液体,使它与温度计粘附在一起(如有可能,温度计应加以校准)。毛细管中的样品必须与温度计的水银球处于同一水平面上。

用软木塞将带有样品毛细管的温度计固定在长颈的圆底烧瓶中,瓶内装有硫酸(可加热至约 250°C),石蜡油或硅油作为传热介质,软木塞上开一个槽,以备介质蒸气和受热膨胀的空气逸出。然后将热浴慢慢加热(4~6°C/分;离熔点 15~20°C 时,应为 1~2°C/分),直至达到熔化温度。如果热浴刚经过一次测定,则至少须让其冷却到新样品的熔点以下 20°C,才能将新的样品毛细管插入热浴中。

比前述装置优越的,是梯莱(Thiele)熔点测定管(图 1-3-1),它传热更加均匀(热浴内的加热介质在受热时能更好地流动而均匀混合),毛细管更容易定位。

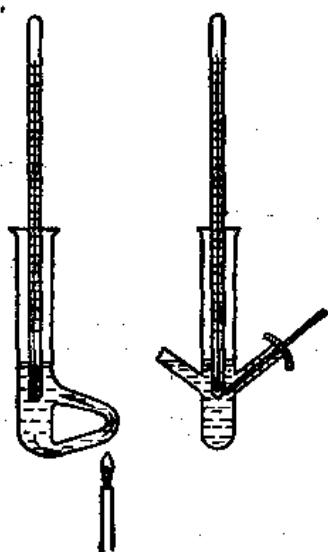


图 1-3-1 梯莱(Thiele)测熔管

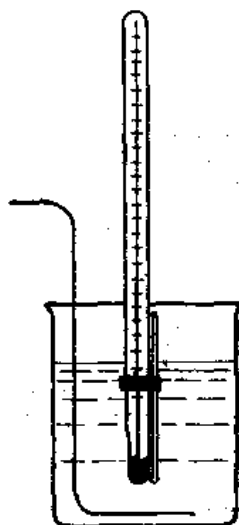


图 1-3-2 低熔点测定装置

测定熔点时要戴好护目镜。

样品熔化为澄清液体时的温度即为样品的熔点,这样测得的数据可精确到 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。当物质不纯时,则记下从第一滴液体出现到样品全部熔化的温度间隔。熔点很高($>250^\circ\text{C}$)的化合物的熔点可在金属块(铜块或铝块)上测定。

毛细管测熔法不难用至约 -50°C 的低温。最简单的方法是,在一只足够大的烧杯中装入干冰甲醇致冷混合物(图 1-3-2),一直冷却到毛细管内的样品固化。然后让致冷剂慢慢温热,同时不断搅拌,观察样品的熔点。

因为温度计的水银柱并不全部浸在热浴内,故对读数必须加以修正。设 θ_s 为测出的温度,则真正的熔点 θ_w 可按式计算:

$$\theta_w = \theta_s + n \cdot \gamma (\theta_s - \theta_f) \quad (1-3-1)$$

式中, n 是加热介质液面以上的水银柱的度数, θ_f 是露出加热介质液面的水银柱的平均温度,它由另一支温度计测得,该温度计悬挂在测熔温度计的旁边,而其水银球则处于测熔

[1] 毛细管的整个封闭区域都必须浸在加热浴内。

[2] 从适当粗细的橡皮管上切下一段,就得到这样的橡皮圈。

温度计液面以上的水银柱的中间部位。 γ 是取决于温度计类型的常数,对于由硼硅酸盐玻璃制成的水银温度计, $\gamma=0.00016$ 。

因为 γ 很小,所以只在准确度要求较高时才需要进行校正^[1]。文献中所记载的熔点数据后面常标上“(corr)”(已校正)或“(uncorr)”(未校正)的说明。

二、在加热台上用显微法测定熔点

与毛细管测熔法相比,在放大倍数为50~100倍的显微镜下,观察熔化过程具有各种优点:它只需要很少的样品,可以进行微量和半微量规模(毫克至微克)的操作;在显微镜下还可以清晰地看出物质在受热过程中的变化(从水合物中放出水,多晶型物质的转变,升华和分解的过程)。正因为此,人们早已制成了在物镜台内附有电热装置的显微镜(Kofler, Bötting),利用可变电阻,电热装置的升温速度还可以随意调节。温度计插在电热台侧面的孔内。因为该温度计已用适当的标准样品经过校准,故测出的数值即代表经过校正的熔点,不必再加以校正了。

确定熔点有两种方式:一是“连续法”,即不断地升高电热台的温度,直到物质完全熔化(接近熔点时,升温速度应为2~4°C/分)。较大晶体的尖角和边缘变圆即表示熔化开始(熔距的起始温度),全部晶体都消失时的温度即为熔点范围的上限。另一种是“平衡法”,即仔细地调节电热器,以达到固液两相恰巧处于平衡状态的温度。这样测得的数据当然更加精确。

升华物质的熔点在扁平的密闭池[费赛尔池(Fischer cell)]中测定。

为了测出混合熔点,可对两种组分各取几小粒晶体,紧密地放在显微镜的载片上压上盖玻片,轻轻地挤压一下,并将盖玻片微加研动,从而使两种晶体紧密接触。

第二节 沸 点

与熔点相反,外界压力对沸点有显著的影响(参见第32页)。

在蒸馏时,通常将所观察到的沸距作为物质的沸点。但蒸气的过热,或蒸馏装置不正确(譬如温度计放的位置不当,见第37页),都可能影响沸点测定的准确性。此外,温度计未加校正或所测的压力不准(譬如真空蒸馏时真空计不准)也是导致误差的原因。因此,尽管是同一个化合物,文献上却常会出现不同的沸点数据。

杂质对沸点的影响,与此杂质的性质关系极大。譬如,当样品中含有挥发性的溶剂杂质时,沸点的变化相当大。而如果向样品中加入沸点相同的物质(在理想条件下),对样品的沸点却一点也没有影响(参见拉乌尔定律及第36页)。一般说来,少量杂质的存在对沸点的影响不如对熔点那么显著。

因此,对于物质的鉴定和作为纯度的标准来说,沸点的意义不如熔点那么大。

沸点实质上取决于分子的大小和分子间的相互作用。譬如,从 C_4 到 C_{12} 的正烷烃,每增加一个碳原子,沸点即上升大约20~30°C。支链化合物的沸点通常比相应的直链化合物为低。在具有同样碳原子数的醚-醛-醇系列中,醇的沸点最高,这是由于分子间的作用(缔合)随着这个顺序增大的缘故(在醇中有氢键)。

[1] 但对于200°C以上的熔点, $\theta_{\text{真}}$ 与 $\theta_{\text{表}}$ 之差可大到3~6°C,不可忽视。

沸点可用沸点计准确测定。一般是将液体在沸点计中加热到沸腾回流并记下它的温度。利用适当的装置以防止热量的散失和蒸气过热。但这种测定方法所需样品的数量通常较多(至少几毫升)。

如果可供使用的液体超过 10 毫升,将不难利用蒸馏装置记下沸腾曲线。此时应注意使温度计的水银球正好处于蒸馏瓶支管的水平面上(参见第 37 页)。这样,水银球既能完全被蒸气所包围,同时又可被冷凝液所润湿^[1]。决不要将温度计过深地伸入过热蒸气内。



图 1-3-3 西氏沸点测定法



图 1-3-4 爱氏沸点测定法

按照西沃劳波或爱密赫(Siwolobow or Emich)的沸点测定法,所用的样品量要少得多。西氏法是将样品装在直径约 6 毫米的小玻璃管[灼管(ignition tube)]内,管中插一支毛细管,此毛细管在距其下端约 1 厘米处经过熔封(熔封的部位必须处于待测液体的液面以下)。将这个样品管用橡皮圈固定在温度计上,并一同放入测熔管中(图 1-3-3)。当加热接近沸点时,从毛细管中会排出少许空气泡。在从毛细管中有规则地逸出一连串的蒸气泡时,或在冷却下这一连串的气泡停止下来,而液体突然渗进毛细管时,温度计所记录下来的温度,就是物质的沸点(按后一标志判别更好)。

爱氏法是将测熔毛细管的一端拉成约 2 厘米长的细尖[(图 1-3-4a)],并吸入痕量的样品。然后将这细尖熔封,而同时又在其底部保留一个空气泡。当置于熔点测定装置中加热时,这一气泡便膨胀起来 b),一旦到达沸点,气泡上面的液体便一直上升到热浴中加热介质表面的高度 c)。

这两种沸点测定法的精确度约为 $\pm 1 \sim 2^\circ\text{C}$ 。

第三节 密 度

使用比重瓶(图 1-3-5)的测定法是基于测量已知体积的液体的质量。为此,首先将清洁、干燥的比重瓶精密称量至 ± 0.001 克,并注满待测液体,然后塞紧毛细管塞,直到瓶塞达到标记位置。必须注意的是,瓶内不能留有空气泡,而且充满比重瓶时的温度应近似地等于此后的测量温度(决不能超过后者)。由于液体的体积与温度的关系很密切,故比重瓶的温度必须利用恒温槽来保持恒定(至 $\pm 0.03^\circ\text{C}$)。当比重瓶处于恒温槽中时,可用一片干净的

[1] 如果温度计的水银球上没有冷凝液,则说明此处的气、液两相不平衡,蒸气过热,所示的温度高于真正的沸点。

吸水纸或纤维织物吸去因膨胀而从瓶中排出的液体。此后将比重瓶揩干并加以称量。重复测定一次以减少误差。按下式计算在测定温度下的密度(克/毫升) $D_4^{[1]}$;

$$D_4 = \frac{G - G_0}{V_t} + 0.0012^{[2]} \quad (1-3-2)$$

式中的 G 是充满待测液体的比重瓶在空气中的重量, G_0 为空比重瓶在空气中的重量, V_t 为比重瓶在测量温度 $t^\circ\text{C}$ 下的容积。按照同样的程序测定重蒸馏水在 4°C (或 $t^\circ\text{C}$) 下的密度之后, 便能精确地获知比重瓶在 4°C (或 $t^\circ\text{C}$) 时的容积(因为纯水在 4°C 时的密度为 1, 在 $t^\circ\text{C}$ 下的密度也可经过校正而求出)。

如果使用校正过的比重瓶和温度计, 按上述方法测定密度时, 精确度可达 ± 0.0005 克/毫升。

液体的密度还可以用比重计(气体比重计)加以简单的近似测量。这种办法在实践中用得颇多, 譬如硫酸和硝酸密度的测定就用这一方法。但这需要较大数量的液体。

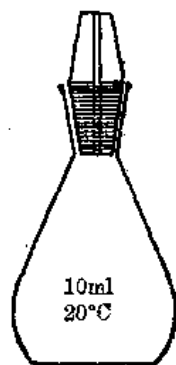


图 1-3-5 比重瓶

第四节 折 光 率

折光率 n 也可以用来鉴定液态物质, 并检验其纯度。单色光在两种介质的界面上发生的折射服从于斯内尔(Snell)定律:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{C_1}{C_2} = n \quad (1-3-3)$$

式中的 C_1 和 C_2 分别为光线在介质 1 和 2 中的速度。一般是以空气为参比介质。

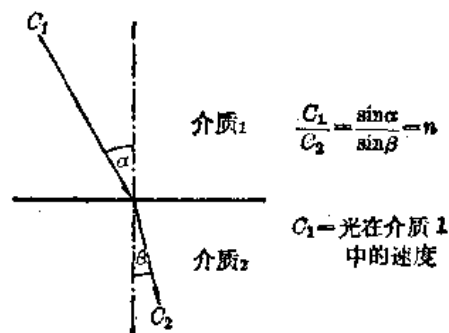


图 1-3-6 光的折射

折光率在很大程度上与温度有关。对于有机液体, 温度每升高 1 度, 折光率大约降低 $4 \sim 5 \times 10^{-4}$ 。此外, 它还随着光的波长而变化(色散)。所以折光率通常是对黄色钠光的谱线(D 线, 589 毫微米)来测定的。温度和谱线的波长标记在 n 的旁边, 如 n_D^{25} 。

折光率用折射仪测定。有机化学实验室中所用的标准仪器是阿贝(Abbe)折射仪。其测量的原理是测出全反射的极限角, 而且仪器的特殊构造使得即使采用多色的入射光(譬如日光), 仍然测得对于 D 谱线的折光率。测定只需要一小滴液体, 精确度可以达到 $\pm 0.0001^{[3]}$ 。为了达到这样的精确度, 测定期间必须用恒温槽使温度保持恒定, 温度的变化幅度不应超过 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。最好在 20°C 或 25°C 进行测定, 对于低熔点固体, 可将温度控制得恰巧比它的熔点略微高一些。

[1] D_4 为液体在测量温度下对 4°C 的蒸馏水的比重。

[2] 0.0012 是空气的密度, 应作为校正值加入。因为在注满液体之前比重瓶内是充满着空气的。

[3] 折光仪应时时加以检核, 譬如通过测量一种折光率已经精确了解的液体(如蒸馏水, $n_D^{20} = 1.3330$), 一旦发现误差即加以调节。

因为折光率与浓度有关,故折射法亦被用来测定溶液的浓度,用作纯度试验和用以检查分离过程,譬如分析蒸馏。如果二种液体混合时体积不发生变化,则该二元混合物的折光率与组分的浓度(单位体积的百分数)呈线性关系;若体积有所增减,折光率与浓度的关系就会偏离直线,此时则须就精确测定的浓度作出校正曲线才行。

通过洛伦茨-洛伦兹(Lorentz-Lorenz)式(1-3-4),可以从物质的折光率及其密度算出它的摩尔折射度 M_R ,这是一个与温度无关的常数:

$$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{3}{4} \pi N \alpha \quad (1-3-4)$$

式中 M 为分子量, D 是密度, N 为劳许密特常数(Loschmidt's constant)。

摩尔折射度告诉我们有关分子结构的讯息。详情可参阅物理化学教科书。再则,它又与分子的电子极化度 α 成正比(式 1-3-4)(见第 114 页)。

第五节 比旋光度

某些化合物在受到线性偏振光的透射时,呈现“光学活性”,它们能将光线的振动平面旋转一定的角度 α 。当化合物的分子具有不对称结构时,它便表现出光学活性来^[1]。关于光学异构体的原理可参阅教科书。

偏振面的旋转既可能向右(+) (对读者的顺时针方向),也可能向左(-)。旋转的角度 α 取决于样品溶液的浓度 C (克/100 毫升),光线所穿过的液层厚度 l (分米),温度 t , 以及波长 λ ^[2]。在一定的波长和温度下,可写出下面的关系式:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{Cl} \quad (1-3-5)$$

$[\alpha]_{\lambda}^t$ 被称之为比旋光度。一般是用钠光的 D 线于 20°C 或 25°C 进行测定。测定结果写成 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 的形式,譬如 $[\alpha]_{D}^{20}$ 。

旋转角 α 用旋光仪测量。目测旋光仪(图 1-3-7)大体上由单色光源 a 、使单色光偏振化的尼科尔棱镜 b (起偏镜)以及盛放待测溶液的样品池 c 等部件构成。由起偏镜造成的偏振光透过样品池中的溶液,利用固定在刻度盘上的、可旋的第二个棱镜 d (检偏镜)测量光线偏振面的旋转度。在此期间,通过目镜 e 所观察到的视场常分为二个或三个亮度不同的扇形区域,必须旋转检偏镜而将其调节到亮度均匀。检偏镜必要的旋转度数即从标尺上读出。为了调整仪器的零点,可以在不装样品管或者样品管内充满溶剂的情况下按同样方法测定一次。

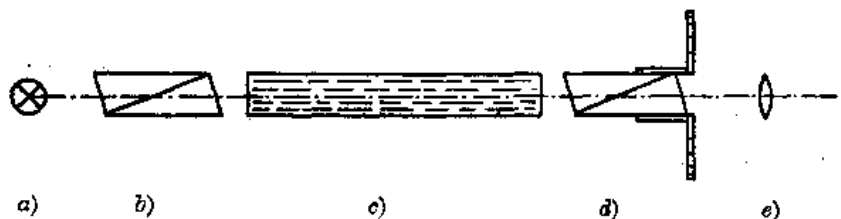


图 1-3-7 旋光仪简图

[1] 某些晶体(如石英)的光学活性是由晶体结构的不对称引起的。对于这种情况,当物质的结合状态发生变化时,光学活性即丧失。

[2] 偏振面的旋转对波长的依赖关系称之为旋光色散。这一性质也被用作鉴定物质的一种手段。

这样测出的角度 $+\alpha$ 可以相当于向右旋转了 α 度 (或 $\alpha+180^\circ$)，也可以相当于向左旋转 $180^\circ-\alpha$ (或 $360^\circ-\alpha$)。所以旋转的方向必须经过第二次测量才能确定。这第二次测量是将液层的厚度减半，或溶液的浓度减半之后再进行的。如果此时测得的数值为 $\alpha/2$ (或 $\alpha/2+90^\circ$)，则证明旋转是向右的，而如果测定值变为 $90^\circ-\alpha/2$ (或 $180^\circ-\alpha/2$)，则证明旋转是向左的。由于比旋光度对温度的依赖关系并不很大，通常不必使旋光管处于恒温器中，但在精确测定时则必须这样。

由于溶质与溶剂的相互作用、溶剂对于诸如缔合和离子化等现象的影响，以及其他一些尚未明了的因素，比旋光度与溶剂的关系很密切，在某些情况下也显著地受到浓度的影响。因此对所测出的数值必须标出溶剂和浓度，譬如 $[\alpha]_D^{25}=27.3^\circ$ ，在水中 ($C=0.130$ 克/毫升)。

旋光测定法不仅用来鉴定纯的光学活性物质，且也用来测量溶液的浓度。譬如糖溶液的浓度就是用旋光法测量的 (糖量测定法)。

第六节 吸收光谱

当电磁波透过化合物时，后者即与之发生作用并或多或少地吸收了光谱中的某一部分。如将通过的辐射能对频率 (ν)，波数 ($\bar{\nu}$)，或波长 (λ) 作图，我们便得到吸收光谱 (如图 1-3-12)。

吸收光谱是用仪器记录的，仪器的主要部件是发出连续光谱的辐射源 (图 1-3-8a)，放置待测样品的测量池 (c)，参比池 (b)，单色器 (光栅或棱镜) (d) 以及附有指示装置的检测器 (e)。

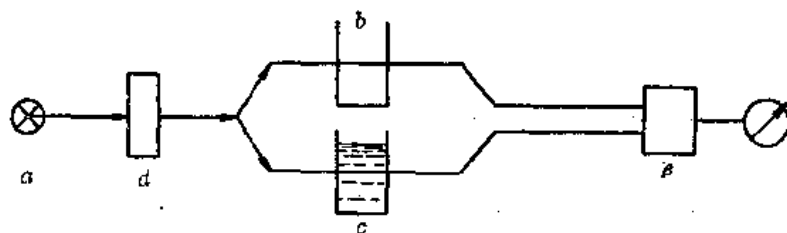


图 1-3-8 光谱测定法示意

单色辐射既通过空的或只装有纯溶剂的参比池 (b)，也通过装有吸收样品或其溶液的测量池 (c)，然后都照射到辐射检测器上 (强度分别为 I_0 和 I)，在这里对两种强度加以比较。再用新的波长或频率重复测量，直到在整个研究的波长范围内都获得相应的测定点。在现代化的仪器中，这些点都是自动记录的，这就得到吸收曲线 (吸收光谱)。测量池和参比池的并列，消除了溶剂本身的吸收所造成的误差。

辐射吸收服从于朗伯特-比尔定律 (Lambert-Beer law)：

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (1-3-6)$$

式中 I_0 为入射光强度， I 为透射强度。摩尔消光 (光密度) E 正比于摩尔浓度 (c)、吸收层的厚度 (d) 以及常数 ϵ 。 ϵ 叫作摩尔消光系数，它取决于波长，是每种物质的特征参数。

物质吸收了辐射能，引起原子或分子中电子的激发，或使原子的振动和转动加剧。

在这一过程中，电子的激发、原子的振动和转动从能量为 E 的基态而进入能量为 E' 、

E'' 等的激发态。在基态和激发态之间的能量差则相当于被吸收的辐射能:

$$E' - E = \Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-3-7)$$

式中 h 为普朗克常数, c 为光速。

从爱因斯坦-玻尔(Einstein-Bohr)方程可以知道, 频率(ν)、波数($\bar{\nu}$)和波长(λ)都是基态和激发态能量之差的特征数值, 它们与原子和分子的内部结构有着密切的关系。

原子或分子的消光性质取决于所吸收的辐射线的频率。在电磁辐射线的频带中, 按照所吸收的频率的部位, 我们将其区分为 X 射线谱、电子光谱、红外光谱或微波光谱。表 1-3-1 概括地说明了什么范围的吸收辐射能够将电子、振动或转动的系统转化为激发态。至今, 对化学工作者, 特别是有机化学工作者来说, 电子光谱和红外光谱已成为其一切工作领域中一种最重要的物理手段。

表 1-3-1 谱线吸收与激发态的对应关系

	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
谱线区	微波	长波红外线	红外线	可见光	紫外线	X 辐射	
能量的吸收系通过...	分子的转动	分子的振动 (原子和原子团)	松弛的价电子	牢固的价电子	内层电子		
	10^6	10^5	10^4	10^3	10^2	10^1	$\lambda(\text{nm})10^{-2}$

一、电子光谱

在紫外光和可见光区域, 辐射的吸收与电子的激发(“电子的跃迁”)相关, 故紫外光谱和可见光谱均属于电子光谱, 其中紫外光谱用得较多。

在常温下, 有机分子的电子主要处于最低能态, 即所谓基态。为了到达未被占据的、次高的能阶, 电子需要一定的能量, 这种能量是从对它进行照射的电磁波中吸收的。电子只能吸收与这一能量(第一个激发态)相应的辐射频率而发生“跃迁”。如果能够获得一定的、较高的能量, 电子也能够跳跃到更高的激发态去(进入较高的电子壳层), 甚至一直到电子完全离开原子核的吸引范围, 这也就是在电离势下所发生的情况。每一种激发态都相应于光谱中的一条吸收线, 在原子光谱中实际看到的就正是这样。但在分子光谱中, 由于分子中的振动和转动情况同时发生变化, 谱线便彼此合并而形成了吸收带。

尚须提及, 并不是每一种在能量上可能的电子跃迁都会导致吸收。只有那些符合于量子力学的跃迁才会发生, 它们具有一定的几率(有限的“跃迁矩”)。那些不符合量子力学的跃迁将受到阻碍。譬如, 只当基态和激发态在其电荷分布的对称性方面有所不同时, 电子系统才能产生激发振动。

在有机分子中, 电子或电子系统被激发的难易程度取决于它们的键强度或其极化度。 σ 电子只在较高的能量下才被激发, 譬如 $\text{O}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键在大约 125~140 毫微米处发生吸收, 用一般的紫外分光光度计便无法检测, 紫外分光光度计的测量范围开始于 200~220 毫微米(其常用范围是 200~400 毫微米)。另一方面, 较为松弛的 π 键则容易激发。因此,

紫外光谱在含有双键,尤其是含有共轭系统的化合物的鉴定中最为常用,而饱和烃则宜于用作测定紫外光谱的溶剂。

有机分子中含有 π 键或自由电子对的结构基元称之为发色团^[1],因为它们正是物质具有颜色的原因。表1-3-2列出了一些简单的发色团。

表1-3-2 几种发色基团

发 色 团	化 合 物	$\lambda_{\text{最大}}(\text{nm})$	ϵ
$\text{C}=\text{C}$	反式-辛烯-2	179	15,000
$\text{C}=\text{O}$	丙 酮	187	1,000
		275	16
$\text{C}=\text{N}$	丙 酮 肟	190	8,000
		279	15
$\text{N}=\text{N}$	偶 氮 丙 烷	360	20
$\text{C}=\text{S}$	硫代碳酸盐	330	5
$\text{N}=\text{O}$	亚硝基丁烷	300	100
		665	20
NO_2	硝 基 甲 烷	271	19
OH	甲 醇	188	—
SE	乙 硫 醇	194	3000
NH_2	甲 胺	213	600
Cl	氯 甲 烷	172	—
Br	溴 甲 烷	204	—
I	碘 甲 烷	257	—

除了强烈的主要吸收带(表1-3-2)外,羰基的图谱中还在280毫微米处出现强度较低的辅助吸收带。这一吸收带是由羰基中氧原子上未成键的自由 P 电子的激发引起的。对于其他具有自由电子对的发色团(如 $\text{C}=\ddot{\text{N}}$, $\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}$, $\text{N}=\ddot{\text{O}}$, $\text{C}=\ddot{\text{S}}$),亦可看到类似的辅助吸收带。

直接连在发色团上的烷基取代基,对最大吸收峰的位置有一定的影响。大约每个烷基将使最大吸收峰向长波方向移动约3~10毫微米(向红移动)(表1-3-3)。在一般情况下,溶剂也使最大吸收向长波方向移动,这种效应随溶剂极性的增加而增强(大致顺序为:饱和烃、酮、醇、水)。然而无论是烷基还是溶剂,却都使羰基的辅助吸收带向短波方向移动(向紫移动)(表1-3-3)。

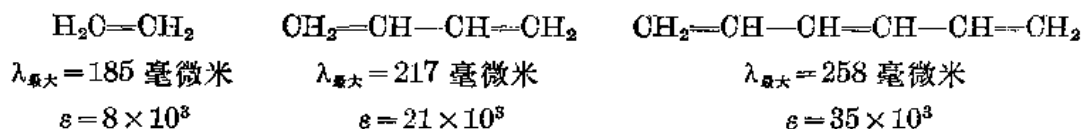
表1-3-3 烷基对羰基化合物紫外吸收的影响

化 合 物	$\lambda_{\text{主吸收带}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{辅助吸收带}}(\text{nm})$
HCHO	175	320
CH_3CHO	180	290
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	195	280

如果分子中含有 n 个发色团,而各个基团彼此间又至少相隔两个单键,则其最大吸收的位置将与各个发色团相当,而消光却增加至 n 倍(等于各个基团消光的总和)。然而,倘若发

[1] 只含有未成键 P 电子对的发色团也被叫作助色团,如氨基、羟基等。由于 $P-\pi$ 共轭作用,助色团能使最强吸收谱带的位置向长波方向移动。

色团彼此间连接成共轭体系,则将发现最大吸收的频率降低(向红移动)。共轭系统中发色团的数目愈多,频率的降低就愈显著,而强度也同时增加。譬如:

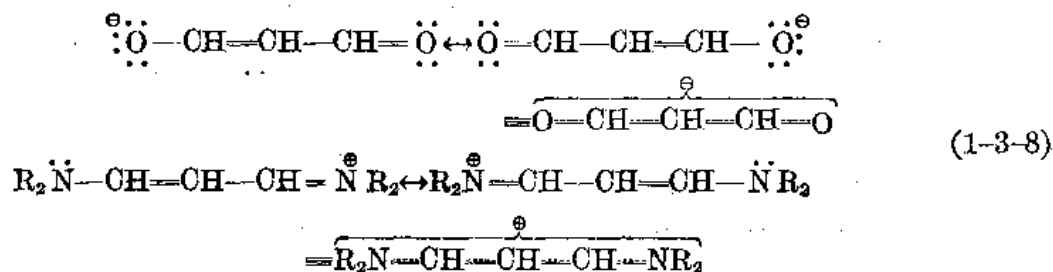


这种现象可从共轭的发色团的 π 电子彼此相互作用(中介效应,见第 115 页及其后的论述)来解释。这种作用导致电子水平的全新的排列,而这种排列则比较容易受到光的激发。

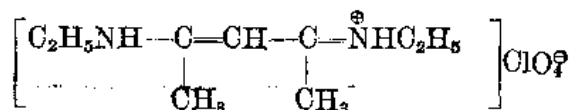
在苯分子中存在三个共轭双键这一事实,使人们不由得推测它在紫外区将具有强烈的吸收。然而,甚至在 256 毫微米的区域,它的吸收也还是很微弱的。强度之所以低,是因为其中电子的跃迁受到阻碍(由于它的对称性很高)(参见第 75 页)。而这低强度的吸收之所以能够发生,系因分子的振动状态同时受到了激发,它破坏了分子的对称性。此外,苯在大约 200 毫微米处呈现强烈的吸收,这常被用来鉴别芳香族化合物。苯环上的取代基往往使最大吸收峰向红波方向移动。与苯自身相比,稠合芳香系统的吸收峰的波长较长,因此萘、蒽已经具有颜色了(图 1-3-10)。

α , β -不饱和羰基化合物代表了一类重要的共轭发色团。譬如异丙叉丙酮 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ 的紫外图谱(图 1-3-9)在 230 毫微米处呈现强烈的吸收带,这必须归之于整个共轭系统。而相对于孤立的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 基(吸收带分别为 185 毫微米和 195 毫微米)来说,显然是向红波方向移动了。此外,它在 320 毫微米处还另有一个较弱的吸收带,这是羰基的辅助吸收带(见第 75 页)。

在那些单键和双键发生平均化的共轭系统中,键距也表现出相当程度的平均化,这种系统的吸收波长特别长,强度也特别高。在共轭链的末端具有杂原子的分子离子尤其是这样,如



双-(乙基亚胺)缩乙酰丙酮过氯酸盐



的紫外光谱,如图 1-3-9 所示。很多离子型染料(聚甲炔染料、三苯基甲烷染料、吖达胺类等)中都含有这类化合物。

如果分子内共轭发色团的数目进一步增加,其最大吸收便移到可见光谱(400~800nm),这样的物质就具有颜色。人眼所能看出的是被吸收的光的补色。

至于共轭双键数目的增加对于最大吸收究竟有怎样的影响,图 1-3-10 就若干类型的化合物作了说明。在聚甲炔染料(3)中, $\text{C}=\text{C}$ 基团所引起的向红转移特别强烈,其最大吸收峰甚至能很容易地向右移到图谱的红外区域。就聚烯烃来说,这种影响并不那样强,而且影响的强度随共轭双键数 n 的增加而顺次降低($\lambda_{\text{最大}} \propto \sqrt{n}$)。

从图 1-3-10 可以解释胡萝卜素何以具有橙红色。

基于大量的实验资料, 已有不少人将各种基本的共轭发色团的最强吸收带的位置, 以及各种助色团对吸收带位置的影响作了细致的定量总结。根据这些资料, 对于一个已知结构的化合物, 可以相当准确地预先算出它最大吸收峰的位置。反之, 根据实际测得的吸收带, 便也可以验证预想的结构之是否正确。使用这种方法, 人们曾修正了不少天然产物的错误结构。

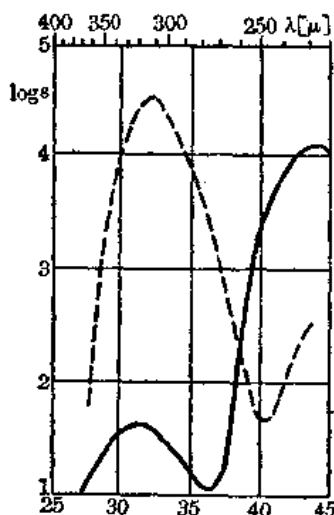


图 1-3-9 异丙叉丙酮(实线)和双-(乙基亚胺)缩乙酰丙酮过氧酸盐(虚线)的紫外光谱

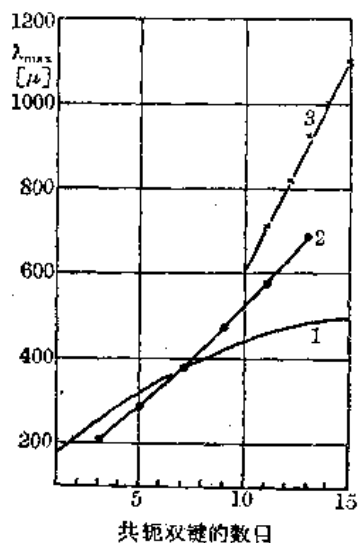
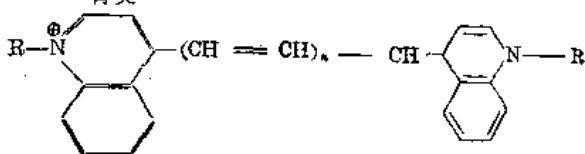


图 1-3-10 光的吸收对于共轭双键数目的依赖关系

1. 聚烯烃 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{CH}_2$

2. 线性的联环芳烃  等

3. 萘类



但应指出, 与红外光谱图(见下述)相比, 紫外光谱图比较简单。同一物质的紫外图谱当然是完全相同的, 但图谱相同的样品却未必是同一化合物, 它决不如红外图谱那样地严格。

显然, 根据朗伯特-比尔定律, 吸收带的强度对于测定液浓度的依赖关系也可以用于有机物质的定量测定。这种分析方法比较精确, 只需要很少的样品(几毫克), 而且一般均能回收。该分析法还可能同时测定好几个样品, 在杂质或副产物的存在下也能进行分析, 唯一的条件, 就是它们各自的吸收峰彼此不完全重叠——即使部分重叠也不妨。

在定量分析中, 除前述的摩尔消光而外, 还常使用百分消光这一概念, 它是当样品的浓度以百分浓度(克/100毫升)表示, 厚度用厘米为单位时样品溶液的消光。其符号为 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 。

二、红 外 光 谱

因为分子中的每一个原子都具有 3 个运动自由度, 所以具有 n 个原子的分子就有 $3n$ 个运动自由度。在 $3n$ 个自由度中, 有 3 个关系到它的移动, 有 3 个(对线性分子是 2 个)关系到转动。因此, 分子振动的自由度就只有 $3n-6$ (对线性分子为 $3n-5$)个了。

分子的振动(自然的或正常的振动)由原子在其静态位置附近的运动综合而成, 这种运动既不改变分子的重心, 也不引起旋转。分子的各种振动彼此间没有影响, 也不相互作用。它们的频率 ν , 基本上取决于振动原子的质量(m), 原子间的键合力(力常数 k , 单位为达因/

厘米), 以及它们在分子中的空间排列。

对于双原子分子, 可以近似地使用下述方程:

$$\nu_e(\text{周/秒}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} (\text{折合质量}) \quad (1-3-9)$$

对于多原子分子, 表达频率、质量和力常数之间关系的方程式要复杂得多, 这里不作进一步讨论。

有少数振动, 由于所涉及的原子质量较大, 振动频率特别低, 此外, 分子在正常条件(室温)下的自然振动实际上并不承受热能的激发。这分子以基态振动存在(振动量子数 $v=0$)。但当供给它以适当的激发能时, 却有可能跃迁到较高的振动水平($v=1, 2, \dots$)。

如果分子处于变化着的电磁场中, 当辐射频率与分子的自然振动相当时(发生共振), 它便从电磁场吸取能量(吸收)。红外辐射的吸收, 以及由此而引起的分子向较高振动水平的跃迁这二者的必要条件, 就在于分子电偶极矩的变化。只有这样的跃迁才是“许可的”。

根据统计规律, 从振动基态($v=0$)向第一个激发态($v=1$)的跃迁几率最大。激发能量与基态的振动有关, 其数量级约为 $1 \sim 10$ 千卡/摩尔, 这相当于 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的波数范围(红外区, 热辐射)。

除基态振动以外, 泛音态也能被激发, 这相当于向第二、第三, 甚至更高振动水平的激发。基态振动与泛音的频率的总和或差值也可以引起红外辐射的吸收(结合振动)。这种跃迁的几率, 包括它们的吸收强度, 正如泛音的情况一样, 要比基态振动的跃迁几率和吸收强度为低。为使振动受到激发的必要条件仍然在于: 跃迁必须不受阻碍(是许可跃迁)。在这种情况下, 分子的几何性质(对称性)起着重要的作用。

决不能忘记, 每一个振动跃迁都是与分子转动状态的变化相关联的。所以在红外光谱学中, 所得到的决不是单纯的振动光谱, 而是一种振动-转动光谱。但由于分子的转动在固体和液体中受到限制, 于是转动的成分便只有通过使吸收谱带变宽才能体现出来。

在分子的振动中, 原子可以顺着键的方向运动(“伸缩振动”, 或称“价键振动”), 但也可以并不改变原子间的距离, 而只改变键角, 这就是所谓“变形振动”。由于这种变形的激发能要比在价键方向上的振动小得多, 故可将分子内原子的振动区分为伸缩振动和变形振动。图

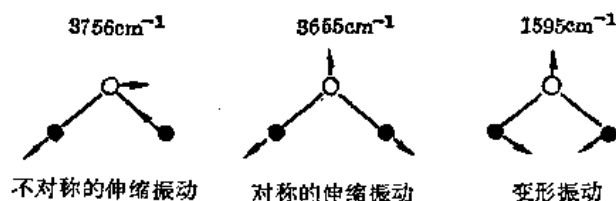


图 1-3-11 水分子的自然振动

1-3-11 示出了水分子的三种正常振动情况。

利用红外吸收光谱来解释化合物结构的可能性是从经验的观察而得到启发的, 因为人们发现红外图谱中某些吸收带的出现正好表示着分子中某个原子团的存在。由于分子中所有的

原子通常全都参预着分子的自然或正常振动, 从这一点看来, 上述的经验发现似乎便有点令人奇怪。然而, 只要我们还记得, 在分子的正常振动中并非所有的原子都受到同等的激发, 而是有某个基团的原子被激发得较为强烈, 这么一来, 对上述现象也就不难理解了。正常振动的频率主要取决于该原子团中的价键力(力常数 k), 和基团中振动原子的质量。只当振动基团和分子中其余的原子间存在着较强的振动偶合时, 分子其余部分对该频率的影响才比较强烈。不过, 对存在于有机分子, 譬如具有各种含氢基团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}$

等)和具有重键的基团($C=O$ 、 $C=O$ 、 $C=N$ 、 $C=C$ 、 $C=N$ 等)的有机分子来说,存在于其中的一系列结构要素实际上却并不是这样的情况。

如果我们将足够多的含有这些结构要素的化合物的红外图谱加以比较,就可以发现,同一类型的键往往在图谱的同一区域发生吸收,于是这一区域的吸收便成了该基团的特征(一些基团的特征频率列于表1-3-4^[1]中)。

倘若在一个未知物的红外图谱中出现某一个基团的特征吸收频率,那便可以推测,在此未知物的分子中很可能存在着与此频率相应的原子团。又由于某一基团的吸收频率具有一个典型的范围,故它在该范围内实际出现的位置又常能将振动的原子团附近环境的讯息提供给我们(相邻基团的效应、共轭、氢键)。譬如说,在OH和NH的情况下,在“自由的”基团,也就是未形成氢键的基团的伸缩振动,与形成了氢键的“结合”基团的伸缩振动,这二者之间就有所区别。“结合的”OH和NH的伸缩振动一般比较地宽而散(参见图1-3-12中的I和II),而且与“自由的”振动相比,则显然地向长波方向移动。

倘若红外图谱中与一定的振动相对应的吸收十分微弱,甚至根本不出现,则只要测出相应化合物的喇曼光谱,就常能看到它们所表现出的较强的谱线。由此可见,在解释化合物的结构问题时,喇曼光谱是红外光谱的一种有价值的补充。

在 $1400\sim 700\text{cm}^{-1}$ 的范围内,很多有机分子的红外图谱是如此之复杂,乃至尽管有大量的实验资料可供使用,要将各吸收峰与各结构要素一一对应起来也还是十分困难。但为了严格地、科学地证明未知物的结构,这一区域却最为重要。经验告诉我们,如果两种物质的红外图谱在这一区域的所有细节都完全一致,那么这两种物质(譬如天然产物与它的合成类似物)的构造便肯定相同。所以这一区域又被称作“指纹区”。

在审定未知物质的红外光谱时,人们首先有目的地推断化合物的碳骨架。为此应该了解C—H伸缩振动的范围($3300\sim 2800\text{cm}^{-1}$)、C—H变形振动的范围($1540\sim 650\text{cm}^{-1}$)以及骨架振动的吸收范围($1700\sim 600\text{cm}^{-1}$)。借助于这些频率范围以及表1-3-4中所列的资料,在大多数情况下,我们即可判断该化合物究竟是属于芳香族、烯烃类、脂肪族,抑或是属于混合的芳香-脂肪族。

我们知道,芳烃和烯烃的吸收频率是处于 3100 和 3000cm^{-1} 之间的=C—H伸缩振动,以及在 650 和 950cm^{-1} 之间的=C—H变形振动。就芳烃而言, 1600 和 1500cm^{-1} 附近的环振动是典型的频率;而烯烃稍为强烈的C=C伸缩振动通常则处于 1600cm^{-1} 以上($1600\sim 1660\text{cm}^{-1}$)。烯烃的不对称取代使吸收带的强度提高。

在顺利的情况下,根据=C—H变形振动范围内吸收带的数目和位置,便能够推测苯的取代类型(表1-3-4)。

如果没有典型的芳烃和烯烃吸收带,却出现 2800 和 2900cm^{-1} 之间的吸收(C—H伸缩振动),我们便可以把握地推测存在着脂肪族化合物。倘若两类化合物的振动同时可见,则可认为样品是一种混合的脂肪族-芳香族化合物(或脂肪族-烯烃化合物)。

在推断了骨架的类型之后,再借助于图谱中的特征频率可来推测样品的官能团。在这方面,具有将各种结构单元加以定性组合的知识十分重要。按照这种方法,能逐个地排除各种

[1] 如果补充了从经验得知的分子振动的分布情况,就有可能以适当的方式将从简单分子的吸收频率得到的计算结果转用于较复杂的有机分子,并利用它们来推测复杂分子的红外吸收频率的分布。但迄至目前为止,还很难计算多原子分子并准确了解其吸收的分布情况。

表 1-3-4 特征基团和骨架在红外区的吸收频率

波数(cm^{-1})	振 动 类 型	化 合 物
3700~3600(尖峰)	非缔合—O—H 的伸缩振动	醇、酚、酸、酮醇、羟基酯
3500~3300(宽峰)	缔合—O—H 的伸缩振动	
3500~3350	非缔合—N—H 的伸缩振动	伯胺(两个吸收带)、仲胺及酰胺
3500~3100	缔合—N—H 的伸缩振动	
3300~3270	$\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	单取代乙炔
3350~3150(宽峰)	$-\text{NH}_2$ 伸缩振动	氨基酸盐酸盐、胺类盐酸盐
3300~2500(很宽的峰)	缔合—O—H 的伸缩振动	羧酸、螯合物
3100~3000	$-\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	芳烃、烯烃
3000~2800	$-\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动	石蜡烃、环状石蜡烃
2962, 2872	$-\text{CH}_3$ 伸缩振动	石蜡烃
2926, 2853	$-\text{CH}_2$ 伸缩振动	石蜡烃
2830	$-\text{CH}_3$ 伸缩振动	甲基醚
2600~2550	$-\text{S}-\text{H}$ 伸缩振动	硫醇、硫酚
2300~2100	$-\text{C}\equiv\text{X}$ 伸缩振动 ($\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$)	乙炔、腈、一氧化碳
2260~2190	$-\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动	1, 2-二取代乙炔
2245~2220	$-\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动	腈
2185~2120	$-\text{N}=\text{C}$ 伸缩振动	异腈
2140~2100	$-\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动	单取代乙炔
1820~1600	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羰基化合物
1850~1740	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	酰卤
1840~1780 1780~1720	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羧酸酐(两个吸收带)
1780~1750	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羧酸苯基酯及乙烯基酯
1760~1700	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	饱和羧酸
1750~1730	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	饱和羧酸的烷基酯
1730~1710	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	饱和的醛和酮、芳酸的酯类及 α, β -不饱和酸的酯类
1745	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	环戊酮
1715	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	环己酮
1705	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	环庚酮
1715~1680	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	α, β -不饱和醛、芳醛
1690~1630	$-\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动	甲亚胺、胍等等
1690~1660	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	α, β -不饱和酮、芳酮
1680~1630	$-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动	羧酸的伯、仲和叔酰胺(第一酰胺吸收带)

(续表)

波数(cm^{-1})	振 动 类 型	化 合 物
1660~1600	$-\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动	芳烃、烯烃
1650~1620	$-\text{NH}_2$ 变形振动	酸的伯酰胺(第二酰胺吸收带)
1650~1580	$-\text{N}-\text{H}$ 变形振动	伯胺和仲胺
1630~1615	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 变形振动	水合物中的结晶水
1610~1590	环的振动	芳烃
1570~1510	$-\text{N}-\text{H}$ 变形振动	酸的仲酰胺(第二吸水带)
1560	$-\text{NO}_2$ 伸缩振动	硝基烷
1518	$-\text{NO}_2$ 伸缩振动	芳香族硝基化合物
1500~1480	环的振动	芳烃
1480~1430	$-\text{CH}_3$ 及 CH_2 变形振动	烃类、酯等等
1420~1340	$-\text{OH}$ 变形振动	醇、酚、羧酸
1390~1370	$-\text{CH}_3$ 变形振动	烃类
1360~1030	$-\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动	酰胺、胺
1350~1240	$-\text{NO}_2$ 伸缩振动	脂肪族及芳香族的硝基化合物
1335~1310 1160~1130	$-\text{SO}_2$ 伸缩振动	有机磺酰化合物
1290~1050	$-\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动	醚、醇、内酯、缩酮、缩醛
1250~1180	$-\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动	饱和的羧酸酯
1200~600	$-\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动、骨架振动	石蜡烃、环状石蜡烃、烯烃、带侧链的芳烃
1070~1030	$=\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动	亚砷
970~960	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 2-二取代乙烯(反式)
995~985 915~905	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	单取代乙烯
900~860 810~750 725~680	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 3-二取代苯
885~855	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 1-二取代乙烯
860~800	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 4-二取代苯
780~500	$-\text{C}-\text{卤素}$ 伸缩振动	芳香族和脂肪族卤素化合物
770~735	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 2-二取代苯
770~730 710~690	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	单取代苯
720	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	超过 4 个 CH_2 的正构石蜡烃
705~550	$-\text{C}-\text{S}$ 伸缩振动	有机硫化物(硫醇、硫醚等)
690	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	1, 2-二取代乙烯(顺式)
670	$-\text{C}-\text{H}$ 变形振动	苯

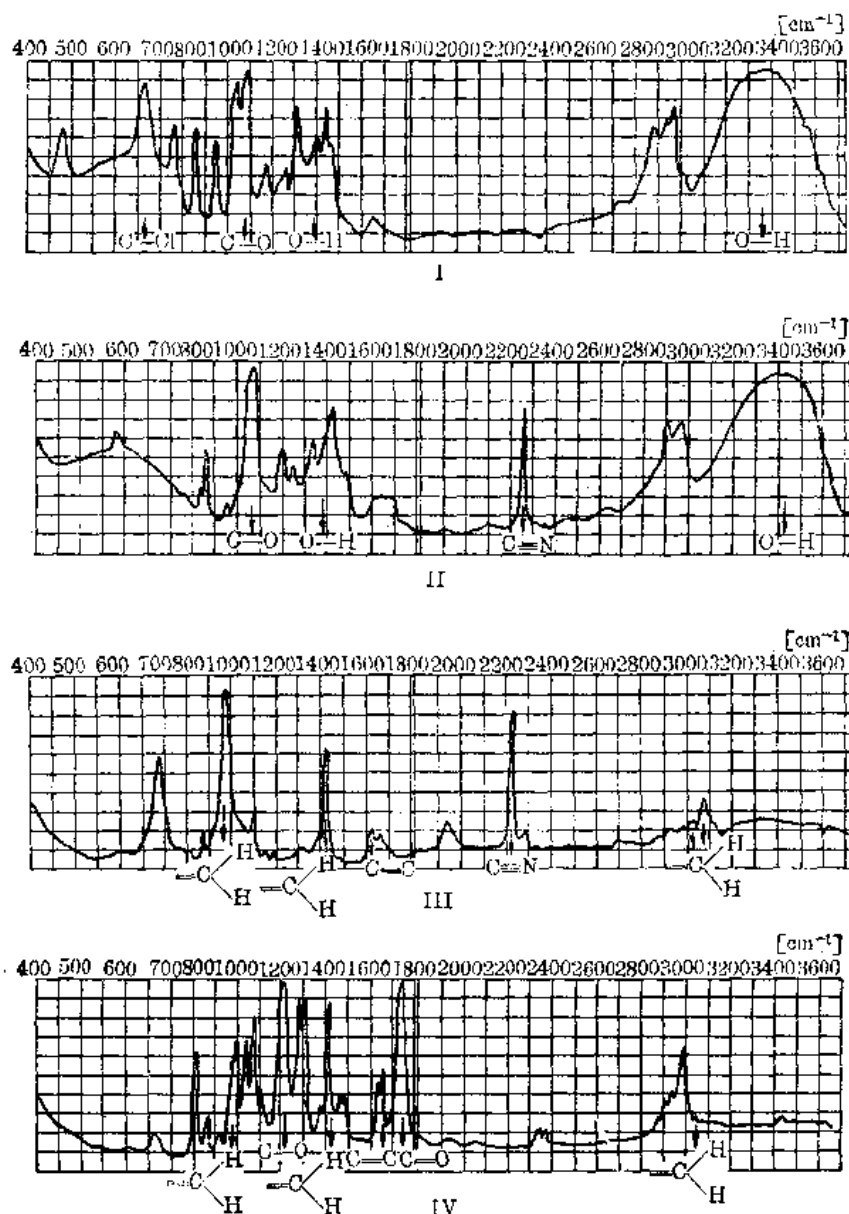


图 1-3-12 红外图谱

I) 二氯乙醇; II) 2-羟基丙腈; III) 丙烯腈; IV) 丙烯酸酯

令人迷惑的可能而最终判断出实际存在的基团。

通过 3700 和 3100cm^{-1} 之间的较强的吸收带, 很容易寻出 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 基; 通过 2300 和 2100cm^{-1} 之间的吸收——当以常规方式测定时, 这是一个很弱的吸收区带——可以找出三重键系统; 而用 1900 和 1600cm^{-1} 之间的强吸收, 则可以发现羰基化合物。

羰基碳原子上的取代基对于羰基振动的位置有强烈的影响。羧酸的酰氯、羧酸酐以及 α -多卤代羰基化合物的吸收, 通常发生于 1740cm^{-1} 以上, 波长最短; 羧酸酯、醛和酮的吸收取中间范围 ($1750\sim 1700\text{cm}^{-1}$), 而酰胺以及杂羰基化合物, 譬如甲亚胺和脒 ($\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动) 的吸收则发生于 1700cm^{-1} 以下。在作出鉴定时还必须考虑到, 羰基与不饱和基团的共轭效应可使羰基的吸收向低波数方向移动; 而导致诱导效应的 α -卤化, 则使波数增加。因此, 表 1-3-4 中所列的数值, 仅只是一个大致的范围, 常与实际情况发生或高或低的偏差。