

再結晶與熔點測定

- 國立臺灣大學化學系，大學化學實驗一暨實驗二，第二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十五年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組葉芝嵐助教、余瑞琳講師，2009年4月14日。

一、目的：以再結晶 (recrystallization) 分離純化物質並學習熔點 (melting point) 測定之基本技能。

二、實驗技能：學習使用 Melt-Temp 熔點測定器、藥品稱量、再結晶及抽氣過濾等實驗技能。

三、原理：

當固態純物質緩慢受熱，由固體完全轉變成為液體的溫度範圍稱為熔點。純的固體熔化時，開始熔化之溫度與完全熔化之溫度差異應該不超過 1°C ；不純的物質其熔點較低而且溫差範圍較大，因此利用物質的熔點測定，可輔助鑑定物質的結構以及純度。熔點是純物質的重要物理特性之一，相同的物質在定壓下應具有相同的熔點。但是，不同的物質也可能具有相同的熔點，因此僅靠熔點的數值來確認物質的結構容易出錯，這種狀況可以用混熔法來確認。混熔法是將物質與另一已知物以約 1:1 的比例，磨合均勻之後，測其熔點，如果熔點下降且範圍變寬，則兩者必不相同，否則就是相同的物質。實驗時，我們常利用熔點範圍來判斷物質之純度，不純的物質其熔點上下之溫差較大，利用再結晶或昇華的技巧，可以將固體純化，純化後通常熔點會上升，而且上下之溫差會減小。

再結晶是純化固體物質的方法之一，通常利用適當的熱溶劑將固體試樣溶解，當溶劑冷卻時，產生過飽和溶液，於是溶質結晶析出。在這結晶過程中，試樣附著晶體的格子，很整齊的長晶，而將其他異物排斥在晶體格子之外，達到純化的效果。所得到的結晶用過濾法收集，晶體的表面用冷的溶劑沖洗，將附著在晶體表面的雜質洗去，然後乾燥，就可迅速方便的將物質純化。進行再結晶純化操作，溶劑的選擇非常重要。一個理想的結晶溶劑應是在高溫時對試樣之溶解度高，但在低溫時則溶解度低，如圖 1 所示。同時此溶劑對雜質而言，若非對雜質不溶，就是希望對雜質的溶解度很高，如此該雜質才不易與試樣同時結晶出來。當然，溶劑必須不與試樣發生反應，最好是不易燃、無毒、便宜，同時揮發性高而容易與晶體分離者。要找到一個單一的溶劑做結晶有時並不容易，另一常用的方法是以兩種溶劑 (solvent pair) 混合使用，其中一種溶劑可完全溶解試樣，另一溶劑則對試樣的溶解度很低。在做法上，首先用可溶的溶劑將試樣溶解，加熱至溶液沸騰，然後將溶解度低的溶劑趁熱慢慢滴入，隨之搖晃溶液，一直加到滴入的溶劑所產生的霧狀物要搖晃 5 秒鐘才會消失為止，然後靜置冷卻。如果加入過多此溶劑，則晶體會開始析出，此時可再加入少許溶

解度高的溶劑，加熱使之溶解然後冷卻。爲了減少結晶之後溶解於溶劑中的試樣損耗提高產率，應該使用最少量的熱溶劑將固體試樣溶解。

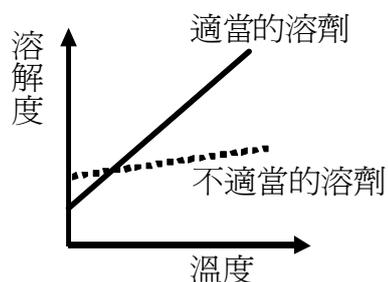


圖 1 依溶解度選擇適當溶劑

四、儀器與材料：Melt-Temp 熔點測定裝置、錐形瓶（50 mL，2 個）、研鉢及杵、毛細管、電磁加熱攪拌器、玻璃管（7 mm×40 cm）、水流抽氣機、玻棒、滴管、抽氣試管、赫氏漏斗、橡膠套環、濾紙、剪刀

五、藥品：苯甲酸（ C_6H_5COOH ）、1,3,5-三溴苯（ $C_6H_3Br_3$ ）

六、實驗步驟：

步驟	示範
(一) 熔點測定	
<p>填充試樣毛細管：</p> <p>取苯甲酸、1,3,5-三溴苯及等量之苯甲酸與 1,3,5-三溴苯混合物，三種試樣分別各裝填 2 支毛細管。</p> <p>1 (1) 取少量的固體試樣置於一稱量紙上。</p> <p>(2) 將稱量紙摺疊而讓固體夾在中間，再以錐形瓶底部或原子筆桿將固體壓成粉末狀。</p> <p>(3) 取一端封口的毛細管，以開口端插入試樣粉末堆中，讓一些粉末卡入開口端。</p> <p>(4) 以紙巾將沾黏在毛細管外壁的試樣擦乾淨。</p> <p>(5) 毛細管的封口端向下，開口端朝上，放入長約 40 cm 中空玻璃管，讓毛細管在堅硬的桌面上彈震，使在開口端的試樣落入底部，如此反覆數次，使毛細管中的試樣緊密堆積在毛細管的底端。</p>	

	<p>(6) 毛細管中的試樣不要超過 2~3 mm。填充過多的試樣，加熱過程中會因最底部的試樣與最上層試樣受熱不均勻，而使得熔點範圍增大，誤差增加。</p> <p>(7) 完成填充的毛細管，以紙巾將外壁再擦拭一次，以免樣品粉末污染測定儀器以及影響熔點的判斷。</p> <p>註：等量之苯甲酸與 1,3,5-三溴苯混合物由準備室於課前先行混合研磨。</p>	
<p>2</p>	<p>熔點測定</p> <p>(1) Melt-Temp 測定儀：檢查試樣槽是乾淨且沒有雜物，溫度計置於溫度計放置槽中，電壓調控鈕歸零，再接上電源打開電源開關。</p> <p>(2) 加熱：將試樣毛細管放入測定槽。轉動電壓調控鈕，以適當的速度加熱。利用測定儀的放大鏡觀測窗觀測毛細管。</p> <p>(3) 第一次用較快速度加熱，例如使用每分鐘約上升 5 度左右的加熱速度，得到一個粗略的熔點範圍。</p> <p>(4) 關閉加熱旋鈕，讓儀器自然散熱降溫到較粗估熔點低約 15 度後，再置入第二組試樣毛細管，進行第二次精確量測。</p> <p>註：已測過熔點的毛細管，試樣經過熔化，可能已分解或晶形改變而熔點不同，不宜再使用。</p> <p>(5) 調整加熱速度為每分鐘上升 2 度，當與熔點相差 2 到 4 度時，再降低至每分鐘只升高 1 度，甚至於更慢。越接近熔點時，加熱速度應該越慢。</p> <p>(6) 觀察與記錄：記錄毛細管中剛有液滴出現時的初熔溫度，直到固體剛好完全消失，完樣品完全熔化的全熔溫度，這兩個溫度就是熔點範圍。</p> <p>(7) 比較純物質與混熔物之熔點範圍。</p>	   

(二) 再結晶

3	秤取定量之苯甲酸粗產物並記錄重量後置入 50 mL 錐形瓶中，保留小部分粗產物於試樣瓶中。	
4	緩慢加入少量熱水（不可過量），加熱並同時搖晃錐形瓶至溶液沸騰固體溶解。若苯甲酸粗產物沒有完全溶解，再逐滴加入熱水直到全部溶解。 註：儘量以最少量的沸水溶解苯甲酸粗產物，以避免加入過量溶劑，使產率降低。或可查閱文獻由苯甲酸在沸水中的溶解度，估算所需加之水量。	
5	將熱的苯甲酸溶液靜置、放冷，讓它慢慢長晶。 註：若無結晶生成，則可利用玻棒由上而下反覆輕刮器壁以誘導結晶產生。	  <p>靜置長晶：</p> <ul style="list-style-type: none">· 使晶體純度較高· 使晶體顆粒較大· 使晶體表面積較小· 減少黏附於晶體表面之雜質
6	再將錐形瓶浸於冰水浴中，以降低溫度提高結晶量。	

<p>7</p>	<p>利用抽氣過濾法收集晶體，並以少量冷水（蒸餾水經冰冷後再使用）潤洗錐形瓶及漏斗，持續抽氣至少 10 分鐘使產物乾燥。</p> <p>註：抽氣試管需以廣用夾固定；赫氏漏斗與抽氣試管間以橡膠套環；濾紙將所有孔洞遮住並以少量溶劑潤濕並抽氣吸緊。連接抽氣過濾法請參考實驗技能與示範實驗。</p>	
<p>8</p>	<p>將結晶刮至濾紙上，並以另一片濾紙將之壓乾。 靜置風乾 10 分鐘以上，稱重並計算其產率。</p>	
<p>9</p>	<p>將保留之苯甲酸粗產物及再結晶之苯甲酸產物裝填至毛細管中。</p> <p>利用 Melt-Temp 裝置同時測量苯甲酸粗產物及苯甲酸再結晶產物之熔點，並比較之。</p>	
<p>10</p>	<p>熔點測定完後，關閉加熱旋鈕關閉電源，讓儀器自然散熱降溫，用過之毛細管棄置於回收桶中。</p>	