

有机化学升华实验基本操作规范建议

袁呈山^{1,*}, 刘占祥², 杜欣³, 韩杰⁴, 郑媛⁵, 熊英⁶, 刘庆文⁷, 余广鳌⁸, 吴琳⁹, 蔡双莲¹⁰, 孙兴文¹¹, 张奇涵¹², 李厚金^{13,*}, 张剑荣⁹, 张树永¹⁴

¹兰州大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(兰州大学), 兰州 730000

²浙江大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(浙江大学), 杭州 310058

³大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024

⁴南开大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(南开大学), 天津 300071

⁵中国科学技术大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

⁶武汉大学化学与分子科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(武汉大学), 武汉 430072

⁷吉林大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(吉林大学), 长春 130012

⁸华中师范大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心, 绿色农药全国重点实验室, 武汉 430079

⁹南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(南京大学), 南京 210023

¹⁰湖南大学化学化工学院, 长沙 410082

¹¹复旦大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(复旦大学), 上海 200433

¹²北京大学化学与分子工程学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京大学), 北京 100871

¹³中山大学化学学院, 广州 510006

¹⁴山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 升华是一种重要的固体物质分离纯化技术, 广泛应用于天然产物和合成化合物的精制。由于实验内容、实验条件以及所参考的教材对操作的描述存在差异, 实验人员进行升华实验时往往存在操作不规范的问题, 导致产品纯度不合要求、产率降低, 实验结果偏差较大, 甚至存在安全隐患。本文结合有机化学实验教学与科研实践经验, 系统分析了常压升华和减压升华的适用范围和操作要点, 提出了规范操作建议, 以确保实验的安全性、高效性和可重复性, 为同行提供参考。

关键词: 有机化学实验; 升华; 操作规范

中图分类号: G64; O6

Standardized Operational Guidelines for Sublimation in Organic Chemistry Experiments

Chengshan Yuan^{1,*}, Zhanxiang Liu², Xin Du³, Jie Han⁴, Yuan Zheng⁵, Ying Xiong⁶, Qingwen Liu⁷, Guangao Yu⁸, Lin Wu⁹, Shuanglian Cai¹⁰, Xingwen Sun¹¹, Qihan Zhang¹², Houjin Li^{13,*}, Jianrong Zhang⁹, Shuyong Zhang¹⁴

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Lanzhou University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

收稿: 2025-04-01; 录用: 2025-04-06; 网络发表: 2025-04-08

*通讯作者, Emails: yuancs@lzu.edu.cn (袁呈山); ceslhj@mail.sysu.edu.cn (李厚金)

基金资助: 甘肃省 2023 年高等教育教学成果培育项目(PX-48232736); 兰州大学教育教学改革研究项目; 中山大学本科教学质量工程项目; “教育部化学实验教学改革创新虚拟教研室”项目

- ² National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Zhejiang University), Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China.
- ³ School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.
- ⁴ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nankai University), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.
- ⁵ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.
- ⁶ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Wuhan University), College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.
- ⁷ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Jilin University), College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.
- ⁸ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, National Key Laboratory of Green Pesticide, College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China.
- ⁹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nanjing University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.
- ¹⁰ College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China.
- ¹¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry (Fudan University), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.
- ¹² China National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Peking University), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.
- ¹³ School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.
- ¹⁴ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Sublimation is an important technique for the separation and purification of solid substances, widely used in the refinement of natural products and synthetic compounds. Due to differences in experimental content, conditions, and procedural descriptions in textbooks, experimenters often encounter non-standardized operations during sublimation experiments, leading to insufficient product purity, reduced yields, significant deviations in experimental results, and even safety hazards. Based on experience in organic chemistry laboratory teaching and scientific research practice, this paper systematically analyzes the applicable scope and key operational points of both atmospheric and vacuum sublimation. Furthermore, standardized operational recommendations are proposed to ensure the safety, efficiency, and reproducibility of experiments, providing a valuable reference for researchers in the field.

Key Words: Organic chemistry experiment; Sublimation; Standardized operational guideline

升华(sublimation)是一种重要的分离技术,它利用部分固体可以直接转化为气体的特性,从而从固体混合物中直接分离出目标物质。该方法广泛应用于天然产物化学、药物合成、材料化学及有机化学^[1,2]。升华实验具有操作简便、纯化效果好、无溶剂残留等优点,尤其适用于高挥发性固体有机化合物的纯化。然而,由于实验室条件、设备配置、所使用教材的差异,不同院校对升华实验的操作方式和指导要求不尽相同。由于缺乏系统的升华操作规范,导致学生和研究人员在实验操作时经常出现温度控制不当、冷凝不充分、化合物产量低、纯度下降,甚至造成实验装置损坏或实验室安全事故。化学“101计划”基础化学实验教材编写组、教育部化学实验教学改革研究虚拟教研室有机化学实验操作规范建设小组针对系列基本操作制订了操作规范建议,取得了很好的教学成效^[3-6]。为了解决升华实验中存在的以上系列问题,经过充分调研和讨论,制订了本实验操作规范建议,旨在为有机化学实验教学和科研工作者提供详细、科学、合理的升华实验指导,提高实验的规范性、可重复性和安全性。

1 升华的基本原理

固体的蒸气压随温度的升高而增加,在特定的压力下,当固体物质在其熔点以下受热时,不经

过熔化为液态，而是直接由固体转变为气态，然后蒸气又直接冷凝为固体的过程称为升华。

如图1所示，某物质的三相平衡图展示了其在不同温度和压力下的相态变化。图中的三条曲线将物质的不同状态划分为三个区域，每个区域分别对应该物质的固态、液态和气态。曲线上的各点表示两相平衡时的蒸气压变化。例如：*OS*曲线表示固-气平衡，对应固体升华过程中固相的蒸气压变化；*SY*曲线表示液-气平衡，对应液体的蒸发或冷凝时液相的蒸气压变化；*SV*曲线则表示固-液平衡，对应物质的熔融或凝固过程中两相共存的条件。三相点*S*为三条曲线的交点，也是物质的三相平衡点，在此特定温度和压力下，该物质气、液、固三相共存。由于不同物质具有不同的气态、液态与固态处于平衡时的温度与压力，因此，不同的化合物三相点也各不相同。

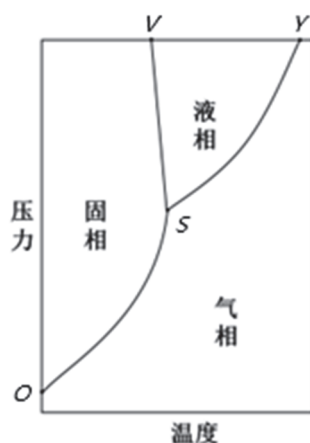


图1 物质三相平衡图

从图1中我们可以看出，在三相点以下，物质处于气-固两相的状态，此时若降低温度，气态分子可以不经过液态而直接凝结为固体，因此，升华过程始终在三相点温度以下进行。严格地说，一个化合物的熔点是固、液两相在标准大气压下达于平衡状态时的温度，而三相点是固、液、气三相达到平衡状态时的温度，所以三相点温度和熔点有些差别，然而这种差别非常小，通常仅相差几分之一度，因此固体的熔点可以近似地看作是物质的三相点，即升华总是在固体的熔点以下进行。

与液体化合物的沸点类似，当固体化合物的蒸气压达到外界所施加在其表面的压力时，该固体化合物直接转变为气态，便开始升华，此时对应的温度即为该固体化合物的升华点。表1列出了部分有机化合物的熔点、沸点及升华温度。

表1 部分有机化合物的熔点、沸点及常压升华温度

化合物	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	常压升华温度/ $^{\circ}\text{C}$
咖啡因	237	178 (升华)	160-180
樟脑	179	204	140-160
萘	80	218	常温下可升华，温度接近熔点时升华显著
苯甲酸	122	249	110-120
对苯二酚	172	285	150-160

如果某化合物在三相点温度以下仍具有较高的蒸气压，则其气化速率较大，这样就能够较容易地从固态直接转变为气态。同时，该化合物的蒸气压随着温度的降低而下降，因此只需稍微降低温度，气态分子便可直接凝结为固体。这类化合物在常压下比较适合采用升华的方法来进行纯化。

升华现象通常出现在蒸气压较高的固体物质中,尤其是对称性较好、分子间作用力较弱、极性较小的化合物。固体分子直接转变为气态的难易程度,主要取决于固体分子的分子间作用力的强弱。对称结构的分子具有相对均匀的电子云密度分布,与不太对称的分子相比,它们的偶极矩更小,分子间作用力较弱,具有较高的蒸气压,更容易升华。因此,并不是所有的固体物质都能用升华的方法来纯化,升华法只适用于那些在相对较低的温度下仍具有足够高的蒸气压力(一般高于2666 Pa)的固体,且这类物质通常是具有对称结构的非极性化合物。尽管范德华力相较于静电作用力弱,但其强度会随分子量的增加而增强;因此分子量比较大的分子,即使结构是对称的,也具有较强的范德华力,其蒸气压可能较低,往往不容易升华。

2 升华的应用

能够通过升华法进行分离提纯的化合物应具备较高的蒸气压,同时其杂质的蒸气压应相对较低,即被提纯化合物与杂质之间的蒸气压应存在显著差异。如果一个化合物中的杂质具有与其相近的蒸气压,则升华法难以有效提纯该化合物,此时可采用重结晶或柱色谱等其他方法进行纯化。

表2列出了部分有机化合物的熔点及在熔点时的蒸气压,例如六氯乙烷的三相点温度为186 °C,对应的压力为104 kPa,而在185 °C时,其蒸气压已达到101.3 kPa,因此在低于其熔点186 °C时,六氯乙烷可以完全从固态直接升华为气态,而不会经过液态阶段。再比如,樟脑的三相点温度为179 °C,压力为49.3 kPa,在160 °C时其蒸气压已达到29.1 kPa,即使未达到熔点,樟脑已具有较高的蒸气压,因此只需缓慢加热至低于179 °C时,它就可以升华。蒸气遇到冷的物体表面后就会凝结,这样蒸气压始终维持在49.3 kPa,直至升华完全。然而如果樟脑被快速加热,其蒸气压可能超过三相点的平衡压力,樟脑就开始熔化为液体,导致升华失败。因此在升华过程中应缓慢加热,以确保固态物质能够直接转变为气态并顺利凝华。

表2 部分有机化合物的熔点及在熔点时的蒸气压

化合物	熔点/°C	蒸气压/kPa
六氯乙烷	186	104
樟脑	179	49.3
蒽醌	285	6.92
蒽	218	5.5
邻苯二甲酸酐	131	1.2
萘	80	0.93
苯甲酸	122	0.80
对硝基苯甲醛	106	0.001

某些物质在三相点时的平衡蒸气压比较低,例如萘在其熔点80 °C时蒸气压仅有0.93 kPa,在常压条件下,采用升华的方法难以获得理想的纯化效果。在这种情况下,可以将萘加热至接近或略低于熔点,使其蒸气压提高,同时通入空气或惰性气体,以加速升华速率,并可降低萘蒸气的分压,使其能够直接从气态凝华为固态,而不经液态阶段。此外,还可以采用减压升华的方法来提高纯化效率。

因此,升华适用于提纯在较低温度下具有较高蒸气压的固体物质,可有效除去不挥发性杂质或分离具有不同挥发度的固体混合物。由于升华温度远低于物质的沸点,相较于蒸馏,它能避免化合物的分解和碳化。此外,升华过程中不使用溶剂,纯化后的产物不会残留溶剂,所得物质的纯度较高。然而,升华法也存在一定局限性,如升华操作时间较长、样品损失较大,因此只适用于少量样品(1-2 g)的提纯。

3 升华操作

升华的速度与该温度下物质的蒸气压成正比、与系统内的压力成反比。物质的蒸气压与外界压力的差值越大，则升华的速度也愈快。虽然加热可以提高升华的速度，但由于温度过高可能导致物质分解，因此仅靠提高温度来加快升华速度是有限的。为了进一步提高升华速率，还可采取以下措施：(1) 通入少量空气或惰性气体，降低其蒸气的分压、促进蒸气的逸出速度；(2) 降低系统压力(抽真空)，减少气态物质分子的撞击数和碰撞频率，提高其扩散速率；(3) 在升华前应尽可能将被升华的物质研细，增大比表面积，以便在较低温度下加快其升华速度。

升华操作可分为常压升华和减压升华两种方式，具体选择取决于物质的热稳定性和实验要求。常压升华在大气压下进行，通过加热使固体直接转变为气态，再在冷物体表面沉积为纯净物，适用于蒸气压较高、在较低温度下即可升华的物质，如萘、樟脑等。而减压升华(真空升华)则在降低系统压力的条件下进行，气压降低使得物质的沸点和升华温度同步下降，因此可在较低温度下实现升华，避免热敏性物质因高温分解。减压升华通常需要配备真空泵和冷阱，不仅能够提高升华速率，还能减少气体分子的碰撞，提高纯化效果。

3.1 常压升华

3.1.1 升华常压仪器

蒸发皿、沙浴或油浴等加热装置、研钵、滤纸、长颈玻璃漏斗、烧杯、圆底烧瓶、玻璃棒、表面皿、刮刀。

3.1.2 常压升华的装置

常压升华通常采用蒸发皿——玻璃漏斗装置。该装置由蒸发皿、长颈玻璃漏斗和滤纸组成，适用于少量升华。对于较大量的升华，可采用烧杯——圆底烧瓶装置，实验可分批进行，以避免样品堆积过多影响升华效果。

3.1.3 常压升华操作

(1) 搭建升华装置。如图2a所示，将待升华的物质(确保样品无溶剂残留)充分研细，均匀放置于一个直径适中、耐热性好的蒸发皿底部，厚度宜控制在1–2 mm，对热敏性物质建议减薄至0.5–1 mm，并铺展为同心圆状以提升均匀性，过厚可能导致底部样品分解或升华效率降低。在样品上方5–10 mm覆盖一张刺有多个小孔的滤纸，然后将一个大小合适的长颈玻璃漏斗罩在滤纸上，确保二者紧密贴合、周围无明显缝隙。为了减少产品损失和提高结晶效果，可将玻璃漏斗的内壁预先冷却。在漏斗颈部填塞适量玻璃棉或脱脂棉，减少蒸气逸出导致产品损失，提高回收率。

(2) 加热升华。选择适合的加热方式(沙浴、油浴或空气浴等)，并缓慢升温至目标温度。温度必须低于待升华物质的熔点，以确保物质缓慢升华而不熔融。上升的蒸气通过滤纸的小孔，在滤纸上方冷凝成晶体并附着在漏斗壁或者滤纸上，当滤纸上的晶体明显增多、蒸气通过滤纸的速度显著降低时，可停止加热。

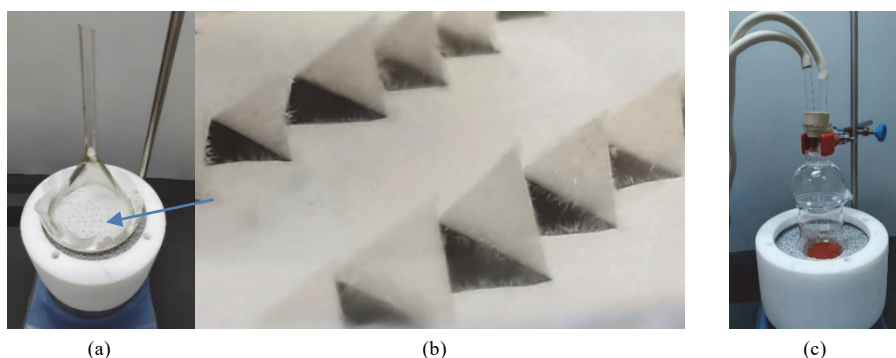


图2 常压升华装置

(a) 常用装置；(b) 放大的滤纸结晶图片；(c) 批量装置

(3) 产品收集。用刮刀或药匙,将漏斗壁和滤纸上的结晶产物轻轻刮下,注意避免污染和产物损失。如果升华物附着在漏斗壁较厚,可用预冷刮刀轻轻刮取。若升华产物较难刮取,可在漏斗壁轻轻吹入少量干燥空气,使晶体脱落。将所得纯净晶体置于洁净的表面皿上,称重、计算产品的收率。

当待升华物质量较大时,可采用分批升华操作以提高实验效率。具体方法如下:

- (1) 按照图2b所示装置,在烧杯中每次放入适量待升华物质,避免样品堆积过厚影响升华效率;
- (2) 加热升华,当样品蒸气遇到循环水冷却的圆底烧瓶即凝结在烧瓶底部;
- (3) 待前一批次升华完成后,更换新的样品,重复实验过程,直至全部物质升华完毕;
- (4) 在每批次操作后,适时清理冷凝结晶,防止累积过多影响后续蒸气冷凝效果。

此方法能够保证升华过程稳定、均匀,避免一次性样品过多导致升华不充分或损失增大。

3.1.4 常压升华注意事项

- (1) 升华温度必须低于固体化合物的熔点,以防止其熔化成液体,影响升华效果。
- (2) 若使用电加热设备(如电热套或加热板等),应选择合适的功率,并保持缓慢加热,避免温度过高导致有机化合物分解或焦化。
- (3) 所有实验器具必须保持干燥,避免残留溶剂影响升华后固体的正常凝结。
- (4) 滤纸上穿孔直径要适当加大,以确保蒸气顺利通过,提高升华效率。

3.2 减压升华

由于在常压下具有足够高蒸气压并能升华的有机固体化合物较少,例如对硝基苯甲醛,即使在接近其熔点时,其蒸气压也仅为1 Pa,因此通常不能通过升华法来提纯。由于这一限制,大多数升华操作都是在减压条件下进行,以降低升华所需的温度,提高纯化效率,减少热敏性化合物的分解风险,适用于不耐高温的有机化合物。此外,在减压条件下适量通入空气或惰性气体可以加快升华的速率,但需控制通入气体的流量,以避免影响系统的真空度。

3.2.1 减压升华仪器

升华管、具支试管、普通试管、抽滤胶塞、真空抽滤瓶、安全瓶、真空泵、表面皿、刮刀、沙浴或油浴等加热装置。

3.2.2 减压升华装置

图3a所示升华管是常见的减压升华装置,有一个可以抽真空的升华室,在升华室的中心有一个指形冷凝器,蒸气在指形冷凝器的底部凝结。指形冷凝器可以使用水或其他冷却介质如冰/水或干冰/丙酮进行冷却,以提高冷凝效率。

简单的减压升华装置可以由具支试管、普通试管和抽滤胶塞组装而成。将具支试管作为升华容器,内部放置待升华物质,具支试管连接一个装有冷却介质如水(图3b)或冰(图3c)的普通试管,也可以在试管中装入干冰/丙酮以冷凝升华产物。具支试管的支管通过安全瓶连接至真空泵,以维持低压环境。也可以用一个小真空抽滤瓶替代具支试管,操作更加简便,同时减少实验装置的复杂性,提高实验的可行性(图3d)。

3.2.3 减压升华操作

(1) 将要提纯的固体样品均匀铺放于升华室的底部,确保样品分布均匀、厚度适中,以提高升华效率。安装好减压升华装置,确保各部件连接紧密且干燥,防止泄漏;

(2) 启动真空泵,缓慢关闭安全瓶阀门,逐步降低压力,避免压力剧烈波动导致样品飞散。当达到所需真空度时,应关闭活塞,保持稳定的低压环境,而非持续抽气,以避免样品过度损失;

(3) 选择适当的加热方式(如油浴、沙浴或电加热板),建议缓慢升温,并监测升华进程。控制温度,使其低于该压力下的固体熔点,避免样品熔化而影响升华纯化效果;

(4) 待升华的固体汽化,并在指形冷凝管表面凝结成晶体;选择合适的冷凝介质(如冰水、干冰/丙酮),以提高冷凝效率;

(5) 升华完成后,缓慢打开安全瓶活塞,逐步释放真空,防止空气涌入过快造成晶体飞散。随后

关闭真空泵，停止加热。从升华装置中取出指形冷凝管时也必须小心，防止固体脱落；

(6) 用刮刀等将晶体从指形冷凝管上刮至干净干燥的表面皿上，称重计算产率。

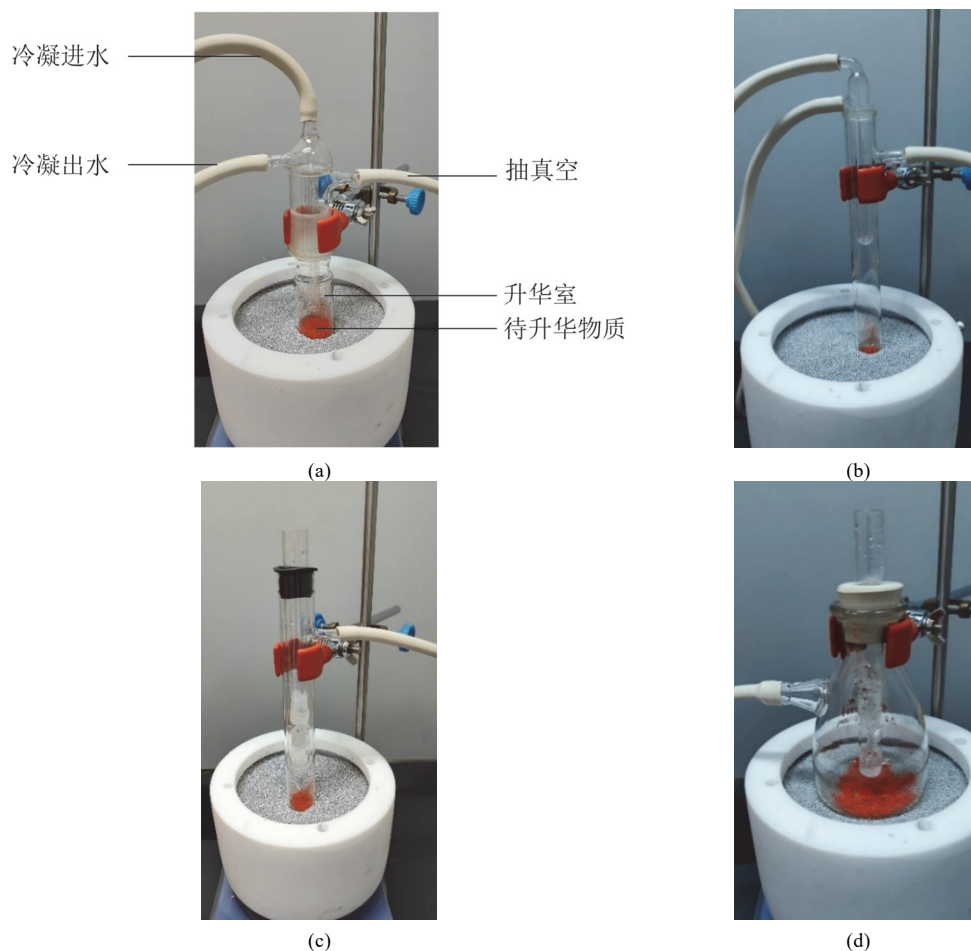


图3 减压升华装置

(a) 升华管装置；(b) 具支试管水冷凝装置；(c) 具支试管冰浴装置；(d) 抽滤瓶简易装置

3.2.4 减压升华注意事项

(1) 组装减压升华装置时，确保各接口连接紧密，防止漏气，以保证稳定的真空环境。可使用凡士林或合适的橡胶密封圈增强密封性，避免真空泵工作不稳定。

(2) 启动真空泵时，应缓慢抽真空，防止压力骤降导致样品飞散或玻璃器皿破裂；关闭实验时，先缓慢释放真空，再关闭真空泵，避免因倒吸导致冷凝管内晶体被破坏或装置进水。

(3) 温度应控制在固体熔点以下，否则样品可能熔化而影响升华纯化效果；采用油浴、沙浴等均匀加热方式，避免局部过热引起样品分解或焦化。

(4) 选择合适的冷却介质(如冰水、干冰/丙酮)，确保指形冷凝管的温度足够低，以提高升华产率；若使用低温冷却剂，应注意防止结霜，影响晶体收集。

(5) 如需通入空气或惰性气体(如氮气)，流速应适中，避免影响真空度或导致样品飞散。

(6) 取出指形冷凝管时应小心轻取，避免晶体脱落或破损；用洁净的刮刀小心收集晶体，并避免接触潮湿空气，以防吸湿或氧化。

(7) 由于减压条件下玻璃器皿易破裂，应检查仪器有无裂纹，并避免施加过大压力。

(8) 若实验涉及易燃或有毒化合物，应在通风橱内进行，并佩戴防护手套和护目镜。

4 结语

升华是一种重要的固体物质分离纯化方法，在实验教学和科研实践中具有广泛应用。本文基于实验教学经验和科研实践，分析了常见的升华实验方法，提出了详细的操作规范和注意事项，以确保实验过程的安全性、可重复性和高效性。通过规范化指导，学生和实验人员能够系统掌握升华的基本原理、设备使用方法及操作细节，从而提高实验成功率和数据可靠性，还有助于培养学生严谨的实验习惯和科研素养。希望本建议能够为实验教学改革及科研实践提供参考，促进有机化学实验的标准化和科学化发展。

参 考 文 献

- [1] 兰州大学化学化工学院, 化学国家级实验教学中心(兰州大学). 大学化学实验-基础化学实验I. 第2版. 兰州: 兰州大学出版社, 2011.
- [2] 李厚金, 石建新, 邹小勇. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015.
- [3] 李厚金, 吴琳, 孙兴文, 郑媛, 刘占祥, 蔡双莲, 熊英, 余广鳌, 刘庆文, 韩杰, 等. 大学化学, **2025**, *40* (5), 93.
- [4] 李厚金, 蔡双莲, 郑媛, 刘占祥, 袁呈山, 吴琳, 余广鳌, 韩杰, 刘庆文, 杜欣, 等. 大学化学, **2025**, *40* (5), 40.
- [5] 刘占祥, 袁呈山, 韩杰, 蔡双莲, 张奇涵, 吴琳, 郑媛, 孙兴文, 刘庆文, 熊英, 等. 大学化学, **2025**, *40* (5), 55.
- [6] 郑媛, 李厚金, 刘占祥, 吴琳, 蔡双莲, 熊英, 余广鳌, 孙兴文, 刘庆文, 韩杰, 等. 大学化学, **2025**, *40* (5), 84.