



浙江大学

ZheJiang University

升 华



浙江大学

ZheJiang University

一、实验目的

- 1 熟练掌握常压升华的基本原理操作.
- 2、掌握利用升华分离提纯物质的方法.
- 3、初步了解减压升华原理和操作



二、基本原理

- 升华是纯化固体有机化合物的又一种手段，它是由固体有机物受热直接汽化为蒸气，然后由蒸气又直接冷凝为固体的过程。由于升华是由固体直接汽化，因此并不是所有的固体物质都能用升华方法来纯化的。而只能适用于那些在不太高的温度下有足够大蒸气压力 [高于 2.666kPa (20mmHg)] 的固体物质。利用升华方法可除去不挥发杂质，或分离不同挥发度的固体混合物。其优点是纯化后的物质纯度比较高，但操作时间长，损失较大。因此实验室里一般用于较少量 ($1-2\text{g}$) 化合物的纯化。



- 一般对称性较高的固体物质，其熔点较高，并且在熔点温度以下往往具有较高的蒸气压，因此这类物质常常采用升华的方法来提纯。
- 为了深入地了解升华的原理，首先应研究固、液、气三相平衡，如图1。ST表示固相与气相平衡时固相的蒸气压曲线。TW是液相与气相平衡时液相的蒸气压曲线。

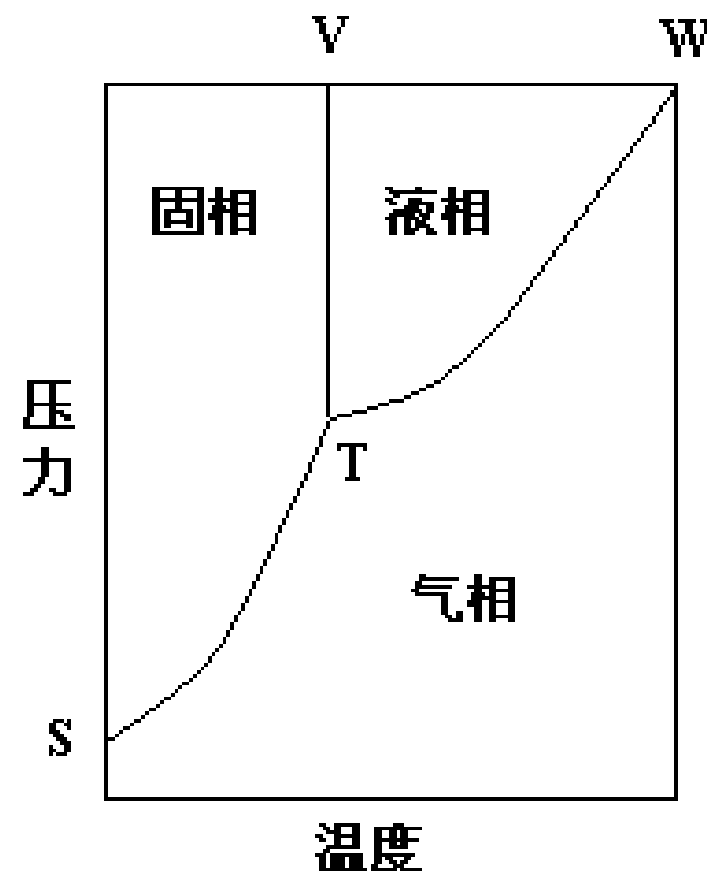


图1



- TV为固相与液相的平衡曲线，此曲线与其它两曲线在T处相交。T为三相点，在这一温度和压力下，固、液、气三相处于平衡状态。各化合物在固态、液态相互处于平衡状态时的温度与压力是各不相同的。也就是说各化合物的三相点不相同。严格地说，一个化合物的真正熔点是固、液两相在大气压下处于平衡状态时的温度。在三相点T的压力是固、液、气三相处于平衡状态的蒸气压，所以三相点的温度和真正的熔点有些差别。然而这种差别非常小，通常只是几分之一度，因此在一定的压力下，TV曲线偏离垂直方向很小。



●从图1可见，在三相点以下，化合物只有气、固两相。若温度降低，蒸气就不再经过液态而直接变为固态。所以一般的升华操作在三相点温度以下进行。若某化合物在三相点温度以下的蒸气压很高，则汽化速率很大，这样就很容易从固态直接变成蒸气，而且此化合物蒸气压随温度降低而下降，稍一降低温度，即可由蒸气直接变成固体，此化合物在常压下比较容易用升华方法来纯化。例如：六氯乙烷的三相点温度为 186°C ，压力为 103.9kPa (780mmHg)。



●在 185°C 时的蒸气压已达 101.3kPa (760mmHg)，因而在低于 186°C 时就完全由固相直接挥发成蒸气，中间不经过液态阶段，而樟脑的三相点温度为 179°C ，压力为 49.3kPa (370mmHg)。在 160°C 时蒸气压为 29.1kPa (218.5mmHg)，未达到熔点时已有相当高的蒸气压，只要缓慢地加热至低于 179°C 时，它就可以升华。蒸气遇到冷的表面就凝结于上面，这样蒸气压始终维持在 49.3kPa ，直到升华完毕。假使很快地将樟脑加热，蒸气压超过三相点的平衡压力，则开始熔化为液体，所以升华时加热应缓慢。



和液态化合物的沸点相似，固体化合物的蒸气压等于固体化合物表面所受压力时的温度，即为该固体化合物的升华点。

常压下不易升华的物质，如在减压下升华，可得到较满意的结果。也可采用在减压下通入少量空气或惰性气体以加快蒸发的速度，通入气体应注意通入的量，以不致影响真空度为好。



三、常压升华

- 通用的常压升华装置如图2（1），（2），（3）所示，必须注意冷却面与升华物质的距离应尽可能近些。因为升华发生在物质的表面，所以待升华物质应预先粉碎。

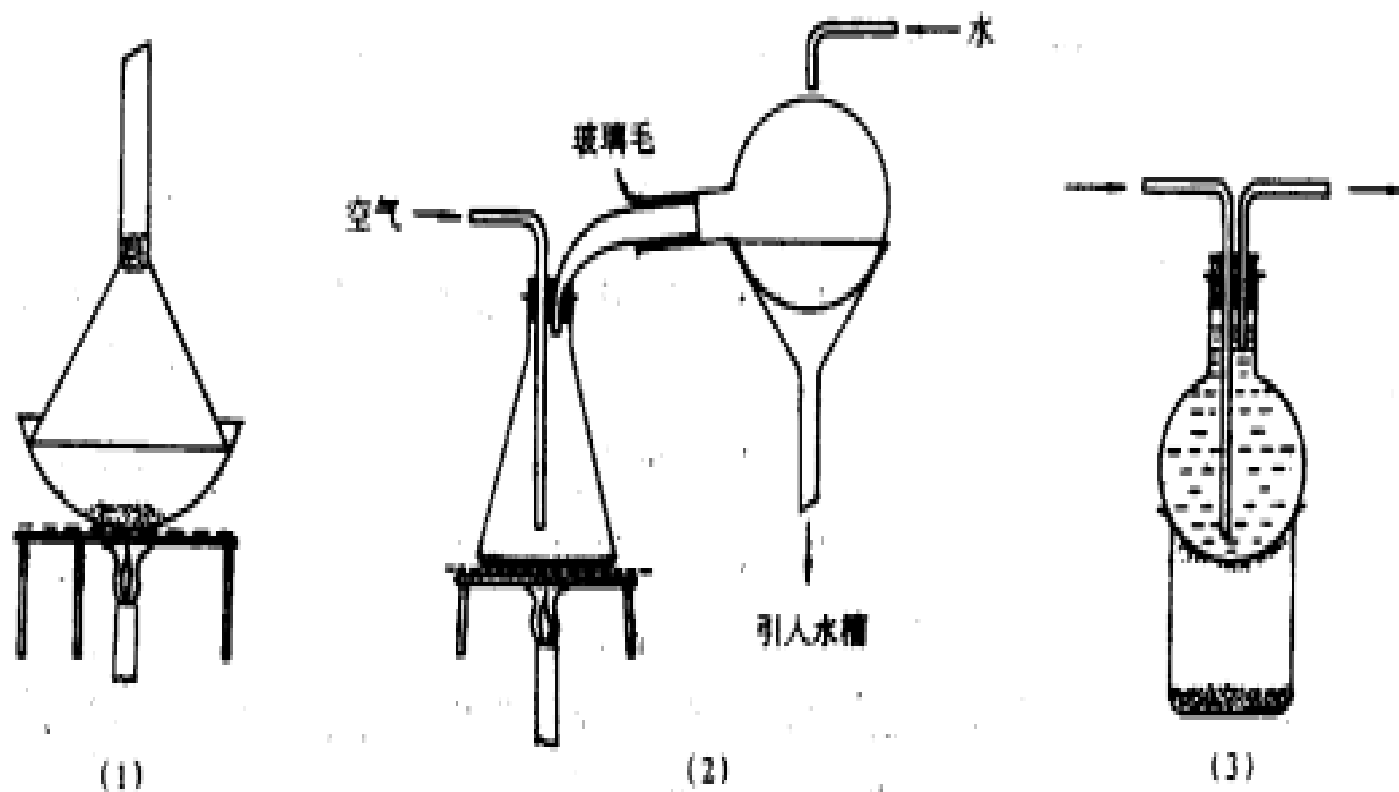


图2. 常压升华装置



将升华物质放入蒸发皿中，见图2（1），铺均匀，上面覆盖一张穿有很多小孔的滤纸，然后将大小合适的玻璃漏斗倒盖在上面，漏斗颈口塞一点棉花或玻璃毛，减少蒸气外逸。在石棉网上缓慢加热蒸发皿（最好用砂浴或其他热浴），小心调节火焰，控制浴温低于升华物质的熔点。使其慢慢升华。蒸气通过滤纸孔上升，冷却后凝结在滤纸上或漏斗壁。必要时漏斗外可用湿滤纸或湿布冷却。



浙江大学

ZheJiang University

通入空气或惰性气体进行升华的装置见图2(2)。当物质开始升华时，通入空气或惰性气体，以带出升华物质，遇冷（或自来水冷却）即冷凝于壁上。



四、常见的升华物质

化合物	熔点	熔点下 蒸气压	化合物	熔点	熔点下 蒸气压
二氧化碳	-57	526.9	苯	5	4.8
六氯乙烷	168	104	萘	80	0.9
樟脑	179	49.3	苯甲酸	122	0.8
碘	114	12	邻苯二甲 酸酐	131	1.2
蒽	218	5.5			



图例

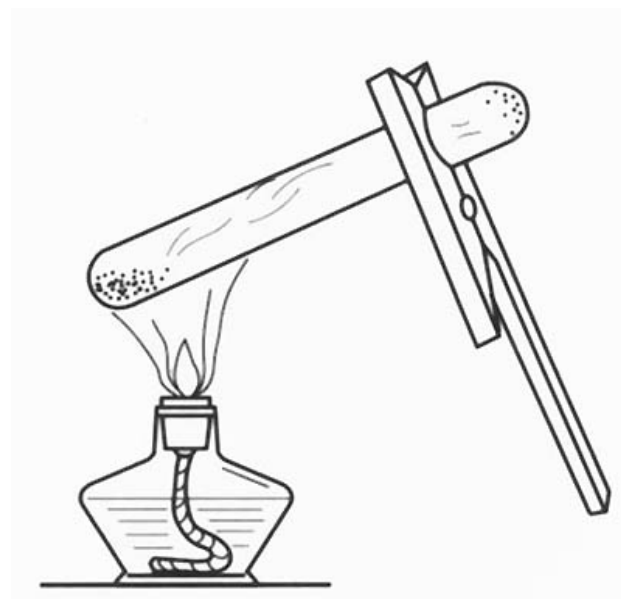
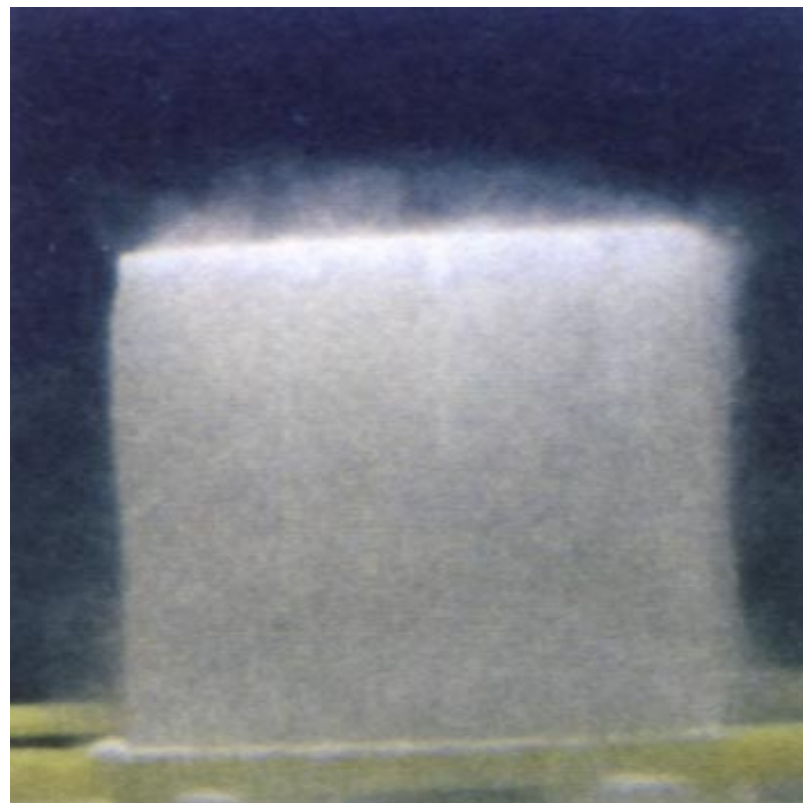


图3 碘的升华



干冰的升华

图4



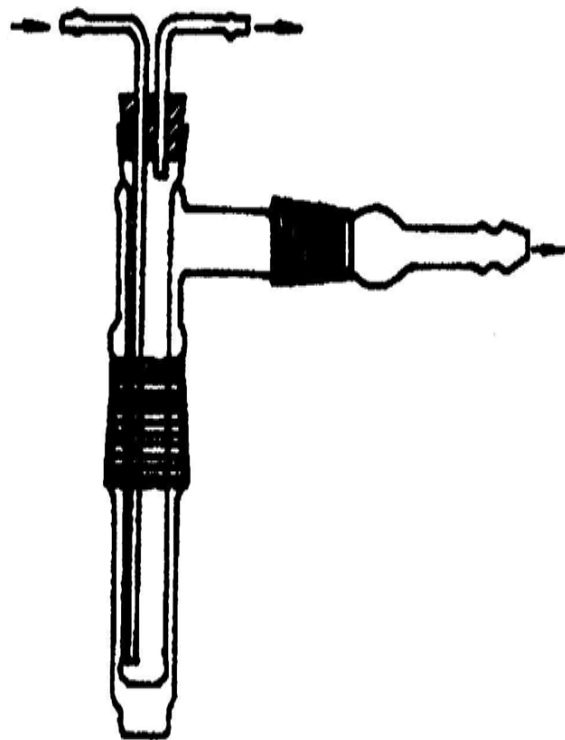
浙江大学

ZheJiang University

五、减压升华

减压升华如图5，把待升华的固体物质放入吸滤管中，将装有“冷凝指”的橡皮塞，严密地塞住管口，利用水泵或油泵减压，吸滤管浸入水浴或油浴中，缓慢加热，升华物质冷凝于指形冷凝管的表面。

无论常压或减压升华，加热都应尽可能保持在所需要的温度，一般常用水浴、砂浴和油浴等热浴进行加热较为稳妥。



减压升华装置

图5



六、升华注意事项

- 1、预先查阅文献, 确定是否能够升华及采用何种升华方式.
- 2、加热升温速度应缓慢, 不可太快, 以防止升华物熔融或烧焦.
- 3、升华完成后, 一定要等冷却后再刮取产品, 防止温度过高而大量挥发.



- 4、滤纸安放太高，升华物蒸气不易升入滤纸以上结晶；安放太低，则易受杂质污染。
- 5、本实验的关键操作是在整个升华过程中都需用小火间接加热。如温度太高，会使产品发黄，被升华物很快烤焦；温度太低，升华物会在蒸发皿内壁上结出，与残渣混在一起。
- 6、本实验可与茶叶提取咖啡因的实验合在一起做。



七、思考题

- 1、白炽灯泡通常做成“梨形”。请查阅有关资料。了解电灯泡做成梨形有什么道理？
- 2、雾凇是一种冰雪美景，吉林市的雾凇更是特别，它与桂林山水、路南石林、长江三峡齐名，被称为中国的四大自然奇观。查找资料，找出“雾凇美景为何吉林独俏”的原因。



浙江大学

ZheJiang University

- 3、升华有何优缺点？凡固体有机物是否均可用升华方法纯化？
- 4、升华中加热温度为什么要控制在升华物熔点以下？