

有机制备化学手册

上 卷

石油化学工业出版社

有机制备化学手册

上 卷

韩广甸 赵树伟 李述文 等编译

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书蓝本是波兰化学会有机化学委员会编的《有机制备》(PREPARATYKA ORGANICZNA), 编译本主要是以1964年俄译本第二版为依据。遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导, 我们在编译过程中做了某些增补和删节, 并从有机合成《ORGANIC SYNTHESIS》一书中选择了具有普遍制备意义的典型化合物的新合成法51种, 有机合成试剂的制法42种, 作为本书的补充。

本书分总论和专论两部分。总论包括有机制备化学中所用方法的理化基础、实验设备及其使用方法、最重要的实验操作和安全技术。专论有三十多章, 主要介绍有机合成的典型反应与方法的实验条件和应用范围, 并提供了451个化合物的制备方法。

由于篇幅较大, 编译本分三卷出版, 把前20章列入上卷, 21—41章列入中卷, 42—43章列入下卷。

本书主要供化工系统的科研和工厂实验室工作人员使用, 也可供其他有关研究部门、生产单位及高等院校的师生参考。

参加本书翻译的有潘百川(1, 5章)、宗汝实(2—4章)、李述文(6—18章)、赵树伟(19—30章)、韩广甸(31—43章)、范如霖(42, 43章)等同志。刘崇智同志按俄译本1964年版补译新增部分。俄译稿曾由赵树伟、韩广甸、刘鸿钧三同志校订。全稿最后由韩广甸同志整理和补充。

有机制备化学手册

上 卷

韩广甸 赵树伟 李述文 等编译

*

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787×1092¹/₁₆ 印张 21¹/₂

字数 505 千字 印数 1—15,300

1977年11月第1版 1977年11月第1次印刷

书号 15063·化13 定价 2.20 元

限国内发行

编译者的话

本书大部分内容是文化大革命前根据波兰化学会有机化学委员会编写的《有机制备》(PREPARATYKA ORGANICZNA)一书的俄译本第一版(1959)译出,以后又按1964年俄译第二版进行了修订。最近十多年来有机化学的各个领域发展很快,有机新制备方法和新合成试剂不断涌现,且新技术如层离分析方法和光谱鉴定在有机制备中的应用也已十分普遍,原文没有包括这些新的内容是一个缺陷。但原书是由有关专业人员编写的一部集体著作,对于有机制备中的基本操作技术和重要反应的阐述具有一定的实际经验,所刊载的各种化合物的合成方法也都经过复核,因此,对于经典的有机合成工作仍具有参考价值。遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”和“应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化”的教导,我们乃将原译稿重新整理、修订。在整理过程中,除修改了原书中的一些明显错误外,对原书的部分章节作了一些删改和补充。将制备价值不大的“乙酰乙酸乙酯的环化反应”一章完全删去,“重排反应”一章重新编写。此外,为了部分地弥补原书中缺少新内容的缺点,从《ORGANIC SYNTHESIS》一书中选择了具有普遍制备意义的典型化合物的新合成方法51种,编成“有机制备新方法”一章;另又选择了在有机制备中需要现做现用,或目前国内还没有生产的有机合成试剂的制备方法42种,编成“有机合成试剂”一章,作为本书的补充。

由于我们的水平有限,书中肯定存在着不少缺点和错误,希望同志们提出批评指正。

编译者

1975. 4.

目 录

第一章 实验室操作的理论基础

一、一些最重要的物理化学知识	1
蒸馏	2
结晶	10
升华	18
干燥剂的作用	19
提取	20
吸收	21
吸附	21
二、实验室中应用的蒸馏理论基础	26
普通蒸馏	26
水蒸汽蒸馏	27
分馏	28
三、分离有机化合物的特殊方法	33
共沸、共沸范围的概念	33
多共沸体系	34
应用共沸蒸馏来分离有机物	35
四、结晶	36
参考文献	39

第二章 实验技术

一、实验设备	40
制造实验器皿和仪器的各种玻璃	40
实验仪器和器皿	40
二、实验室的基本操作	50
玻璃仪器的洗涤、清洁和干燥	50
加热	50
冷却	52
搅拌	52
有毒气体的吸收	54
气体的净化与干燥	55
温度的测量	56
过滤	57
三、有机物质的精制	59
结晶	59
提取	64

升华	67
干燥	68
蒸馏	72
四、有机物质的物理常数的测定方法	91
熔点的测定	91
沸点的测定	93
液体密度的测定	94
折光率的测定	95
比旋度的测定	95
参考文献	97

第三章 安全操作

一、火灾和烧伤	98
二、化学灼伤	99
三、割伤	100
四、中毒	101

第四章 溶剂的精制和辅助试剂的制备

一、溶剂的精制和干燥	103
乙醚	103
乙醇	104
甲醇	104
丙酮	105
苯	105
石油醚	105
醋酸乙酯	105
二硫化碳	106
吡啶	106
硝基苯	106
对称四氯乙烷	106
氯仿	106
四氯化碳	107
1,4-二氧杂环己烷	107
冰醋酸	107
乙腈	107

第五章 有机化合物中卤素的直接引入

一、氯化 and 溴化	124
芳香烃的氯化 and 溴化	124
羧酸的氯化 and 溴化	125
醛和酮的氯化 and 溴化	125
醚的卤化	126
酚和胺的氯化 and 溴化	126
次卤酸及其盐类的作用	126
二、碘化	127
1. 氯乙酸	128
2. α -溴-异丁酸乙酯	129
(1) α -溴-异丁酰溴	129
(2) α -溴-异丁酸乙酯	129
3. 氯仿	129
4. 碘仿	130
5. 氯化苄(甲苯的液相氯化)	131
6. 氯化苄(甲苯的气相氯化)	132
7. α -氯乙苯	133
8. 二氯甲苯	133
9. 三氯甲苯	135
10. 溴苯	135
11. 6-氯-2-硝基甲苯和 4-氯-2-硝基甲苯	136
12. 对溴苯甲醚	138
13. 邻氯苯甲醛	139
14. 2,6-二氯苯甲醛	141
15. α -溴萘(第一法)	142
16. α -溴萘(第二法)	143
17. 曙红	143
(1) 四溴荧光红	144
(2) 曙红——四溴荧光红钠盐	144
(3) 曙红——四溴荧光红铵盐	144
18. 3-氯苯嵌蒽酮	145
19. 3-溴吡啶	146
(1) 吡啶氢溴酸盐高溴化物	146
(2) 3-溴吡啶	147
20. 氯磷酸二乙酯	148
参考文献	149

第六章 硝 化

一、用硝酸进行硝化	152
-----------------	-----

N,N-二甲基甲酰胺	107
二甲基亚砷	108
二乙二醇二甲醚	108
四氢呋喃	108
二氯甲烷	108
正己烷	108
甲苯	109
环己烷	109
二、辅助试剂的制备	109
氯化氢	109
溴化氢	110
氢溴酸	111
碘化氢	111
氢碘酸	111
氰化氢	112
氯气	112
氨	112
二氧化碳	113
一氧化碳	113
二氧化硫	113
硫化氢	113
光气	113
氮气	114
氢气	114
氯磺酸	114
亚硫酸氯	114
硫酸氯	115
浓硝酸	115
硫酸	115
氯化亚铜	115
溴化亚铜	115
氰化亚铜	116
氰化锌	116
铜粉	116
铝汞齐	117
二氧化铅	117
无水醋酸钠	117
无水硫酸铜	117
无水三氯化铝	117
盐酸羟胺	118
肼	119
氨基磺酸	120
参考文献	121

二、用硝酸和硫酸的混合物进行硝化	153
三、用其它硝化剂进行硝化	154
21. 硝基苯	155
22. 邻和对硝基甲苯	156
23. 邻和对硝基乙苯	158
24. α -硝基萘	158
25. 间二硝基苯	159
26. 2,4-二硝基甲苯	160
27. 1,5-和1,8-二硝基萘	161
28. 邻和对硝基苯酚	162
29. 邻和对硝基氯苯	164
30. 1-氯-2,4-二硝基苯	165
31. 间硝基苯甲醛	166
32. 间硝基苯甲酸	166
33. 对硝基乙酰苯胺	167
34. 5-硝基-2-氨基茴香醚	168
(1) 4-和5-硝基-2-乙酰氨基苯 甲醚的混合物	168
(2) 5-硝基-2-氨基苯甲醚	169
35. 1,5-二硝基蒽醌	169
参考文献	170

N. cm 第七章 亚硝化

36. 双乙酰	173
37. 对亚硝基苯酚	174
38. 盐酸二甲胺	174
(1) 对亚硝基-N,N-二甲基 苯胺盐酸盐	175
(2) 盐酸二甲胺	175
39. ω -异亚硝基苯乙酮	176
40. α -亚硝基- β 萘酚	177
参考文献	178

第八章 磺 化

一、芳香族化合物的磺化	179
二、杂环化合物的磺化	184
三、饱和脂肪族化合物的磺化	184
四、不饱和脂肪族化合物的磺化	185
五、磺化反应的副产物	186
六、磺酸的分离	186
41. 苯磺酸(钠盐)	186
42. 二苯砷	187
43. 1,3-苯二磺酸(钠盐)	188

44. β -萘磺酸(钠盐)	189
45. 对氨基苯磺酸	190
46. 邻氨基苯磺酸	191
47. 间氨基苯磺酸	192
(1) 间硝基苯磺酸	193
(2) 间氨基苯磺酸	193
48. 4-氨基-3-甲基苯磺酸	194
49. 5-氯-2-氨基苯磺酸	195
50. 氨基萘磺酸	196
51. 2-氨基萘磺酸-1(钠盐)	198
(1) 2-羟基萘磺酸-1	198
(2) 2-氨基萘磺酸-1	199
52. 2-羟基萘磺酸-6(钠盐)	200
53. 2-羟基萘二磺酸-6,8(钾盐)和2-羟基萘 二磺酸-3,6(钠盐)	200
54. 蒽醌磺酸-1(钾盐)	202
55. 蒽醌磺酸-2(钠盐)	204
56. 吡啶磺酸-3(铵盐)	205
57. 苯磺酰氯	206
58. 邻和对甲苯磺酰氯	207
59. 间硝基苯磺酰氯	208
60. 2-甲基萘磺酸-6(钠盐)	209
参考文献	210

第九章 芳香族化合物的直接 胺化(杜尔斯基反应)

61. 间氨基苯磺酸	212
62. 1-和2-氨基蒽醌	213
参考文献	214

第十章 齐齐巴宾反应

63. 2-氨基吡啶	216
64. 2,6-二氨基吡啶	217
参考文献	218

第十一章 烷基化反应和酰化反应

一、傅瑞达尔-克拉夫茨反应	219
芳香族化合物的烷基化	219
芳香族化合物的酰化	222
二、盖特曼-科赫反应	224
三、傅瑞斯重排	226
四、在硫酸存在下用醇进行烷基化	227
65. 乙苯	227

66. 苯乙酮(第一法)	228
67. 苯乙酮(第二法)	229
68. 二苯甲酮(二苯酮)(第一法)	230
69. 二苯甲酮(二苯酮)(第二法)	231
70. 邻苯甲酰苯甲酸	232
71. 2-乙酰萘	233
72. 2-丙酰基-6-甲氧基萘	234
73. 苯基二氯化磷	235
74. 1-乙酰基-2-羟基萘	236
75. 对叔戊基苯酚	237
参考文献	238

第十二章 氯甲基化

76. 氯化苄	242
77. 对二氯甲基苯	243
(1) 氯甲基	243
(2) 对二氯甲基苯	244
78. α -氯甲基萘	244
参考文献	245

第十三章 瑞穆尔-提曼反应

79. 2-羟基萘醛-1	247
参考文献	248

第十四章 用羧基化从酚制备芳香族羧酸(科利别反应)

80. 水杨酸	250
81. 2,4-二羟基苯甲酸	251
82. 2,5-二羟基苯甲酸	252
83. 5-羟基吡啶甲酸-2	253
参考文献	254

第十五章 醚的制备

一、用醇脱水制备醚	255
二、用重氮甲烷和酚作用制备醚	256
三、用硫酸二烷酯和酚盐作用制备醚	257
四、用卤素衍生物与醇盐或酚作用制备醚	258
84. 乙醚	259
85. β -萘甲醚	260
86. β -萘乙醚	261
87. 苯氧基丙酮	262

88. 邻硝基苯甲醚(2-硝基茴香醚)	262
89. 苯醚	263
90. 苯甲醚(茴香醚)	264
91. 3,4,5-三甲氧基苯甲酸	265
92. 对-氯苯乙醚	266
参考文献	267

第十六章 酯的制备

一、直接酯化	269
二、从卤代烷和羧酸盐制备酯	270
三、醇和酚的酰化	270
四、醇解	271
93. 甲酸乙酯(第一法)	272
94. 甲酸乙酯(第二法)	272
95. 乙酸乙酯	273
96. 乙酸异戊酯	273
97. 氯乙酸乙酯	274
98. 草酸乙酯	275
99. 氰乙酸乙酯	276
100. 丙二酸二乙酯	277
101. 苯甲酸乙酯	278
102. 水杨酸甲酯	279
103. 水杨酸异戊酯	280
104. 对氨基苯甲酸正丁酯及其苦味酸盐	280
(1) 对氨基苯甲酸正丁酯	281
(2) 对氨基苯甲酸正丁酯的苦味酸盐	281
105. 亚硝酸戊酯	282
106. 一乙酰和二乙酰纤维素	282
(1) 一乙酰纤维素	283
(2) 二乙酰纤维素	283
107. 二硝化纤维素	283
108. 八乙酰蔗糖	284
109. 乙酰水杨酸(阿斯匹林)(第一法)	285
110. 乙酰水杨酸(阿斯匹林)(第二法)	286
111. 乙酰水杨酸(阿斯匹林)(第三法)	286
112. 醋酸对甲苯酯	287
113. 醋酸- β -萘酯	288
114. 邻苯二甲酸二丙烯酯	288
115. 水杨酸苯酯(萨罗)	289
116. 苯甲酸苯酯	290
117. 对甲苯磺酸甲酯	291
118. 亚磷酸二乙酯	292

119. 乙二醇二醋酸酯	292
120. 醋酸苄酯	293
121. 原甲酸乙酯	294
122. 苯乙酸乙酯	295
123. 苄基原甲酸乙酯	296
(1) 盐酸亚胺酯	296
(2) 苄基原甲酸乙酯	296
参考文献	297

第十七章 胺 的 酰 化

124. 乙酰苯胺	300
125. 邻乙酰氨基苯甲醚	300
126. 苯甲酰苯胺	301
127. 对乙酰胺基苯甲酸	302
(1) 对乙酰胺基甲苯	302
(2) 对乙酰胺基苯甲酸	302
128. 非那西汀(第一法)	303
129. 非那西汀(第二法)	304
(1) 对乙酰胺基苯酚	304
(2) 非那西汀	304
130. 间硝基苯磺酰苯胺	305
参考文献	306

第十八章 胺的烷基化和列卡 尔特反应

一、胺的烷基化和芳基化	307
131. 氨基乙酸	309
132. N,N-二乙苯胺	310

133. N-羟乙基苯胺(2-苯胺基乙醇)	310
134. 一、二和三乙醇胺	311
135. 羟甲基脲	314
136. 邻苯胺基苯甲酸	315
二、列卡尔特反应	315
137. 盐酸三甲胺	316
138. 2-氨基-1-苯基丙烷	317
参考文献	318

第十九章 武尔兹和菲提胥- 吐伦反应

139. 二苯乙烷	321
参考文献	321

第二十章 卤素取代羟基的反应

一、醇中羟基的取代	322
二、羧酸中羟基的取代	324
140. 溴乙烷	325
141. 碘甲烷和碘乙烷	325
(1) 碘甲烷	325
(2) 碘乙烷	326
142. 氯乙醇	327
(1) 一氯化硫	327
(2) 氯乙醇	327
143. 异丙基碘	328
144. 乙酰氯	329
145. 肉桂酰氯	330
参考文献	331

第一章 实验室操作的理论基础

一、一些最重要的物理化学知识

在实验室和工厂中所进行的有机合成，通常必须运用下列操作：如溶解、结晶、蒸馏、提取、干燥、吸收和吸附等等。所得产物的质量，在很大程度上取决于这些操作进行得是否正确。

显然，所有的上述操作过程都属于相的变化，参加这些变化的物质大多改变了它们的聚集状态。吉布斯(Gibbs)相律则是表示温度、压力和组份浓度间关系的最普通而又最简单的法则。它是由热力学第二定律导出的，可用下列简单方程式表示：

$$z = s - f - r + 2 \quad (1)$$

式中 z ——自由度；

s ——组份数；

f ——相数；

r ——平衡体系中的化学反应数。

自由度为决定体系状态(温度、压力和浓度)独立参数的数目，这些体系状态在有限的情形下可任意改变而保持原有的相数不变。

组份数为参与体系中的化学单质数，例如氧(气态，液态和固态)和臭氧都是化学单质，虽然臭氧也是由氧原子组成的，但却是另一种化学单质。

相为体系的均匀部份，由界面与体系的其他部份划分开，这部份与体系的其他部份具有不同的物理性质。

相律的应用可由下例说明之：

例：有一器皿可任意改变其中的压力和温度，并且可随意放入物质或从其中取出物质。在 220°C 和 1 大气压下将硝基苯和异戊烷蒸气混合物(在此条件下两者都是气态)放入此器皿中。

按照相律 $s = 2$, $f = 1$, $r = 0$

$$z = 2 - 1 + 2 = 3$$

体系的自由度为 3，即在一定的限度内可任意改变混合物的成分、压力和温度，而不破坏体系的单相。但是，如果降低温度或者增高压力(或同时既降低温度又增高压力)超过某一限度时，就会改变体系的状态。如混合物中一种组份过量很多，则生成的新的液相是异戊烷的硝基苯溶液或硝基苯的异戊烷溶液。在新的条件下：

$$z = 2 - 2 + 2 = 2$$

现在可任意改变的只有两个参数，压力和温度，温度和混合物的组成或压力和混合物的组成(液相或气相)。若体系中两组份的含量比较接近于平衡，则除了气相以外还可有两液相，一为异戊烷的硝基苯溶液，另一为硝基苯的异戊烷溶液。这时体系的自由度为 1：

$$z = 2 - 3 + 2 = 1$$

即在不改变相数的情况下，只能改变一个参数，例如压力或温度。

很显然，相律并不能解决所有的有关相平衡的问题。它既不确定组成体系的物质的量和性质，也不能规定温度、压力和浓度的可变范围。这些问题的解决必须依靠其他定律。温度、压力和各个组份的浓度等参数之间的关系可以很清楚地用相图来表示，因此学会运用相图是很重要的。

蒸 馏

(一) 蒸 发 过 程

液体分子与气体分子同样也是不断地运动着,彼此碰撞相互交换能量。一些能量特别大的液体分子能够从液面逸出形成气相。这一过程称为蒸发。蒸发的速度随温度升高而增加。随着蒸气分子数目的增加,一部份蒸气分子又重新回入液体,这一相反的过程称为冷凝。当蒸发速度等于冷凝速度时,即从液体中逸出的分子数与回入液体的分子数相等时,就达到动态平衡。平衡点取决于温度和该物质在此温度下的饱和蒸气压。后者亦即在气相中该物质分子的浓度,而与各相中物质的量和被它所占有的体积无关,它只是温度的函数。

以上这一概念只有在当气相中只有一种物质的蒸气存在而且液体的蒸发表面足够大而平坦时才完全正确。如果在液体表面上除了物质的蒸气以外,尚有所谓惰性气体(如:空气)存在时,则蒸气压就有所改变。蒸气压的这种改变可用微分方程式表示:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right) = \frac{V_c}{V_p} \quad (2)$$

式中 ∂p ——由于惰性气体压力改变 ∂P 所引起的饱和蒸气压的改变;

V_c 和 V_p ——在饱和蒸气压力下在液体中该物质的克分子体积和在同温度下饱和蒸气的克分子体积。

从上式可知,由惰性气体的存在所引起的外压对于蒸气压的影响一般是不大的。例如在室温下外压增加一个大气压时,蒸汽压仅增加 0.1%。

另一个影响饱和蒸气压的因素是由表面张力作用所引起的液体表面特性。这种影响是由于弯曲表面上的蒸气压不同于平坦表面上的蒸气压所造成的。

例如,被液体润湿形成凹液面的毛细管中,毛细管愈细蒸气压愈小。在干燥多孔性物质如活性炭、素瓷等时必须考虑到这一点。因此若要除去这些多孔性物质中的水份时,就需要在高于液体正常沸点的温度下进行蒸发。反过来说,蒸气在多孔性物质的表面上冷凝时所需达到的蒸气压比平坦表面上的要小一些,故较易冷凝。

在蒸发过程中需要有一定的热能进入体系。一克分子某种液体汽化时所需的热量称为克分子汽化热 L 。汽化热主要是消费在液体分子逸出液面时所需的能量的增加上(内汽化热 L_i),而另一部份则为体系由液体状态所占的体积扩张至蒸气状态所占的体积时反抗外压 p 所作的功 A 。

$$A = p(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})$$

汽化热等于两者之和

$$L = L_i + p(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})$$

由于 $V_{\text{气}} \gg V_{\text{液}}$, 上式可简化为:

$$L = L_i + pV_{\text{气}} = L_i + RT$$

汽化热并不是常数,它随温度而改变。

(二) 饱和蒸气压与温度的关系

纯物质的饱和蒸气压与温度的关系最好用 $p=f(T)$ 图解来表示,如图 1 (OK 线) 所示。每一温度都有其相应的饱和蒸气压,这是完全符合相律的。根据相律这是一单变体系,即只有温度或只有压力可以在一定的限度内改变。其中的一个界限为 O 点——称为三相点。在这

一点下，固相、液相和气相三相同同时共存，处于热动平衡状态。另一个界限为临界点 K 。在这一点下，液相与气相的差别消失。

当饱和蒸气压等于外压时（蒸馏时在大多数情况下外压近于 1 大气压），不单是从液体表面进行蒸发而且在液体内部形成汽泡，在整个液体中进行蒸发。这种现象称为沸腾，沸腾时的温度称为沸点（ $T_{\text{沸}}$ ——图 1 中的 H 点）。

饱和蒸气压与温度间的数学关系可由克劳修斯-克拉柏龙（Clausius-Clapeyron）方程式表示之：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (3)$$

式中 R ——气体常数；

T ——绝对温度， $^{\circ}K$ 。

在温度变化不大时汽化热 L 可视为常数。将上式积分后得：

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \text{常数}$$

将自然对数换成以 10 为底的对数，并合并常数项，最后得到下列方程式：

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \quad (4)$$

式中 A = 常数，积分常数；

$$B = \frac{L}{0.203R}。$$

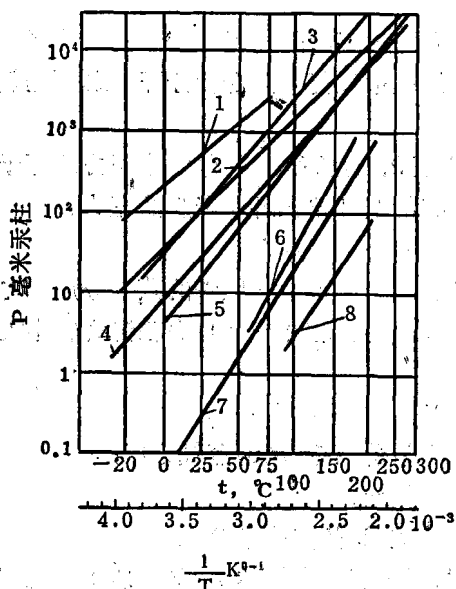


图 2 不同物质的蒸气压对数与温度倒数的关系

1—戊烷 2—四氯化碳 3—乙醇 4—甲苯
5—醋酸 6—苯酚 7—硝基苯 8—四氢素

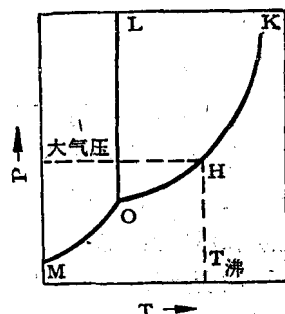


图 1 纯物质的饱和蒸气压与温度的关系

A 与 B 都是常数，随不同物质而异。

在实际上不用 $p=f(T)$ 作图，而常用压力的对数作图，因为它是绝对温度倒数的函数， $\lg p=f(\frac{1}{T})$ ，或仍用 $p=f(T)$ ，但应用对数标度作图（图 2），图形为直线。

在接近大气压下蒸馏时，可应用更简化的方程式。 ΔT 表示因很小的压力变化 Δp 所引起的沸点的很小改变，则 (3) 式可写成：

$$\Delta T = \frac{RT \Delta p}{\frac{L}{T} \cdot p}$$

根据特鲁通 (Trouton) 定律

$$\frac{L}{T} = 2 / \text{卡} / 1^{\circ}K \text{ 克分子}；$$

$$R = 2 \text{ 卡} / 1^{\circ}K \text{ 克分子}；p = 760 \text{ 毫米汞柱}$$

将这些数值代入上式，即得：

$$\Delta T = 0.00012 \cdot T \cdot \Delta p$$

对分子能相互缔合的某些物质，如水、醇和羧酸等，应用下式更为正确：

$$\Delta T = 0.00010 \cdot T \cdot \Delta p$$

(三) 液体的过热

液体的过热现象是使蒸馏复杂化的原因之一。这一现象是由于液体在一定的压力下加热到沸点(甚至略高于沸点)还不沸腾所造成的。通常液体只有在下列有利于过热的情况下才会发生这种现象: 加热不含空气的液体; 容器壁清洁而光滑, 没有任何便于形成蒸气泡的划痕、凹陷和弯折的地方。

如所周知, 在沸腾时液体内部先形成很小的汽泡, 这些汽泡由于表面张力的作用即有力求消失的趋势。但是如果汽泡增长到超过了某一临界数值时, 就能无限地增长。另一方面, 由于汽化过程是耗热的, 它使汽泡表面附近的液体受到冷却, 减缓了汽化, 因而也就减缓了汽泡的继续增长。沸腾应该是均匀地进行的。还观察到过程的另一种情况, 在过热液体中小汽泡的形成较迟, 可是最后当它一旦形成并超过临界数值时, 开始猛烈地不可阻止地增长, 这是由于过热液体内部能特别高, 且液体温度也高于相同外压时的沸点的缘故。这种现象常常导致猛烈的暴沸, 使大量的液体从容器中冲出, 在有些情况下甚至会使容器爆裂。所以液体的蒸馏必须在消除过热可能性的情况下进行, 即必须使液体内部易于形成被称为气相“萌芽”的小汽泡, 这种汽泡只有当液体内分子的浓度突然改变时才能自发地形成。时常摇动液体或用超声波处理可以达到这样的效果。在表面上覆满裂纹或细小毛细管状的凹陷的物质存在时, 也同样有利于汽泡的形成。但是最有效和最常用的方法是在液体中加入多孔性物体如素瓷碎片、浮石或一端封闭的毛细管——“沸石”。在加热时从这些物体中放出的空气小泡就成为更大的蒸气泡的来源, 这样就能够使液体很正常地进行沸腾。

(四) 混合物的蒸馏

蒸馏可用来分开混合物中的各个组份。它可以看作有两种不同的过程: 液体变成蒸气, 蒸气再于仪器的另一部分中冷凝成液体。要了解在蒸馏过程中如何将混合物分开, 必须先熟悉一下道尔顿(Dalton)分压定律和拉乌耳(Raoult)定律。

按照道尔顿分压定律, 混合物的总压力 p 等于各分压 p_i 的总和。气体的分压力即等于混合物中该气体的含量当它在同温度且占有混合物所占有的全部体积时所产生的压力。

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \sum p_i$$

根据拉乌耳定律, 在双组份体系中一组份的蒸气分压和它的含量成正比, 且等于该物质的饱和蒸气压乘它在混合物中的克分子分数。

$$p_A = p_A^\circ \cdot X_A \quad p_B = p_B^\circ \cdot X_B$$

式中 p_A 和 p_B ——溶液中组份 A 和 B 的蒸气分压;

p_A° 和 p_B° ——饱和蒸气压;

X_A 和 X_B ——组份 A 和 B 的克分子分数。

拉乌耳定律可用图解说明。图 3 表示由液体 A 和 B 所组成的双组份混合物的饱和蒸气压与组成的关系。AB 线代表两液体的克分子分数, A 点代表纯粹的液体 A ($X_A=1, X_B=0$), 而 B 点代表纯粹的液体 B。中间每一点都代表一种混合物, 其中一组

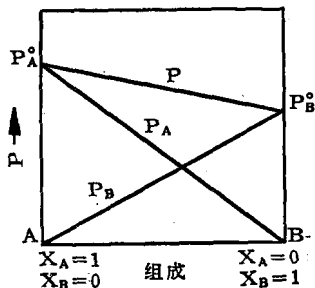


图3 由液体 A 和 B 所组成的双组份混合物的饱和蒸气压与组成的关系（拉乌耳定律）

份的含量与这点到相应端点的距离成反比。图中 p_A 和 p_B 线表示液体 A 和 B 的蒸气压的变化, 从零到最大值 p_A° 和 p_B° ; p 线代表总压力。

$$p = p_A + p_B = p_A^\circ X_A + p_B^\circ X_B$$

如果已知 p_A° 和 p_B° 以及液体的组成 X_A 和 X_B , 就能很容易地标出蒸气的组成。设蒸气的克分子分数为 X'_A 和 X'_B , 则

$$X'_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^\circ}{p} \cdot X_A;$$

$$X'_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^\circ}{p} \cdot X_B.$$

如液体 A 比 B 容易挥发。则 $p_A^\circ > p_B^\circ$ 。

$$\frac{X'_A}{X'_B} \cdot \frac{X_B}{X_A} = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} > 1$$

又因为 $X_A + X_B = X'_A + X'_B = 1$, 因此

$$X'_A > X_A; \quad X'_B < X_B$$

所以在蒸气中挥发性高的组份 A 的组成大于在原来液体中的组成; 而在经过部分蒸发后所残留下来的液体中, 挥发性低的组份 B 含量较多。

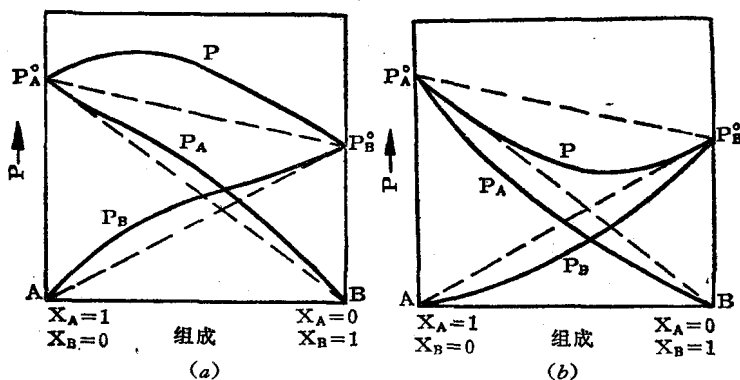


图4 液态双组份混合物的饱和蒸气压和组成的关系

(a) 拉乌耳定律正偏差; (b) 拉乌耳定律负偏差

完全符合于拉乌耳定律的液体混合物是不多的。通常由化学上相似的物质所组成的混合物, 例如: 庚烷和己烷在 30°C , 溴乙烷和碘乙烷在 30°C , 氯丁烷和溴丁烷在 50°C , 是符合于拉乌耳定律的。这些物质的分子在纯粹状态 ($A-A$, $B-B$) 时, 它们之间相互作用的力和在混合物中 ($A-B$) 所作用的力近乎相同。如果同种分子间所作用的力大于不同种分子间所作用的力, 则拉乌耳定律发生正偏差——混合物的蒸气压大于理论值 (图 4, a)。若在偏差相当大的情况下, 例如庚烷和乙醇, 或二硫化碳和丙酮, 则在某一定的组成时会出现最高蒸气压。如偏差不大时, 例如庚烷和四氯化碳, 就没有最高蒸气压。

产生正偏差的混合物是常有的, 并且占绝大多数。

如分子间作用力的相互关系与上述情形相反, 则发生负偏差 (图 4, b)。下列的混合物具有这样的性质: 吡啶和甲酸、氯仿和乙醚、丙酮和氯仿。这些混合物都有最低蒸气压。

拉乌耳定律发生偏差的物理解释是很简单的: 若两液体混合后分子间的作用力减小, 则分子更易于进入气相, 因而总的饱和蒸气压增加; 若混合后分子间的吸力增大, 则使分子束

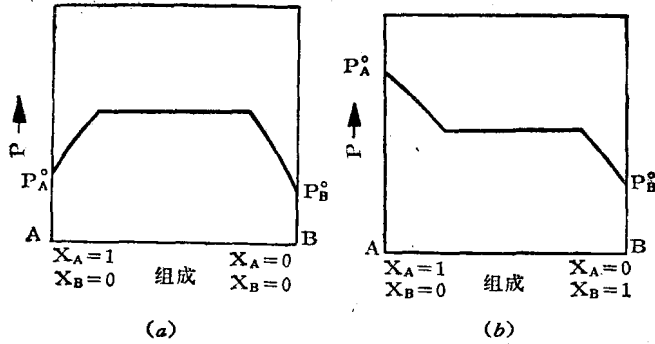


图5 成分-压力相图

(a) 非均相高共沸混合物; (b) 非均相共沸混合物

缚于液体中的力量更大, 因而使混合物的蒸气压降低。

若分子间相互吸引力很小, 混合物组份的性质差别很大, 特别是其中一个组份是由缔合分子所组成时, 则液体间的相互溶解度是有限的。此时形成了由两层液体所组成的多相体系。这两层液体是一种组份溶解于另一种组份的两种溶液(甚至是纯粹的液体)。这种体系的特点是在一定的温度下, 在相当大的浓度范围内, 具有不变的最高蒸气压, 这种现象称为非均相高共沸(гетерозеотропия)(图5, a)。异戊烷-硝基苯和烟碱-水所组成的体系属于这种类型。也常遇到在蒸气曲线上有一段水平线, 但位于纯粹组份的蒸气压之间, 称为非均相共沸(гетерозеотропия)(图5, b)。

众所周知, 蒸气压较高的组份在蒸气中的组成大于它在液体中的组成。液体混合物中加入此种组份时导致总蒸气压的增加[科诺瓦洛夫(Коновалов)定律]。可以利用这一现象借蒸馏法将混合物的各组份分开。将液体的一部分汽化成蒸气后, 再于另一仪器中冷凝, 经过这样一次蒸馏后往往还不能把混合物完全分开; 必须多次重复这一过程才能将混合物完全分开, 但也不尽然。这种情况可以用图来解释。在一定外压下沸点和混合物组成之间的关系以及在一定温度下蒸气压和混合物组成之间的关系可以用图6来表示。在图6中有两条蒸气特性曲线: 一条称为蒸发曲线(沸点曲线), 另一条称为凝结曲线(凝结点曲线)。因为沸点愈低即蒸

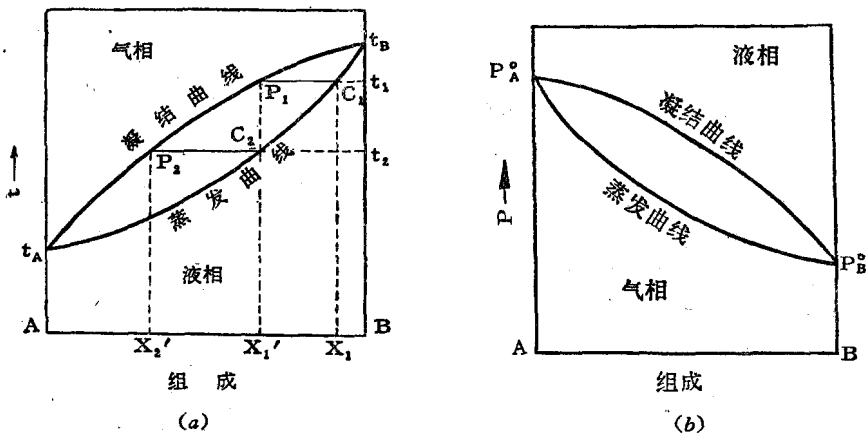


图6 相图

(a) 沸点-混合物组成 (b) 蒸气压-混合物组成

气压愈高, 反之亦然, 所以图 6, *a* 与图 6, *b* 正好相反。应用时可选择其中任意一图。

液体混合物可分为下列几种主要类型:

甲、沸点正常上升的完全互溶液体混合物, 均相共沸

在蒸发曲线和凝结曲线之间的范围内(图 6, *a*), 两相(液相和气相)同时存在。以水平的等温线相联的 p_1, c_1 和 p_2, c_2 点, 在温度 t_1 和 t_2 时其蒸气组成为 X'_1 和 X'_2 , 液体组成为 X_1 和 X_2 。将组成为 X_1 的混合物蒸发, 所得蒸气的组成为 X'_1 , 其中含有较多的易挥发组份 A。将此蒸气凝结于另一容器中再重新蒸发则所得蒸气的组成为 X'_2 , 其中含有更多的 A。蒸馏时残留于瓶中的液体含有更多的挥发性较小的组份 B。

多次重复上述操作可将混合物完全分离成两种纯粹的组份。液体组成与蒸气组成之间的差别愈大, 也就是蒸发曲线与凝结曲线之间的差距愈大, 则混合物愈易分开。下列各混合物属于这种类型: 苯和二硫化碳、苯和甲苯、氯仿和四氯化碳、丙酮和水以及氯苯和溴苯。

乙、具有最低沸点的完全互溶液体混合物, 正均相高共沸

在沸点-混合物组成的相图中(图 7)有所谓共沸点 C, 即在这一点液体的组成和蒸气的组成完全相同, 因而这样的混合物与化学纯粹的物质相似, 不能借蒸馏法来分开, 蒸馏时的温度低于其中任一组份的沸点。如混合物中含有较多的组份 A, 则经过多次蒸馏后可分成共沸混合物和纯粹的组份 A, 后者残留于蒸馏瓶中。同样, 如果混合物对应其成分的点位于 C 点另一面, 则可分成共沸混合物和纯粹组份 B。下列各混合物为这种类型的典型例子: 水-乙醇、甲醇-碘甲烷、苯-环己烷、乙醇-氯仿、醋酸-甲苯。

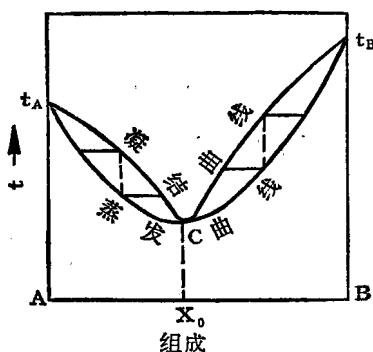


图 7 正均相高共沸混合物的沸点-组成相图

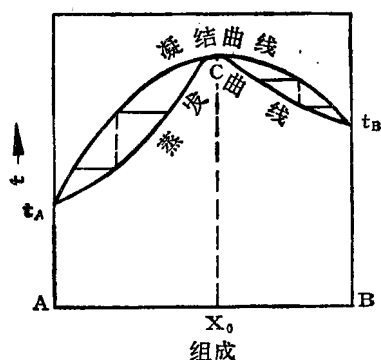


图 8 负均相高共沸混合物的沸点-组成相图

丙、具有最高沸点的完全互溶液体混合物, 负均相高共沸

图 8 所示的情形与上述的很相似, 其差别仅在于: 在将混合物分离成共沸混合物和纯粹组份时, 后者先被蒸出而不像上述情况那样残留于蒸馏瓶中, 共沸混合物由于沸点较高故存于残余物中。属于这种类型的混合物有: 水-甲酸、甲酸-吡啶、氯仿-醋酸甲酯、苯酚-苯胺。

通常应用下列方法将共沸混合物分开或从混合物中除去某一组份。

1. 如实验所指出, 当外压改变时会引起共沸点位置的移动, 用这方法虽然还不能将混合物完全分开, 但毕竟有可能使共沸点的位置向所期望的方向移动。

2. 加入第三种液体一起蒸馏。该液体与原有的两组份形成一沸点显然不同的三组份共沸混合物。这共沸混合物的组成要使原来混合物中的一种组份能与此液体一起完全蒸净。例如将 96% 乙醇与苯一道蒸馏以除去其中的水份, 即为应用此法之一例。

3. 用化学方法分解其中一个组份(当然这样必然会强烈地改变蒸馏条件)。

4. 选择性的吸收或吸附一种组份。

5. 用分级结晶法。

部份互溶的多相液体混合物的分离要比上述情况复杂一些。

丁、非均相共沸

组成为 X_c 的液体(图 9), 其中组份 A 的含量大于组成为 X_m 的液体, 蒸馏时得到组成为 X_p 的蒸气, 此蒸气在受器中冷凝后即形成两种不相混和的液体: A 在 B 中的溶液和 B 在 A 中的溶液。

当该混合物加热至 t_m 时, 两种液相的组成为 X_m 和 X_n , 它们沸腾时所形成的蒸气其组成为 X_z 。这样经过多次蒸馏后可以把组成在 M 与 N 点之间的混合物分开。

因此非均相共沸混合物和均相共沸混合物之间的差别仅在于: 前者的液相在一定条件下分为二层, 而且在这时候有暂时不变的沸点。这种混合物的实例为: 硝基苯和异戊烷、水和烟碱、异戊烷和二氯醋酸。

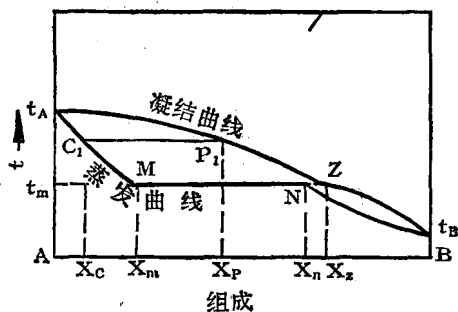


图 9 非均相共沸混合物的沸点-组成相图

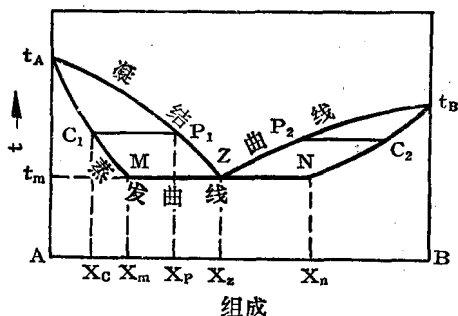


图 10 非均相共沸混合物的沸点-组成相图

戊、非均相高共沸

图 10 所示的情形与均相高共沸混合物的情形很相似。其差别仅在于: 非均相高共沸液体混合物与非均相共沸混合物一样, 可分为两层, 这两层液体在沸腾时所形成的蒸气组成始终为 X_z , 是不变的。只有在不断蒸发下其中一液相消失时, 蒸气组成才开始改变。在这种情况下不能用蒸馏方法将混合物完全分离成纯粹的组份。这种类型混合物的实例为: 水-苯胺、水-醋酸乙酯、水-异丁醇。

己、不相混和液体的蒸馏

不相混和液体的总蒸气压等于各分压的总和, 而与液体的量无关。

除了以上所讨论过的以外, 还有一种混合物, 其中的一种组份是不挥发的, 借蒸掉易挥发组份的方法很易将这种混合物分开。