

四、再結晶

一、原理：

再結晶 (recrystallization) 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 4-1 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

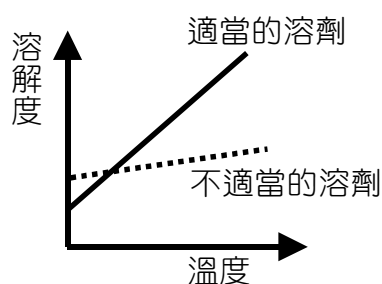


圖 4-1 依溶解度選擇適當溶劑

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。

二、器材：

實驗器材包含：錐形瓶、漏斗、濾紙、電磁加熱攪拌器以及減壓過濾裝置。

三、實驗操作：

(一) 溶解試樣

1. 選擇溶劑

利用少量固體試樣進行溶解度測試或依據參考文獻，選擇適當的溶劑。

2. 加熱溶劑

取適量溶劑置於錐形瓶中預先加熱煮沸。要注意，易燃的有機溶劑應該用熱水浴或蒸汽浴間接加熱，絕對不要用火焰或加熱板直接加熱。

3. 溶解試樣

溶解固體試樣一般使用錐形瓶，它的優點是開口小，加熱時揮發上來的蒸汽可在瓶壁產生迴流，不會有太多外洩，並且可以方便使用軟木塞封口，避免異物掉入。稱取定量的固體試樣置於錐形瓶中，以滴管吸取少量熱的溶劑，加入於固體試樣，一邊加熱，一邊搖晃錐形瓶，以加速溶解並且避免突沸。當溶液沸騰時，如果固體試樣仍然無法溶解，則再加入少量熱的溶劑。以最少量的熱溶劑將固體試樣溶解，因過多的溶劑會導致回收率降低，甚或於冷卻時，可能仍為不飽和溶液，晶體不會析出。

(二) 脫色

有時反應會產生一些帶顏色而且分子量很高的副產物，這種雜質可以用活性炭（**charcoal**）吸附除去。活性炭的表面積很大，量不需要太多即可吸附不少雜質，一般使用的量在 5% 以下，量太多時它也會吸附產物。因此慢慢的加入少量活性炭到溶液中，要注意避免過量或者發生突沸。

(三) 過濾

當使用活性炭脫色，或者試樣中有不溶性的雜質，例如灰塵、濾紙纖維

等，則應使用重力過濾法將之去除。但如果沒有不溶物存在，則此一步驟可以省略。過濾在此處是一個不易控制的步驟，因再結晶時是以最少量的溶劑在其沸點將晶體溶解，若溶液一碰到漏斗等溫度低的過濾用器皿，結晶就會沉澱出來，因此必須盡快趁熱過濾。

1. 摺疊濾紙

為了加速過濾，濾紙用凹槽形摺疊法摺疊（fluted paper），可以加大過濾的表面積以使過濾速度加快。

2. 預熱重力過濾裝置

選用短頸漏斗進行重力過濾。長頸的漏斗，在頸部下方開口端的溶劑易揮發產生晶體，當晶體掉落於濾液中時產生太多長晶位置，使長晶速率過快。過濾裝置須要預熱，可以用熱的溶劑淋一下過濾裝置，將其溫度提高。

3. 架設重力過濾裝置

以鐵環架放漏斗，用錐形瓶盛接濾液；或是將漏斗直接置放在錐形瓶口上，並在二者之間夾放一彎曲的鐵線，以提供熱溶液的蒸氣一個宣洩出口。

4. 重力過濾

過濾裝置及試樣水溶液可放置於加熱板，若為易燃有機試樣溶液則置放於熱水浴或蒸汽浴上，保持在較高溫的狀態。試樣溶液倒入於漏斗中，溶液的量應不超過濾紙容積的 $2/3$ 。如果有結晶析出在濾紙上，也可以加一些熱溶劑讓其溶解。過濾完成後，再將濾液加熱，使過多的溶劑揮發。

（四）長晶

1. 靜置長晶

當得到一個飽和溶液之後，應該讓它慢慢地冷卻下來。通常長晶會很快開始，一旦長晶開始，切勿搖晃或者是攪拌，應該將之靜置，慢慢冷卻，如此所得的晶體不但純度較高，晶體顆粒亦較大，表面積較小，黏在晶體表面上未去除之母液所殘留下來的雜質也比較少。

2. 誘導長晶

如果溶液冷卻後晶體一直不出現，則可用玻璃棒在液面與玻璃交界處上下刮動器壁，刮動瓶壁所造成的微觀凹槽會有一些切面與晶格的切面相同，晶體便容易附著於其上而長晶。或者，加入一小顆種晶提供長晶的位置。

3. 冰浴

最後使用冰浴冷卻，讓溶液的溫度再降低，使更多的結晶產生。

(五) 收集晶體

1. 減壓過濾裝置

以減壓過濾收集所得到的結晶。當結晶量少的時候，使用赫氏漏斗，量多的時候，則搭配布氏漏斗進行過濾。以橡膠套環連接漏斗與抽氣過濾試管或過濾瓶，並且用廣用夾固定抽氣裝置。

2. 濾紙

過濾所用的濾紙不可以太大或太小，直徑應略小於漏斗圓形多孔底板的內徑並將孔洞完全遮住；過大的濾紙邊緣會突起產生漏縫，而使過濾不完全。先用少量的溶劑將濾紙潤濕，並開始抽氣減壓讓濾紙吸緊。

3. 過濾收集

以玻璃棒將錐形瓶中的晶體打散，使固體均勻懸浮於溶液中，再快速的將懸浮液倒入漏斗。殘餘在錐形瓶中的晶體，使用少量冰冷、乾淨的溶劑，淋洗入漏斗中。

4. 清洗晶體

以少量冰冷乾淨的溶劑沖洗晶體，以將晶體表面所附著的雜質洗淨。

(六) 乾燥

1. 抽氣乾燥

過濾所得到的晶體表面可能仍附有少許溶劑殘液，可以持續減壓抽氣讓晶體乾燥。完成減壓過濾後，應先將洩壓裝置打開，讓系統與大氣壓平衡後，再關掉抽氣馬達；如果先關馬達，瓶內還是減壓的狀態，易發生水倒灌的現象。

2. 真空乾燥

將晶體放置在圓底瓶內，利用真空抽氣法抽去晶體表面揮發性的溶劑。

3. 加熱乾燥

如果溶劑是較不易揮發的水，而且產物在高溫不會分解或者是熔融，也可以將它放在錶玻璃上，在 120 °C 的烘箱中烘乾。

4. 乾燥器 (desiccator) 乾燥

產物也可置放於具有乾燥劑的乾燥器中乾燥。

(七) 稱量與記錄

稱量再結晶得到的固體產物，計算回收率。

(八) 實驗結束處理

實驗結束後，廢液回收，實驗器具清洗乾淨，整理實驗室，完成實驗。

(九) 實驗注意事項

1. 使用開口小的容器，如錐形瓶，進行試樣溶解及長晶的操作。
2. 不可以使用火焰或加熱板直接加熱易燃的有機溶劑。
3. 進行溶解時，應將熱溶劑滴加於固體試樣中，以免引起突沸。
4. 加溶劑到固體試樣中時，應搖動錐形瓶，以加速溶解。
5. 使用最少量熱的溶劑溶解固體試樣。
6. 使用活性炭進行脫色時，用量不宜太多，應該緩慢地加入。
7. 過濾裝置需要先預熱，以免結晶產生。
8. 長晶開始後，不可再搖晃或是攪拌溶液。
9. 關閉抽氣馬達之前，要先洩氣釋壓。

四、參考資料：

1. 國立台灣大學化學系有機教研小組，*大學有機化學實驗*，第七版，國立台灣大學出版中心：台北市，**2004**。
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**.