

## 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 5 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 111 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（2017.03）、余瑞琳講師（2024.09）。

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，這種狀況可以用混溶法來確認。混溶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。為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。

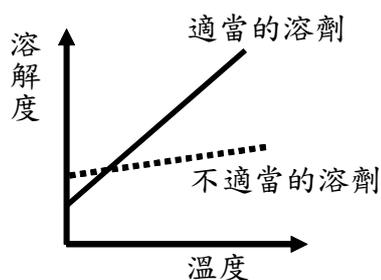


圖 1 依溶解度選擇適當溶劑

#### 四、儀器與材料：

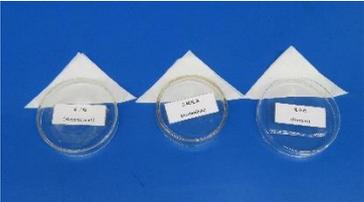
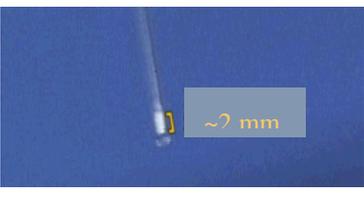
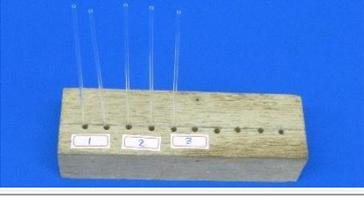
抽氣過濾瓶、赫氏漏斗、橡膠套環、錐形瓶 (50 mL, 1 個)、毛細管及架、中空玻璃管 (7 mm × 40 cm)、玻棒、加熱攪拌器、滴管、濾紙、標籤紙。

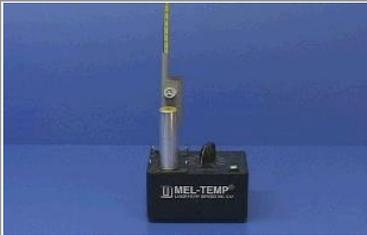
共用器材：電熱式熔點測定裝置、水流抽氣機、剪刀。

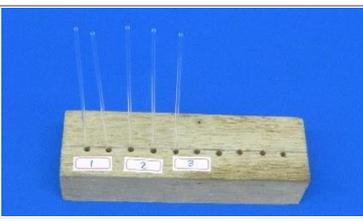
#### 五、藥品：

苯甲酸 (benzoic acid,  $C_6H_5COOH$ )，乙醯胺苯 (acetanilide,  $C_6H_5NHCOCH_3$ )。

#### 六、實驗步驟：

步驟	圖例
(一) 熔點測定	
<p>準備三種試樣毛細管各 2 支：苯甲酸、乙醯胺苯、苯甲酸與乙醯胺苯混合物 (1:1)。</p> <p>1. (1) 取少量的固體試樣置於一稱量紙上。將稱量紙對摺而讓固體夾在中間，再以錐形瓶底部或原子筆桿將固體壓成粉末狀。</p> <p>(2) 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。以紙巾將沾黏在毛細管外壁的試樣擦乾淨。</p> <p>(3) 毛細管的封口端向下、開口端向上，放入中空玻璃管彈震，使試樣緊密堆積在毛細管的底端。</p> <p>(4) 毛細管中的試樣不要超過 2 mm。以免受熱不均，而使熔點範圍增大，增加誤差。</p> <p>(5) 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及影響熔點判斷。毛細管置於標示好之毛細管架上備用。</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，記錄毛細管中剛有液滴出現時的初熔溫度，到固體剛好完全消失的全熔溫度，即熔點範圍。</p> <p>2. (3) 粗測：用較快速度加熱，如每分鐘上升 5°C 左右，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 20°C 後，再置入第二組試樣毛細管，進行第二次精確量測。</p> <p>(5) 精測：調整加熱速度為每分鐘上升 2 度，當與熔點相差 2~4 度時，再降至每分鐘只升高 1°C。越接近熔點時，加熱速度應越慢。</p>	   
(二) 再結晶		
3.	將前次萃取實驗所得之苯甲酸粗產物裝填 1 支毛細管。	
4.	<p>稱量並記錄剩餘之苯甲酸粗產物重量，然後置入錐形瓶中，加入少量熱水，加熱並同時搖晃錐形瓶至溶液沸騰、固體溶解。若此粗產物沒有完全溶解，再逐滴加入熱水直到全部溶解。</p> <p>註：避免加入過量溶劑，使產率降低。</p>	
5.	<p>將熱的苯甲酸溶液靜置冷卻，讓它慢慢長晶。</p> <p>註：若無結晶生成，則可利用玻棒由上而下反覆輕刮器壁或是丟入晶種以誘導結晶產生。</p>	 <div data-bbox="1265 1664 1409 1832" style="background-color: black; color: white; padding: 5px;"> <p>靜置長晶：</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>· 使晶體純度較高</li> <li>· 使晶體顆粒較大</li> <li>· 使晶體表面積較小</li> <li>· 減少黏附於晶體表面之雜質</li> </ul> </div>
6.	結晶完成後，再將錐形瓶浸於冰水浴中，以降低溫度提高產量。	

7.	利用抽氣過濾法收集晶體，並以少量預冷溶劑（去離子水）潤洗錐形瓶及赫氏漏斗之產物，持續抽氣至少 10 分鐘使產物乾燥。	
8.	(1) 將結晶刮至濾紙上，並以濾紙將之壓乾。 (2) 靜置風乾 10 分鐘以上，稱重並計算其產率。	
9.	將再結晶之苯甲酸產物及前次實驗分離所得之乙醯胺苯粗產物分別裝填至毛細管中。	
10.	利用 Melt-Temp 裝置同時測量步驟 3 的苯甲酸粗產物、步驟 9 之苯甲酸再結晶產物及乙醯胺苯粗產物之熔點，並比較之。	
11.	實驗完成後，熔點測定儀加熱旋鈕歸零、關閉電源，讓儀器自然散熱降溫。用過之毛細管棄置於毛細管專用回收桶。	