

第一部分 实验室基本知识

一、实验室安全

药物化学和有机化学一样是一门实践性很强的学科，因此，在进入实验室工作之前，希望参加实验者必须对实验课程的内容，要有充分的准备，而且要通晓实验室的一些基本规则，遵守实验室安全操作须知，才能避免可能发生的一些危险情况。

（一）眼睛安全防护

在实验室中，眼睛是最容易受到伤害的。飞溅出的腐蚀性化学药品和化学试剂，进入眼睛会引起灼伤和烧伤；在操作过程中，溅出的碎玻璃片或某些固体颗粒，也会使眼睛受到伤害；更有甚者，有可能发生的爆炸事故，更容易使眼睛受到损伤。因此在实验室中，最重要的是要佩戴合适的防护目镜。防护目镜一般是有机玻璃的，并有护眶，可以遮挡住整个眼睛。为了安全起见，在进入实验室后要养成戴防护目镜的习惯。

倘若有化学药品或酸、碱液溅入眼睛，应赶快用大量的水冲洗眼睛和脸部，并赶快到最近的医院进行治疗。若有固体颗粒或碎玻璃粒进入眼睛内，请切记不要揉眼睛，立即去有关医院进行诊治。

（二）预防火灾

有机药物合成实验室中，由于经常使用挥发性的，易燃性的各种有机试剂或溶剂，最容易发生的危险就是火灾。因此在实验中应严格遵守实验室的各项规章制度，从而可以预防火灾的发生。

在实验室或实验大楼内禁止吸烟。实验室中使用明火时应考虑周围的环境，如周围有人使用易燃易爆溶剂时，应禁用明火。

一旦发生火灾，不要惊慌，须迅速切断电源、熄灭火源，并移开易燃物品，就近寻找灭火的器材，扑灭着火。如容器中少量溶剂起火，可用石棉网、湿抹布或玻璃盖住容器口，扑灭着火；其他着火，采用灭火器进行扑灭，并立即报告有关部门或打 119 火警电话报警。

在实验中，万一衣服着火了，切勿奔跑，否则火借风势会越烧越烈，可就近找到灭火喷淋器或自来水龙头，用水冲淋使火熄灭。

（三）割伤、烫伤和试剂灼伤处理

1. 割伤

遇到割伤时，如无特定的要求，应用水充分清洗伤口，并取出伤口中碎玻璃或残留固体，用无菌的绷带或创口贴进行包扎、保护。大伤口应注意压紧伤口或主血管，进行止血，并急送医疗部门进行处理。

2. 烫伤

因火焰或因触及灼热物体所致的小范围的轻度烫伤、烧伤，可通过立即将受伤部位浸入冷水或冰水中约 5 min 以减轻疼痛。重度的大范围的烫伤或烧伤应立即去医疗部门进行救

治。

3. 化学试剂灼伤

对于不同的化学试剂灼伤，处理方法不一样。

(1) 酸 立即用大量水冲洗，再用 3%~5% 碳酸氢钠溶液淋洗，最后水洗 10~15 min。严重者将灼伤部位拭干包扎好，到医院治疗。

(2) 碱 立即用大量水冲洗，再用 2% 醋酸溶液 25% 醋酸溶液或 1% 硼酸溶液淋洗，以中和碱，最后再水洗 10~15 min。

(3) 溴 立即用大量水冲洗，再用 10% 硫代硫酸钠溶液淋洗或用湿的硫代硫酸钠纱布覆盖灼伤处，至少 3h。

(4) 有机物 用酒精擦洗可以除去大部分有机物。然后再用肥皂和温水洗涤即可。如果皮肤被酸等有机物灼伤，将灼伤处浸在水中至少 3h，然后请医生处置。

(四) 中毒预防

有毒物质溅入口中尚未咽下者应立即吐出，用大量水冲洗口腔。如已吞下，应根据毒物性质进行解毒，并立即送有关医疗单位救治。

刺激性及神经性毒物中毒，先用牛奶或鸡蛋白使之冲淡或缓和，再设法催吐，使误入口中的毒物吐出，并送医院救治。

吸入气体中毒者，将中毒者移至室外通风处，解开衣领或纽扣，使其呼吸新鲜空气，必要时实施人工呼吸。

二、化学药品、试剂的存储及使用

(一) 化学药品的贮存

一般实验室中不应存储过多的化学药品和试剂，应实行需要多少，领用多少的原则。

在大多数情况下，实验室所用的化学药品都贮存在带磨口塞（最好是标准磨口）的玻璃瓶内，高粘度的液体放在广口瓶中，一般性液体存放在细颈瓶内，氢氧化钠和氢氧化钾溶液保存在带橡皮塞或塑料塞的瓶内。对于能够与玻璃发生反应的化合物（如氢氟酸），则使用塑料或金属容器，碱金属存放在煤油中，黄磷则需以水覆盖。

对光敏感的物质，包括醚在内，都有形成过氧化物的倾向，在光线的作用下更是如此，应将它们贮藏在棕色玻璃瓶中。

对产生毒性或腐蚀性蒸气的物质（如溴、发烟硫酸、盐酸、氢氟酸）建议放在通风橱内专门的地方。

少量的或对潮湿气和空气敏感的物质常密封贮存于玻璃安瓿中。

某些毒品（如氰化物、砷及其化合物等）应按有关部门的规定进行贮存。

(二) 化学药品使用中注意的事项

有机溶剂具有易燃和有毒两个特点。

易燃的有机溶剂（特别是低沸点易燃溶剂）在室温时有较大的蒸气压，当空气中混杂易燃有机溶剂的蒸气达到某一极限时，遇有明火会即发生燃烧爆炸。而且有机溶剂蒸气都较空气的密度大，会沿着桌面或地面飘移至较远处，或沉积在低洼处。因此，在实验室中用剩的火柴梗切勿乱丢，以免引起火灾。也不要将易燃溶剂倒入废物缸中，更不能用开口容器盛放

易燃溶剂。

有机溶剂以较为隐蔽的方式产生对人的毒害，在使用中应注意最大限度地减少与有机溶剂的直接接触，不要掉以轻心。实验室中应充分通风。在正规、小心的操作下，有机溶剂不致造成任何健康问题。操作有毒试剂和物质时，必须戴橡皮手套或一次性塑料手套，操作后立即洗手。注意切勿让有毒物质触及五官或伤口。

三、废品的销毁

碎玻璃和其他锐角的废物不要丢入废纸篓或类似的盛器中，应该使用专门的废物箱。

不要把任何用剩的试剂倒回到试剂瓶中，因为其一会对试剂造成污染，影响其他人的实验；其二由于操作疏忽导致错误引入异物，有时会发生剧烈的化学反应甚至会引起爆炸。

危险的废品，如会放出毒气或能够自燃的废品（活性镍、磷、碱金属等），决不能丢弃在废物箱或水槽中。不稳定的化学品和不溶于水或与水不混溶的溶液也禁止倒入下水道。应将它们分类集中后处理。对倒掉后能与水混溶，或能被水分解或腐蚀性液体，必须用大量的水冲洗。

金属钾或钠的残渣应分批少量地加到大量的醇中予以分解（操作时须戴防护目镜）。

四、实验记录和报告

做好实验记录和实验报告是每一个科研人员必备的基本素质。实验记录应记在专门的实验记录本上，实验记录本应有连续页码。所有观察到的现象、实验时间、原始数据、操作和后处理方法、步骤均应及时、准确、详细地记录在实验记录本上，并签名，以保证实验记录的完整性、连续性和原始性。将实验情况记录在便条纸、餐巾纸、纸巾等容易失落或损失的地方的任何做法都是错误的。

在实验前，对所做的实验应该充分做好预习工作。预习工作包括反应的原理，可能发生的副反应、反应机制、实验操作的原理和方法，产物提纯的原理和方法，注意事项及实验中可能出现的危险及处置办法，应给出详细的报告。同时还要了解反应中化学试剂的化学计量学用量，对化学试剂和溶剂的理化常数等要记录在案，以便查询。

常见实验记录格式：

实验题目：

实验人：

实验日期：

天气：

室温：

一、实验目的

二、反应原理

三、可能发生的副反应

四、化学试剂规格及用量

五、实验操作

六、小结

第二部分 基本实验操作技能

一、液体化合物的分离与提纯方法

有机合成产生的液体化合物其分离纯化一般是采用蒸馏的方法。根据待分离物组分和理化性质的不同,蒸馏可以分为简单蒸馏和精馏(分馏);根据装置系统内的压力不同又可分为常压和减压蒸馏。对于沸点差极小的组分分离或对产物纯度要求极高的分离,则可应用高真空技术,如维生素 E 及侧链的分离和提纯。

简单的常压或减压蒸馏部分在有机化学实验指导书里已作了介绍,本书着重介绍精馏和减压精馏的原理和操作,同时介绍一些高真空技术方面的知识。

(一) 精馏

精馏是用分馏柱进行的蒸馏,它主要应用于一次简单蒸馏还不足以将混合物分离的情况。具体地说,就是当待分离的组分间的沸点差小于 80°C 时,就要用精馏的方法进行分离。另外,对沸点相近,加热时易分解的高沸点混合物,或常压下被分离混合物的蒸气压相差不大,而减压时相差较大的物质,则常采用减压分馏。

精馏的过程是在一套特殊的仪器装置中进行的,它由分馏柱、蒸馏瓶、接受器和冷凝管所组成。

1. 精馏的基本原理

为了了解在精馏过程中是如何将混合物分开的,必须先熟悉一下道尔顿(Dalton)分压定律和拉乌尔(Raoult)定律。

根据道尔顿分压定律,混合物的总蒸气压 p 等于各组分分压力 p_i 的总和。混合物中某气体的分压力,等于在相同温度时,该气体以它在混合物中所占的量去占有混合物所占的体积空间时所产生的压力。

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \sum_i p_i \quad (2-1-1)$$

根据拉乌尔定律,在双组分体系中,一组分的蒸气压(p_i)和它的含量成正比,且等于该物质的饱和蒸气压(p_i^0)乘以它在混合物中的物质的量分数(x_i)。

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A \quad p_B = p_B^0 \cdot x_B \quad (2-1-2)$$

式中, p_A 和 p_B ——溶液中组分 A 和 B 的蒸气压;

p_A^0 和 p_B^0 ——组分 A 和 B 的饱和蒸气压;

x_A 和 x_B ——组分 A 和 B 的物质的量分数。

这样可得

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B \quad (2-1-3)$$

设蒸气的物质的量分数为 y_A 和 y_B , 则

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^0}{p} \cdot x_A \quad (2-1-4)$$

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^0}{p} \cdot x_B \quad (2-1-5)$$

如液体 A 比 B 容易挥发，即 $p_A^0 > p_B^0$ ，则

$$\frac{y_A}{y_B} \cdot \frac{x_B}{x_A} = \frac{p_A^0}{p_B^0} > 1 \quad (2-1-6)$$

又因为 $x_A + x_B = y_A + y_B = 1$ ，因此

$$y_A > x_A \quad y_B < x_B$$

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

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。

因为 $x_B = 1 - x_A$ ， $y_B = 1 - y_A$ ，则

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

习惯上总是用不加注明的 y 和 x 代表较易挥发的组分，则式 (2-1-7) 变为

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

可以看出： α 的值愈大，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。式 (2-1-8) 表达了通过一次蒸发所能达到的易挥发组分的富集程度。

对精馏而言，当蒸发浓度为 x_1 的二元混合物时，低沸点组分在气相中的含量将按照式 (2-1-8) 而增加为 y_1 ：

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

此蒸气完全冷凝时，它的浓度当然不会改变，于是便得到浓度为 $x_2 = y_1$ 的新液相，即

$$\frac{y_1}{1 - y_1} \xrightarrow{\text{冷凝}} \frac{x_2}{1 - x_2} = \alpha \cdot \frac{x_1}{1 - x_1}$$

将这样获得的液体再次蒸发，产生的蒸气的组成为 y_2 ：

$$\frac{y_2}{1 - y_2} = \alpha \frac{x_2}{1 - x_2} = \alpha \cdot \alpha \frac{x_1}{1 - x_1} = \alpha^2 \frac{x_1}{1 - x_1}$$

经过 n 次蒸发和冷凝之后，最后将得到：

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

这就使分离效果得到了提高。这种反复地加热蒸发和冷凝的过程（精馏）一般都是在分馏柱中完成的，在分馏柱中，蒸气和液体呈逆流状态。在分馏柱的某些高度处，各相达到平

衡，这每一个高度在某种程度上构成了一个新的蒸馏器。沿分馏柱的高度，可以观察到某种温度梯度，假定分馏柱是绝热的，即假定没有热损失。为了便于理解上面的描述，用图 2-1-1 来表示分馏柱，在沸点时组成为 y_1 的蒸气与留在蒸馏瓶中组成为 x_1 的液体处于平衡状态，当蒸气上升到高度 1 时，此处的液体组成为 x_2 ，等于气体组成 y_1 ，以此类推，水平面 1, 2, ……，表示在这里气液两相达到理想的平衡状态，称为理论塔板，各个理论塔板的距离称为理论板高度。另外，在分馏柱上部产生的液体的组成等于或接近于馏出液，此液体称为回流。

2. 分馏柱的理论塔板测定

为了确定一个分馏柱的分离效果如何，必须获得它的理论塔板数值。

理论塔板（或称为理论分离级）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，即相当于式（2-1-9）。

分离二元混合物所必需的理论塔板数可按给定的待馏液组成和所要求的馏出液的组成根据式（2-1-10）计算出 n 。即可以求得理论塔板数，将式（2-1-10）改写成对数形式，得

$$n = \frac{1}{\lg \alpha} \lg \left(\frac{y_n}{1 - y_n} \cdot \frac{1 - x_1}{x_1} \right) \quad (2-1-11)$$

实验中决定分馏柱性能的理论塔板数值，一般是利用近似理想溶液的二元混合物，在分馏柱中进行全回流操作，建立平衡后，测定柱顶气相组成和釜底的液相组成，由式（2-1-11），即可以求得 n 。

常用的二元液有：苯 - 四氯化碳（适用于测 $n < 25$ ）；苯 - 二氯乙烷（适用于测 $n < 60$ ）；正庚烷 - 甲基环己烷（适用于测 $n < 90$ ）等。

测组成的方法有比重法，折光率法等，其中以折光率法最简便。可以通过实验先测得组成与折光率的关系，然后只要测出馏出液及塔釜残液的折光率即可得知其组成，进一步可以计算出理论塔板数 n 。

理论塔板数也可以用图解法求取。图 2-1-2 中的曲线为 x 、 y 的平衡曲线。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，冷凝液产生组成为 y_2 的蒸气，冷凝后得到新的冷凝液 x_3 ，这样沿着 45° 线与平衡曲线之间的阶梯式曲线向上推进，直到获得所需要的馏出液为止。阶梯式曲线的级数就是分离所需的理论塔板数。可以看出：平衡曲线的凸度愈大，亦即 α 愈大，为达到某一定分离时所需的

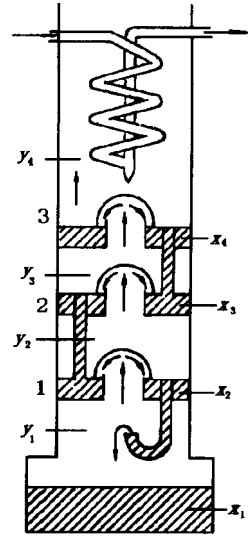


图 2-1-1 分馏柱示意图

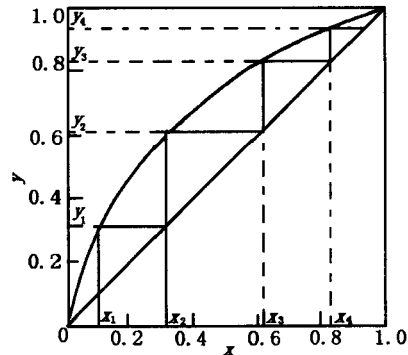


图 2-1-2 图解法测理论塔板数

理论塔板数就愈少。

以上理论塔板数是在全回流操作情况下获得的，然而在实际操作中，塔顶冷凝液的一部分要作为馏出液被取出，这样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才作为回流液与蒸气呈逆流状态在柱中回流，所以精馏装置中的物料平衡为：

$$\text{蒸发液体总量 } G = \text{回流液 } R + \text{馏出液 } D \quad (2-1-12)$$

再乘以相应的浓度因数就得到低沸点组分的绝对数量

$$Gy = Rx + Dx_D \quad (2-1-13)$$

式中 y 是柱中任一点的蒸气浓度， x 是该点的液相浓度， x_D 是馏出液的浓度。将式 (2-1-12) 代入式 (2-1-13) 得

$$y = \frac{Rx}{R+D} + \frac{Dx_D}{R+D} \quad (2-1-14)$$

分子、分母都乘以 $1/D$ ，并设 $v = R/D$ 叫回流比，代入 (2-1-14) 得

$$y = \frac{vx}{1+v} + \frac{x_D}{1+v} \quad (2-1-15)$$

这是一个直线方程，斜率为 $v/(1+v)$ ，截距为 $x_D/(1+v)$ 。在理论塔板数的图解法中，这条直线代替了图中的 45° 线，这时表示分离级数的阶梯曲线必须绘在这条工作曲线和平衡曲线之间，见图 2-1-3 所示。

假定待馏液的组成为 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 的点作起点，而斜率则取决于回流比，图 2-1-3 说明了三种情况。

第一种情况是截距为 A_1 的直线，它与平衡曲线的交点的横坐标值正好为 x_B ，在这种情况下，为了达到预定的分离效果，在图中必须画出无限多的级数。这种回流比叫最小回流比。

第二种情况是截距为 A_3 的直线，它相应的回流比小于最小回流比，从图中可以看出，它根本不可能完成预定的分离。

第三种情况是截距为 A_2 的工作线则是切实可行的（图 2-1-3 中阶梯曲线）。从图中还可以看出回流比愈大，也就是工作线与纵坐标交点的值愈小，所需分离塔板数就愈少，但分馏时间就增加，消耗的能量也增多。当回流比为无限大（全回流）时，即工作线与 45° 线重合，这时分离所需塔板数最少，即为理论塔板数。

3. 精馏的仪器及装置

精馏装置由以下部件组成（图

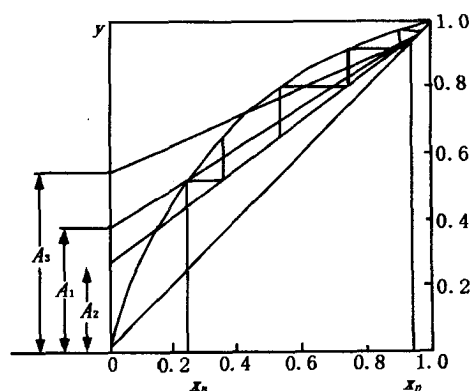


图 2-1-3 非全回流操作下，用图解法求理论塔板数

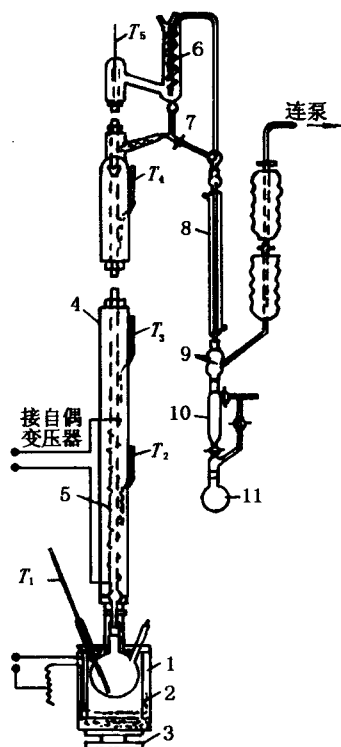


图 2-1-4 带温度补偿的精馏装置

1. 蒸馏瓶；2. 电热器；3. 支架；
4. 分馏柱；5. 加热的电阻线圈之一；
6. 分馏头；7. 活塞；8. 冷凝管；
9. 漏斗；10. 铂金受器；11. 圆底烧瓶；
- T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 为温度计

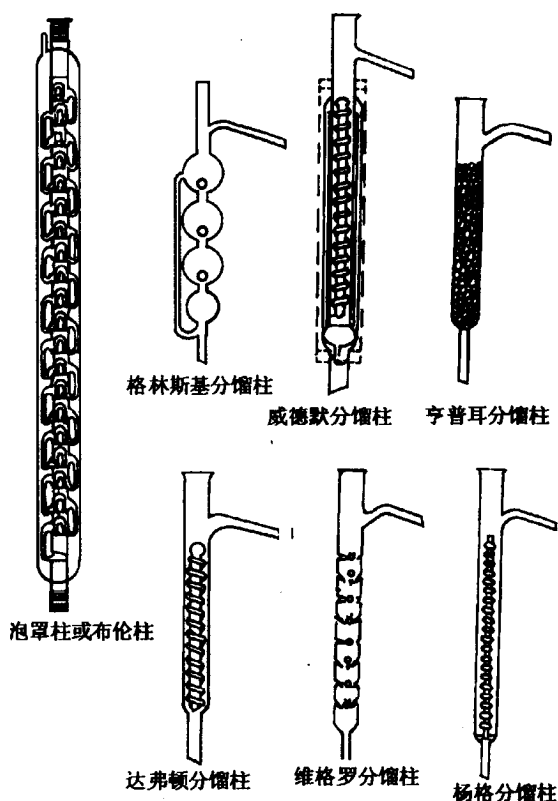


图 2-1-5 各种形式分馏柱示意图

2-1-4)：

- (1) 用来蒸发待馏液的烧瓶；
- (2) 分馏柱；
- (3) 分馏柱头；
- (4) 接受器。减压操作时，必须使用能在真空下更换馏出液接受器的装置。

分馏柱除前面提及的板层式分馏柱（图 2-1-1）外，还可以使用空心管及填充环柱等（图 2-1-5）。分馏柱中气液两相间接触界面愈大，两相间的传质和传热愈好，柱的效率就愈高。

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），混合物中组分的浓度，以及所要求的馏出液的纯度。这些关系可以通过平衡曲线进行分析。

被蒸馏物的数量也必须和分馏柱的大小相适应。一些不同类型的分馏柱以及它们的分离效果、适用范围见表 2-1-1。

表 2-1-1 分馏柱的类型及适用范围

柱的类型	柱直径 (mm)	负荷 (ml/h)	分离级高度 (cm)	说 明
空心管	24 6 6	400 115 10	1.5 15 1.7	工作容量小, 压力降小, 主要用于微量蒸馏、高温蒸馏及真空蒸馏。负荷低、效率低, 且随直径的增加而降低
布伦 (Bruun) 柱 (实际塔板数 20)	25	400	相当于 15 块理论塔板	用于常压下较大量 (超过 1 升) 的蒸馏。负荷容量大。效率不大受各种条件和短时波动影响。不适用于真空蒸馏
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, 非常适合用于真空蒸馏
维格罗柱	24 12 12	510 294 54	11.5 7.7 5.4	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, 适合于真空及半微量蒸馏
玻璃珠填充柱 3mm×3mm	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
鞍形瓶环填充柱 4 mm×4 mm 6 mm×6 mm 8 mm×8 mm	30 30 30	400 400 400	4.7~6.3 6.0~9.0 7.5~11.4	适用于粗真空蒸馏、负荷量大、工作定量大
雷氏环填充柱 3.0 mm 4.5 mm 5.0 mm	24 24 24	600 500 400	5~7 5.8~9.5 7~12	效率比较低, 不适用于真空蒸馏, 但工作容量大
螺旋球填充柱 (不锈钢) 2 mm×2 mm 4 mm×4 mm	24 24	500 500	1.25~3.32 1.82~5.0	活性高、负荷量中等, 压力降大, 工作容量大。不适用于腐蚀性物料

如果是真空分馏, 则要求分馏柱中的压力降尽可能小。因为蒸馏瓶中的压力不可能低于分馏柱的压力降的数值。例如柱的压力降为 10mmHg, 柱顶测出口的压力为 1mmHg, 则蒸馏瓶中的压力即为 11mmHg。有时在这样的条件下, 热敏物质就有可能发生分解。

评价一个分馏柱的效率, 也可以以一个分离级的柱高 (HETP), 也就是用相当于一块理论塔板的柱高 (cm) 来表示。HETP 的高度又取决于负荷 (单位时间内烧瓶中液体的蒸发量), 对大多数分馏柱来说, HETP 随负荷而增加。当负荷增加到一定数值时, 回流液甚至再也不能流回沸腾的烧瓶, 而是被上升的蒸气悬浮于柱中, 这时便称为“液泛”或“窒息”, 此时当然已不可能进行蒸馏。

一支理想的分馏柱应具有高的理论塔板数, 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的降低而损失过大, 在实际工作中选用分馏柱应尽可能综合考虑这些因素, 同时还要考虑价格及使用的方便。

蒸馏柱的效率与所用的填料有密切的关系。一些常用的填料及它们的分离性能见图 2—

1-6及表 2-1-2。

在真空精馏操作中，还必须注意使压力在蒸馏期间保持不变，可用恒压器使压力稳定。

在精馏操作中，绝热条件下柱的效率最好。所以要把对流、传导以及热辐射引起的热量损失限制在最低水平。

当分馏沸点约 80℃ 的物质时，可用石棉绳、玻璃绒等将柱包裹起来，或用简单

的空气夹套使柱保温。防止热量损失的更好的办法是用镀银的真空夹套，或带电热丝加热的夹套。电热丝加热夹套只是用来补偿散失的热量，决不应使柱温升高，故加热夹套的温度应比柱的内温略低。用温度计或热电偶来检查温度，温度可以用滑动变阻器或自耦变压器来调节。

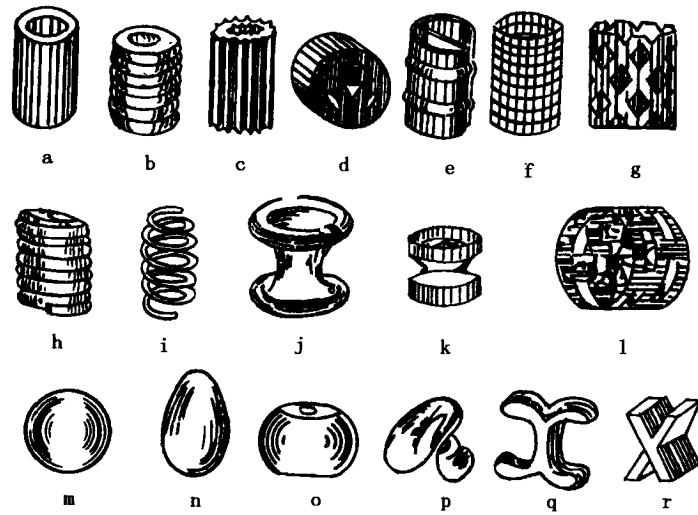


图 2-1-6 各种填料示意图

a. 光滑的及毛糙的 Raschig 环；b. 有圆形弧沟的 Raschig 环；c. 有长沟槽的 Raschig 环；d 有内部结构的 Raschig 环；e. Prym 环；f. 丝网做的 Raschig 环；g. “Intos” 环；h. Helix 环；i. Wilson 螺圈；j. 双端凸缘填料；k. 滑轮形填料；l. Pall 环；m. 光滑的及毛糙的球；n. Kirschbanm 卵形填料；o. 光滑的及毛糙的球；p. 鞍形填料；q. 双体填料；r 交叉片填料

表 2-1-2 几种常用的分馏填料测定数据

填 料						蒸馏柱			HETP, cm				
填料类型	材料	直径 (mm)	高 (mm)	壁厚 (mm)	一升中的表面积 (m ²)	柱径 (mm)	截面积 (cm ²)	填充高 (cm)	Schultze 与 Stage	Sigwart	Thormann	Myles 等	其 他
Raschig 环	光玻璃	3.0	3.0	0.7	1.320						5~7		
	光玻璃	4.0	4.0	0.6	1.109						6~9		
	光玻璃	4.5	4.5	0.5	1.382	24	4.5	60	5.82~9.52				
	光玻璃	5.0	5.0			35	9.6	90		11.1	7~12		
	光玻璃	6.0	6.0			20	3.1	125		15.5	8~14		
	光玻璃	6.5	6.5	0.5	1.109	24	4.5	60	5.0~14.3				
	光玻璃	10.0	10.0			50	16.9	95		18.2			
	瓷	5.5	5.5	1.1		24	4.5	60	3.69~7.5				
	瓷	8.0	8.0	1.1		24	4.5	60	7.07~11.3				
Dixon 环	丝网	3.0	3.0			25	4.9	100					1.4~2.8
	丝网	5.0	5.0			20	3.1	60		4.35			
	丝网	6.0				50	19.6	100					1.4~3.5
Prym 环	金属	2.2	2.5								3~5		
Wilson 螺旋	玻璃	3.0	1.5~3.0	4.0		24	4.5	60	8.0~13.35		7~12		

续表

填 料						蒸馏柱			HETP, cm				
填料类型	材料	直径 (mm)	高 (mm)	壁厚 (mm)	一升中的 表面积(m ²)	柱径 (mm)	截面 积 (cm ²)	填充 高 (cm)	Schultze 与 Stage	Sigwart	Thormann	Myles 等	其 他
	玻璃	5.0	5.0	0.65	1.66								
	玻璃	6.3				25	4.9	107				7~9.2	
Fenske 单螺圈	玻璃	2.1				10	0.8	80		4.8			
	玻璃	3.1				13	1.3	126		7.4	4~6		
	玻璃	3.1				20	3.1	125		9.5			
	玻璃	6.3				25	4.9	107				3.6~4.2	
单螺圈	不锈钢	1.6	1.6	0.2		4.0	12.5	100					1.4~2.0
	不锈钢	2.0	2.0	0.2	4.55	24	4.5	60	1.25~3.32				
	不锈钢	4.0	4.0	0.4	1.49	24	4.5	60	1.82~5.0		2~5		
珠形填料	光玻璃	3				24	4.5	60	6.00~6.06		5~6		
	光玻璃	4			0.9						6~7		
	毛玻璃	4				24	4.5	60	5.82~7.22				
	毛玻璃	7.5				24	4.5	60	3.31~7.50				
鞍形填料	瓷		4		1.5	30	7.0	45					4.7~6.3
	瓷		6		1.15	30	7.0	45					6.0~9.0
	瓷		8			30	7.0	45					7.5~11.4
	瓷		10		0.72	30	7.0	45					9.0~12.8
三角线圈	不锈钢	1.8	2	0.1		25	4.9	100					1.43

分馏的回流比可以根据精馏原理用图解法确定，实验室操作最佳回流比在数值上近似地等于分离所必需的理论塔板数。如果分馏柱的理论塔板数比完成分离所必需的多，则回流比可以稍降一些。一般而言，回流比不应当小于 5，组分沸点的差别很小的混合物进行分馏时，有时回流比高达 50~100，回流比愈大，分离纯度愈高。为了较准确地计算回流比，可以采用各种形式的蒸馏头，见图 2-1-7 所示。

4. 减压精馏的实验操作

本实验介绍一恒压减压精馏装置和它的操作方法。它的主要部件有：一般精馏装置、安全瓶、压力表、冷阱、稳压器和真空泵（图 2-1-8）。

(1) 稳压器原理简介 稳压器由抽气毛细管 P、浮子 W，粗抽气活塞 5 和恒压活塞 6 等构成。主要部件是浮子 W，它是密封的空心玻璃小柱体，顶端贴有弹性良好的橡皮垫。浮子立在水银中，水银将稳压器的空间分为 A（外套管）和 B（内套管）两部分，当活塞 5 和 6 开通时，A 和 B 与体系相通，真空泵抽气主要通过活塞 5 进行。当体系快要达到所需的真空度时，关闭活塞 5，让泵通过 P 的尖口继续抽气。当达到真空度时，立即关闭活塞 6。这时空间 A 和 B 分开，被活塞 6 封闭的空间 A 中的压力成为定值，由于真空泵不断工作，B 中的压力要继续下降，使 A、B 两空间产生压差，这就引起 B 中水银面上升，浮子 W 跟着上升，从而堵住抽气毛细管，使 B 的压力不能再降低。在蒸馏过程中，若体系内压力变大，这时 A 中压力未变，浮子自动随水银面下降，使毛细管孔露出，体系接通抽气泵被继续抽气，当达到原真空度时，它又自动封闭。这样能使体系内压力恒定在 $\pm 1.33 \times 10^{-1}$ kPa (1 mmHg) 以内。

(2) 减压精馏操作 将预先干燥过的待分馏液体，加入蒸馏瓶内（图 2-1-8），检查

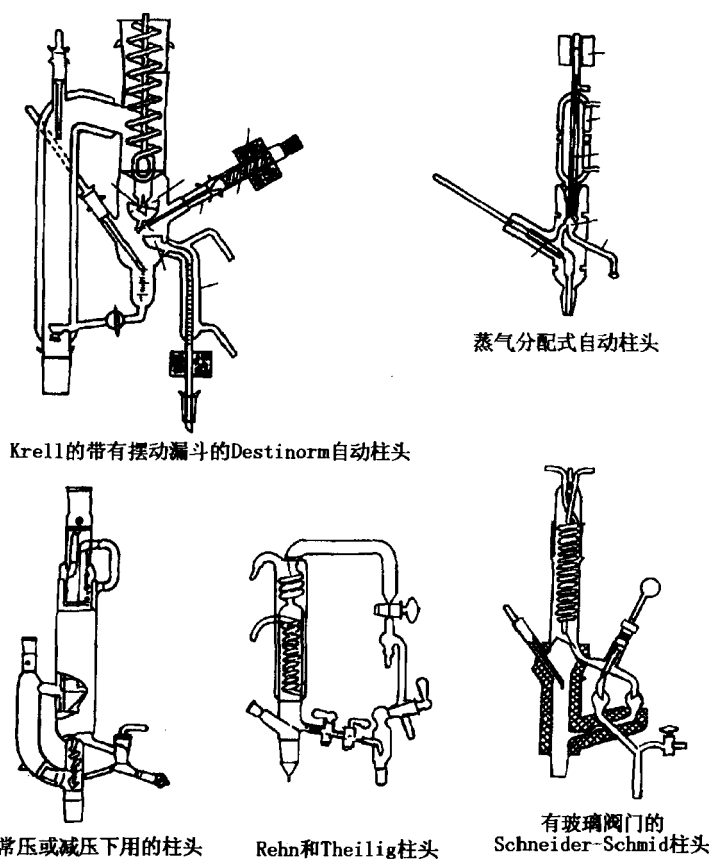


图 2-1-7 各种形式的蒸馏头

各处接头不漏气后，关闭活塞 1，连通活塞 2、3、5 和 6，使活塞 4 通大气，开启冷凝水。各部分检查无误后即可启动真空泵，体系真空度由压力计水银柱指示。当压力尚离所需真空度几十毫米时，即关闭活塞 5，到达所需压力时立即关闭活塞 6。这样体系能恒定在所需的压力。压力调好后即可开始加热。分馏开始时，先加热至液泛，然后再降低加热温度，调节使蒸发速度稳定。再调节活塞 1，控制合适的回流比，一般回流比为 20 左右，记录每毫升馏液相应的柱顶温度，收集所需沸程范围的液体。当需要收集不同馏分的液体时，可以通过调节活塞 2 和 3，可在减压不中断的情况下，更换接收瓶来收集不同馏分的液体。具体做法是：在减压蒸馏过程中，活塞 2 和 3 都是通路，当要换瓶时，首先关闭活塞 2，然后使活塞 3 的侧槽旋向下面（图 2-1-8 的放大部分），使接收瓶通大气，予以更换。然后以极慢的速度旋活塞 3，分多次将瓶带入的空气抽净，最后回到蒸馏状态。否则接收瓶中少量气体会渗入稳压器 A 空间中，破坏原有的真空度，从而需要重新调节。

蒸馏完毕，停止加热，待残液稍冷，慢慢从活塞 4 放入空气，依次打开活塞 6 和 5，使活塞 4 通大气，最后关闭真空泵。

（二）高真空蒸馏

分离高沸点的有机物主要可采用高真空分馏或分子蒸馏，后者的分离原理不同于一般的

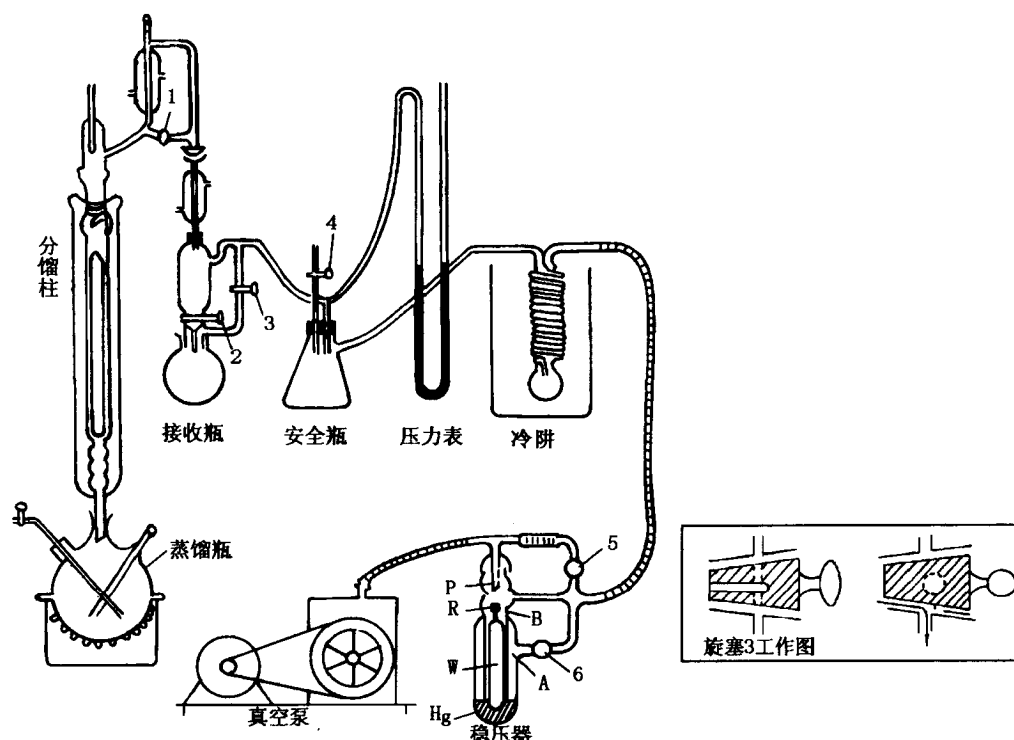


图 2-1-8 减压精馏装置图

1. 控制回流比三通旋塞；2. 更换接收瓶用三通旋塞；3. 三通、放空两用旋塞；
4. 放空旋塞；5. 稳压器粗抽气旋塞；6. 稳压器恒压旋塞

蒸馏原理，这里不作讨论。而高真空蒸馏的原理基本上和精馏部分之内容相近，只是在设备和操作方面有一些差别。这里着重讨论高真空的产生，真空的测量和高真空系统的有关设备及操作问题。

1. 高真空的产生

使用真空泵是获得真空的主要办法。为了使用上的方便，一般将压力区分为以下几个范围：

水泵真空： $0.133 \sim 101.3 \text{ kPa}$ ($1 \sim 760 \text{ mmHg}$)；

油泵真空： $1.333 \times 10^{-3} \sim 0.133 \text{ kPa}$ ($0.01 \sim 1 \text{ mmHg}$)；

扩散泵真空： $< 1.333 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ ($< 1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$)。

扩散泵最优可以获得 $1.33 \times 10^{-7} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$) 的高真空度，但是它与机械油泵相比，不能从大气压开始工作，需要用油泵作为前级泵，先将系统真空度抽到 $1.33 \times 10^{-3} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$) 后才能工作。所以要获得 $1.33 \times 10^{-3} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$) 以上的真空度时，必须选用合适抽气速率的油泵和扩散泵配合起来工作。

常用的扩散泵有汞扩散泵和油扩散泵。前者以汞做蒸气源，但是由于汞在室温时蒸气压就高达 $1.33 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$)，需要在泵和待抽部分之间加装一只冷阱捕集汞蒸气，才能使待抽部分的真空度优于 $1.33 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$) 以上。汞扩散泵的性能虽然较佳，但是汞蒸气有毒，所以现在已较少使用。油扩散泵使用的是室温下饱和蒸气压低于 $1.33 \times 10^{-7} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ mmHg}$) 的硅油（Dow corning 702 号或 703 号或国产的 274

号、275 号硅油)。汞扩散泵和油扩散泵两者的工作原理是一样的。图 2-1-9 是一个油扩散泵的结构示意图。在前级泵不断抽空的情况下,泵底的油被加热,形成蒸气流沿中间管筒上升,在顶部(喷口盖)受到阻挡,而从喷口高速喷出,从待抽空体系进来的空气分子会因扩散而进入该高速油蒸气流。由于油分子的质量和速度都比空气分子大得多,所以空气分子进入蒸气流后就被捕集,沿着油蒸气流喷出的方向流动,重新扩散出来的机会很少。这样,从泵顶进入的低压空气进入蒸气流后逐步浓集而增加密度,达到前级泵能够作用的范围而被抽出。完成了“输入任务”,的油蒸气被水冷却或空气冷却,沿泵壁凝结为液体流回泵底,然后被重新加热汽化,反复使用。为了提高扩散泵抽气速率,可增加并列喷口的数目,以便增加蒸气与被抽空气体接触的表面积。

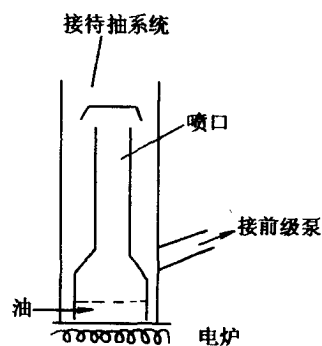


图 2-1-9 油扩散泵结构示意图

扩散泵可以用金属或玻璃制成,但需注意的是油扩散泵和汞扩散泵不能互换使用,因为泵的喷嘴口径不一样。

2. 真空的测量

测量真空的仪器叫真空计(或称“真空规”)。某些真空计可以直接测量气体的压强,叫绝对真空计,另一些是利用一些与压强有关的物理量(如热导率、电阻率)的变化来间接测量,叫相对真空计。相对真空计要用绝对真空计校准后才能显示出相应的真空度。

(1) 麦氏真空计 这是一种在实验室中比较常用的真空计,它有各种改进的形式,图 2-1-10 所示是一种旋转式麦氏真空计,可以测不低于 1.33×10^{-5} kPa (1×10^{-4} mmHg) 的真空度。

真空计通过 A 以磨口或真空橡皮管与待测系统相连接。测量前需水平放置,如图 2-1-10 (a) 所示。此时待测系统的低压气体充满真空计。测量时将它竖起来,水银自动进入测量球与毛细管中,如图 2-1-10 (b) 所示。这时汞从容器 B 流出,将 CD 区域的气体压缩到毛细管的

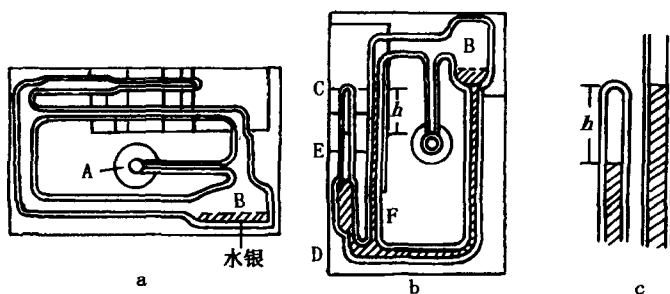


图 2-1-10 麦氏真空计示意图

CE 一端内,仔细控制比较毛细管 F (其内径与闭管 CD 内径相同) 内的汞面与 CE 的顶端相平,如图 2-1-10 (c) 所示,这时闭管内汞面所指的刻度板上的真空度就是待测体系的真空度。

严格地说,麦氏真空计只能测量理想气体的分压强,而不适于测量蒸气压。当体系内主要存在有机化合物或水等蒸气时,无法用麦氏真空计精确测量真空度,一般精确测量多采用热偶计和电离计。

(2) 热导式真空计 气体的热导率 K 与其压强 p 有关,在低气压时, K 与压强 p 成正比,即 $K = bp$ 。因而可能通过测量气体的热导率来间接测量压力,利用这一原理进行工作

的真空计统称为热导式真空计。测定气体热导率有两种方法，一种是用热电偶直接测量安置在真空系统中的，以恒定电流加热热丝的温度，称为热偶真空计，其结构和线路见图 2-1-11。真空计管中有四根引出线，其中两根是热丝 3 的引出线，另两根是一对热偶 4 的引出线，热偶的另一端（热端）与热丝 3 在 A 点焊牢，测量时通过可变电阻 6 将热丝加热电流调至定值，然后从毫伏表上读出热电偶产生的电势，当气压改变时，测得的电势值也不同。一般热丝由钨丝制成，热偶则可以由铜-康铜、铂-铑等制成。

另一种是测定热丝的电阻随温度的变化，称为 Pirani 真空计。其结构和线路如图 2-1-12 所示。以恒定电流来加热处于真空系统中的电阻丝，电阻丝温度随气体的热导率不同而变化，因而电阻丝的阻值也发生变化，可以通过惠斯顿电桥来测量。

以上两种热导式真空计的测量范围都在 $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$)。使用前都需用麦氏真空计进行校正。

(3) 电离真空计 电离真空计测量范围在 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-10} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-9} \text{ mmHg}$)，也是一种相对真空计。其原理是用一只特殊的三级真空管，阴极发射电子使栅极随附近气体分子电离、产生栅流，而栅流大小又与气体分子密度（压强）有关，所以可以根据栅流大小求出真空度。

(4) 高频火花检漏器（电子枪）电子枪可用于大致测量系统的真空度，或检查系统是否漏气。其基本原理是利用高频振荡产生的能量使气体放电，辉光的颜色和真空度有关。使用时接通电源，在电子枪的放电管上发生紫色的火花束，当放电管靠近真空系统的玻璃壁时，若壁上无漏气，则火花束在玻璃壁上无规则的跳跃，若壁上有肉眼看不到的砂眼或漏洞，则放电管靠近时所发生的火花束以一端对准漏洞，并在漏洞处形成一个明亮的光点。

还可以利用低压气体高频放电时的特征辉光，粗略地估计真空度。电子枪发出的紫色火花束在待测体系的气体压强大于 1.33 kPa (10 mmHg) 或小于 $1.33 \times 10^{-1} \text{ kPa}$ (1 mmHg) 时，不能穿越玻璃进入真空系统，也不出现辉光。当压强降至 $1.33 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$) 左右时，真空管道中的低压气体发出明亮的紫红色辉光，压强更低时，红色越淡，逐渐变成蓝色或蓝白色，最后消失，此时真空度已达 $1.33 \times 10^{-4} \text{ kPa}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$) 以上。

3. 真空蒸馏系统及实验操作

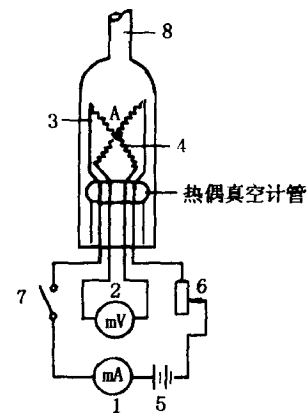


图 2-1-11 热偶真空计的结构和线路图
1 加热电流表；2 毫伏表；3. 热丝；4. 热偶；5. 电源；6 调节器 7 开关；8. 导管

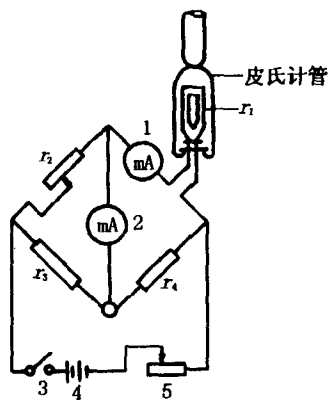


图 2-1-12 Pirani 真空计的结构和线路图
 r_1 . 皮氏计管热丝的电阻； r_2 . 可变电阻； r_3, r_4 固定电阻；1, 2. 毫安计；3 开关；4. 电池组；5. 调节器

实验室高真空蒸馏系统大部分都是由玻璃材料制作。良好的真空系统应该装配得使系统内的压力梯度很低，使得产生真空的设备的能量能够获得充分的利用。要做到这些应该在装置中尽可能避免使用直径小的部件，如长的真空管路、细孔旋塞、狭窄的接头，以及填充得很紧密的柱等。图 2-1-13 是一个精密真空装置的示意图。

高真空操作一定要配置冷却效果良好的冷阱，用来捕获凝集性蒸气。最好在油泵和扩散泵前都加冷阱。冷却剂可以选用冰-盐、液态二氧化碳-乙醚（或丙酮）、液氮等。常用冷却剂及温度范围见表 2-1-3。

系统的各磨口接头处涂抹真空硅脂，不能融合的接头处（如玻璃-金属等）要使用真空蜡密封。

高真空蒸馏的操作应比一般的减压蒸馏操作更严格，更仔细，必须严格按照规程操作，并要带好护目镜。

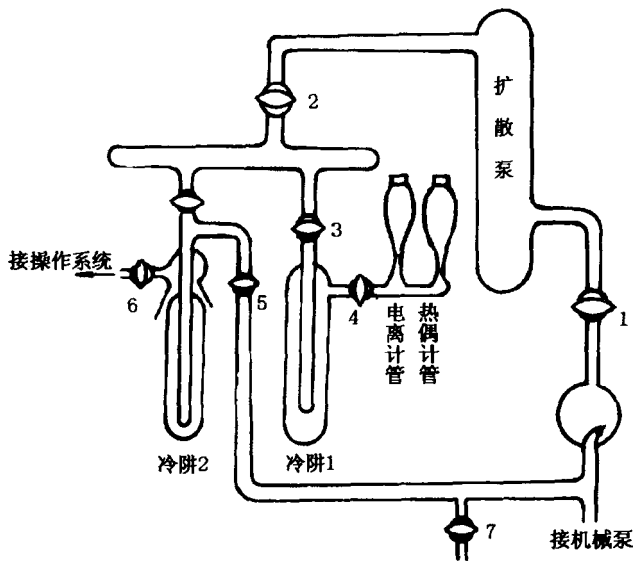


图 2-1-13 精密真空装置的示意图

表 2-1-3 常用冷却剂和使用范围

温度 (°C)	组 成	温度 (°C)	组 成
0	碎冰	-77	固态二氧化碳与氯仿或丙酮
-5 ~ -20	冰盐混合物	-78	固态二氧化碳（粉末）
-33	液氮	-100	固态二氧化碳与乙醚
-40 ~ -50	冰（3.5 ~ 4 份）和结晶氯化钙（5 份）	-192	液态空气
-72	固态二氧化碳与乙醇	-196	液氮

实验开始前，先对照实物弄清全部真空线路。开始抽真空前，活塞 7 处于“开”的位置与大气相通。活塞 1、2、3、4、5 和 6 全部处于“关”的位置。将热偶电离复合真空计上的各个插头正确接好，检查真空计接地是否良好，然后启动机械泵，缓缓关上活塞 7，开始抽前级真空。当用电子枪检测前级真空部分真空度达 $1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ kPa ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ mmHg) 时，打开活塞 1，加热扩散泵，同时开冷却水。待扩散泵工作正常后，打开活塞 2、3 和 4，对高真空部分进行抽真空。操作时注意调节扩散泵加热功率，保护油的正常回流，防止过度加热。活塞 2、3 和 4 打开约 15min 后，用热偶真空计测量真空度。若此时真空度已达 1.33×10^{-4} kPa (1×10^{-3} mmHg) 以上，可以用电离计测量高真空度，如真空度尚未达到 1.33×10^{-5} kPa (1×10^{-4} mmHg) 以上，绝对禁止用电离计测量，否则会把电离计管的灯丝烧毁。

真空度达到 1.33×10^{-6} kPa (1×10^{-5} mmHg) 后，停止抽空。这时先将活塞 4、3、2 依次关闭，切断扩散泵加热电源，等油停止回流后，关闭活塞 1，再关闭冷却水，慢慢打开

活塞 7 接通大气，最后关机机械泵。

本实验使用热偶 - 电离复合真空计测量真空度，其中热偶计用于测量低真空度，电离计用于测量高真空度。仪器面板如图 2-1-14 所示。

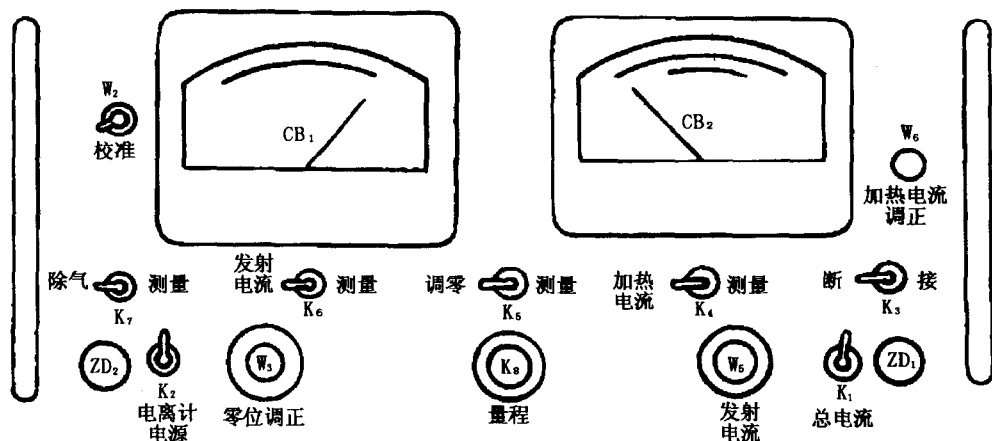


图 2-1-14 热偶 - 电离复合真空计面板图

热偶计的使用：

图中面板右半部分为热偶计部分， CB_2 为热偶计的电表，在测量热电势时做毫伏表使用，测量加热电流也用此表。

- (1) 开总电源开关 K_1 ，此时指示灯 ZD_1 亮。
- (2) 将热偶计电源 K_3 置“接”的位置。
- (3) 将 K_4 置于“加热电流”位置，旋动加热电流调正旋钮 W_6 ，将加热电流调至所需值（所需值由具体使用的热偶计而定）。
- (4) 将 K_4 拨到“测量”位置，由电表 CB_2 上读出毫伏数，再由校正曲线读出相应的真空度。

电离计的使用：

图中面板的左半部分为电离计部分， CB_1 为电离计的电表。

- (1) 开总电源开关 K_1 将仪器预热 15 min。
- (2) 将 K_5 置于“调零”位置。 K_6 置于“测量”位置，调节电位器 W_3 ，使电表指针为零。
- (3) 将开关 K_7 置于“测量”位置，开关 K_6 置于“发射电流”位置。
- (4) 开电离计电源 K_2 ，此时指示灯 ZD_2 亮，同时电离计管灯丝亦燃亮。
- (5) 调节“发射电流”旋钮 W_5 ，使发射电流为 5 mA。
- (6) 将量程开关 K_8 置于“校准”位置， K_6 置于“测量”位置，用小螺丝刀调节电表 CB_1 左侧的“校准”电位器 W_2 ，使电表指向满刻度。
- (7) 仪器零位，发射电流和灵敏度均调整完毕后，可以进行测量，此时将 K_8 指向所需量程，即可读出真空度（先将量程放在真空度最低的一档，然后视需要放到合适的量程上）。