

一、簡單蒸餾

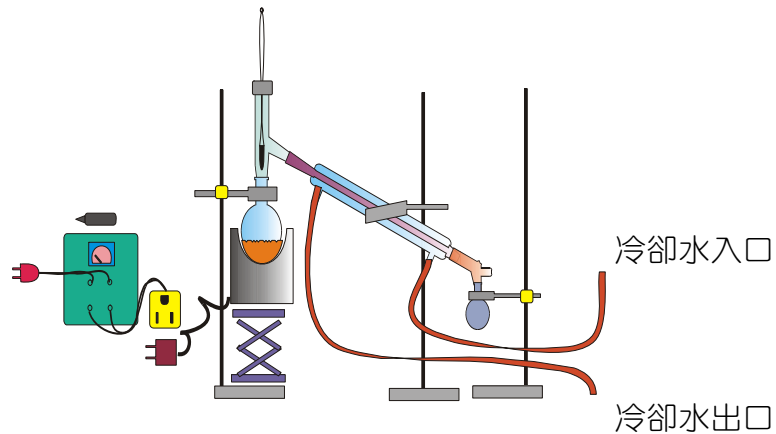


圖 1-1 簡單蒸餾裝置示意圖

一、原理：

蒸餾 (distillation)，是利用物質揮發性 (volatility) 的差異，將液體經過加熱得到充分的熱能，在它的沸點完全汽化，然後經由冷凝管冷卻，凝結成為液體，而達到分離收集的目的。因此，蒸餾包括汽化 (vaporize)、凝結 (condense) 與收集 (collect) 三個程序。這項技術是純化與分離物質所常用的方法之一。蒸餾的方式，包括：簡單蒸餾 (simple distillation)、分餾 (fractional distillation)、減壓蒸餾 (vacuum distillation) 及蒸汽蒸餾 (steam distillation) 等。

簡單蒸餾可用於檢測液體的純度，因為一個純物質，在定壓下必有一個固定的沸點。但是具有固定沸點的液體不一定皆為純物質，有可能是共沸物 (azeotrope)，例如：乙醇與水的共沸點為 78.15°C ，如圖 1-2 所示。簡單蒸餾也可用於分離揮發性的液體與非揮發性的物質；或者是分離兩種或兩種以上沸點差異很大 (約 20°C) 的液體混合物。

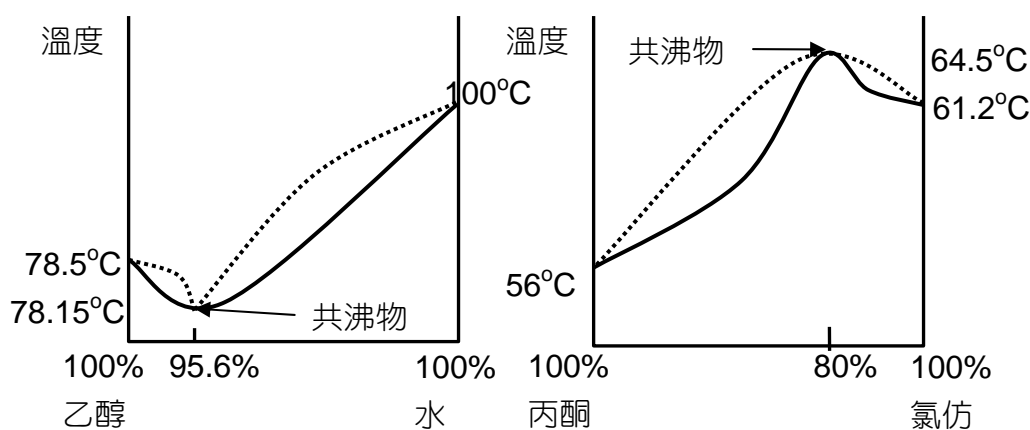


圖 1-2 非理想溶液之共沸現象，實線表液體組成，虛線表氣態組成

二、器材：

蒸餾的儀器裝置主要由圓底瓶、三叉管、溫度計、冷凝管、連接彎管和收集瓶組成。其他器材包括：鐵架、廣用夾、升降台、加熱包、變壓器、海砂及沸石。

(一) 圓底瓶

進行蒸餾時，需要選用容積約為試樣溶液體積兩倍大小的圓底蒸餾瓶，以盛裝試樣溶液。若蒸餾瓶太小，所裝入的試樣溶液太滿，超過蒸餾瓶容量的 $\frac{2}{3}$ ，則沸騰時容易溢入收集瓶中。若是選用的蒸餾瓶過大，所裝試樣溶液少於蒸餾瓶容量的 $\frac{1}{3}$ ，則殘留在蒸餾瓶中所損失的物質比率就比較多。

(二) 三叉管

三叉管是用來銜接蒸餾瓶、溫度計以及冷凝管的一種連接管。

(三) 溫度計

溫度計一般插在一個血清瓶塞或橡皮塞中，然後套在三叉管的上端。溫度計須沾抹少許的水或者是潤滑油，以方便裝入，裝的時候要小心，以免折斷。溫度計的高度要調整適當，使水銀球的上沿位置與三叉管的側管開口下沿在同一個水平面上，以便於正確測定汽化蒸汽的溫度 (temperature of vapor)。如果溫度計位置過高，所量得的溫度會偏低；相反的，如果位置過低，則測得的溫度會偏高。

(四) 冷凝管

冷凝管是一支外部可讓冷水通過的玻璃套管。使用時冷凝管的內管應該是乾燥的，不應該有異物存在；冷卻水自套管下端流入，將內管的蒸汽有效率地冷卻凝結成液體後，變成溫水由套管的上端流出。連接冷卻水的橡皮管需套接緊密，並且水壓不需太高，以避免水管脫落及節省用水。此外，如果蒸餾物的沸點高於 100 °C，或者在常溫下為固體，可能將冷凝管的內部阻塞，此時可使用空氣冷卻的方式，而不需通入冷水。

(五) 連接彎管

連接彎管是用於連接冷凝管與收集瓶的器具。在它的側邊有一開口處，目的在平衡蒸餾系統的內外壓力，絕對不可以將此開口封住成為密閉系統，否則容易導致爆炸事故。進行減壓蒸餾時，可將抽氣減壓的橡皮管連接於此開口，逐漸降低系統的壓力，在低壓下緩慢加熱，讓物質在較低的溫度下沸騰而蒸餾分離。

(六) 收集瓶

冷凝得到的蒸餾液應該使用事先洗淨、烘乾、稱重並且大小適宜的收集瓶來接收，以便計算產率。不要使用廣口的器皿接收蒸餾液，這會使得蒸餾液較易揮發。

(七) 磨砂口

整個蒸餾裝置的各個接頭可以使用橡皮塞，或者以磨砂口相連接。最好是使用具有磨砂口的玻璃器皿，因為磨砂口的密合度高，操作也較為方便。常壓蒸餾時，磨砂口不需要塗抹凡士林，只要確認接合緊密即可；但如果是進行減壓蒸餾，則需要塗抹適量凡士林，以避免真空度不佳。

(八) 微量蒸餾裝置

也有一種裝置，是直接將三叉管與冷凝管做成一體，以降低儀器的內部面積，而減少管壁上的殘液，特別適用於小量液體的蒸餾。

(九) 加熱包

由於有機溶劑多為易燃性，因此進行蒸餾加熱時，依溶液的沸點高低，可以選擇使用水浴 (water bath)、油浴 (oil bath)、蒸汽浴 (steam bath)

或者是加熱包作為熱源。加熱包是包覆著絕緣物的電阻加熱器，一般可達到 450 °C 的加熱溫度，需要配合變壓器一起使用，以適當調控加熱溫度、避免過熱。

(十) 沸石

加熱時的攪拌非常重要，沒有適當攪拌的試樣溶液在與熱源接觸的部份會造成過熱，容易產生突沸（bumping）。沸石常為多孔性材質的矽石（silica），若在溶液中加入 2-3 顆沸石，加熱時可促使溶液產生小氣泡，氣泡上升達到對流效果，進而防止突沸。沸石需在溶液開始加熱前就先加入，絕不可在加熱過程中加入，因為蒸餾液的溫度如果已達沸點，此時會引起極大的突沸造成危險；應該先停止加熱，待溶液溫度低於沸點後，始可再加入沸石。使用過的沸石不能重複使用，一旦由於某種原因必須在沸騰之後暫停蒸餾，則重新加熱時，需要加入新的沸石。

三、實驗操作：

(一) 架設儀器裝置（如圖 1-1）

1. 準備試樣

選用大小適當之蒸餾瓶放在燒杯中或是瓶墊（flask holder）上，沿漏斗加入試樣溶液及 2-3 顆沸石。

2. 架設蒸餾瓶

加熱包置於升降台上，並且將加熱包的電源插頭與由變壓器所連接出來的插座連接。以廣用夾固定蒸餾瓶的瓶頸，調整升降台的高度，讓蒸餾瓶放置於加熱包中。

3. 加海砂

使用藥杓加入適量的海砂填補蒸餾瓶與加熱包之間的空隙，以幫助熱源的傳遞。

4. 裝接溫度計及冷凝管

接著裝上三叉管、溫度計及冷凝管，並且用廣用夾固定冷凝管。固定的時候，應該避免力矩的產生，否則容易造成三叉管受到張力太大而破損。裝接冷凝管的冷卻橡皮管時應該沾一點水，以利裝接，並且裝接的

深度要足夠，以免橡皮管脫落。要注意冷水是從下方流入，上方流出。

5. 裝接接收器皿

冷凝管的出口接上連接彎管，並且用磨砂口夾固定。連接彎管下端接上用來收集蒸餾液的玻璃器皿。一般標準的做法是在連接彎管的下方套上一個收集瓶，並以廣用夾固定。本實驗為了即時量度蒸餾液的體積，改為使用漏斗架在量筒上直接收集餾出的液體。以廣用夾夾住量筒，並且調整高度使彎管下端出口貼近漏斗。

6. 檢查裝置

檢查整個蒸餾裝置架設正直不歪斜，並且磨砂口接合緊密。

(二) 加熱蒸餾

1. 冷凝水

打開冷凝管的冷凝水，讓整支冷凝管充滿水後，再將進水量調小。

2. 進行加熱蒸餾

打開變壓器調整到適當的電壓，開始進行加熱。

3. 觀察、收集與記錄

注意觀察蒸餾瓶內液體，當開始沸騰時，三叉管及溫度計附近出現迴流環，蒸汽進入冷凝管中，經由冷卻凝結收集第一滴蒸餾液於收集瓶裏，記錄此時溫度，這是沸點範圍的起始點。所收集的蒸餾液，如果是純的化合物，沸點將會在一個狹窄的範圍內，但如果有雜質存在，則沸點範圍會增大。如果是蒸餾分離一個已知的化合物，通常收集在沸點上下兩度之內的蒸餾液為佳，否則純度會降低。調節熱源大小，讓餾出液以約每秒 1 滴的速度滴出。熱源的溫度不可過高，因為這可能使蒸餾液過熱，導致突沸及蒸汽溫度過高，沸點量測不正確。但是，如果熱源的溫度過低，則蒸餾的時間會拉長，上升的蒸汽量不足，則容易測到過低的沸點。當要收集的部分蒸出後，溫度計附近並無足夠蒸汽，此時溫度會下降。

4. 停止蒸餾

關閉變壓器停止加熱，並且立即降低升降台移除熱源，以免加熱包的餘熱持續加熱，造成試樣溶液被蒸乾而瓶子破裂或爆炸的危險。

5. 記錄

物質之沸點隨大氣壓變化而改變，因此讀取並記錄餾出液的沸點範圍及當日的大氣壓。量測記錄餾出液的體積或重量以計算回收率。

(三) 實驗結束處理

實驗結束後關閉冷卻水，逐一拆卸蒸餾裝置。加熱包中的海砂置於玻璃皿中，冷卻後回收。廢液回收後，清洗器具，並清理桌面。

(四) 實驗注意事項

1. 蒸餾瓶大小需適當，試樣體積不可超過蒸餾瓶容量的 2/3 或者少於 1/3。
2. 組裝溫度計時要小心避免折斷；溫度計的水銀球上沿須位於三叉管支管開口的下方。
3. 冷凝管的內管應該是乾淨而且乾燥的。
4. 冷凝管之橡皮管可先接好後再與三叉管連接；橡皮管裝接深度要足夠，以避免脫落。冷卻水自冷凝管下端流入、上端流出，冷卻水壓不可太高。
5. 連接彎管的側邊開口應該保持開放不密閉。
6. 加熱包需配合變壓器一起使用。
7. 加熱時，須要適當的攪拌試樣溶液或者加入沸石。
8. 沸石必須在加熱前加入；重新加熱時，需要加入新的沸石。
9. 蒸餾瓶、冷凝管及收集瓶均以廣用夾固定。
10. 加熱溫度要適當，使餾出液以約每秒 1 滴的速度滴出。
11. 蒸餾完成後，須立即移除熱源；蒸餾瓶中殘餘液不可完全蒸乾。

四、參考資料：

1. National Taiwan University, Department of Chemistry, *Experiments of Organic Chemistry*, 1979.
2. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Organic Laboratory Techniques: a Contemporary Approach*; Saunders College Publishing: New York, 1976.
3. Shugar, G. J.; Shugar, R. A.; Bauman, L.; Bauman, R. S. *Chemical Technicians' Ready Reference Handbook*; 2nd ed.; McGraw-Hill Book Co.: New York, 1981.