

实验四（2） 熔点测定

一、实验目的：

- 1、了解熔点测定的意义和应用。
- 2、掌握熔点测定的操作方法。

二、实验原理

熔点是固体化合物在 101.325KPa 下固—液两相处于平衡时的温度。纯净的固体有机物一般都有固定的熔点，一个纯化合物从开始熔化（初熔）至完全熔化（全熔）的温度范围叫做熔程或熔距，其熔程一般不超过 0.5~1℃。熔点是鉴定固体有机化合物的重要物理常数，也是化合物纯度的判断标准。当化合物中混有可溶性杂质时，熔程较长，熔点降低。因此，可以通过测定熔点来鉴定有机物，并根据熔程的长短来判断有机物的纯度。

利用熔点测定来鉴定有机物并判断有机物的纯度，可通过分析物质的蒸气压和温度关系曲线图来理解。图 1 是一种物质固相的蒸气压随温度变化的曲线和该物质液相的蒸气压随温度变化的曲线，由于固相蒸气压随温度变化的速度大于液相，使两条曲线交于 M 点。在 M 点处，固液两相蒸气压相同，固液两相并存，这时的温度 (T_m) 即为该物质的熔点。

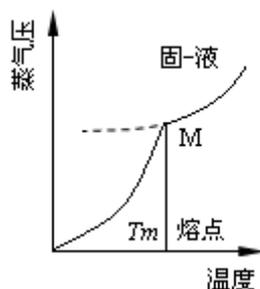


图 1 物质的温度与蒸气压关系图

三、实验方法：

毛细管法，显微熔点仪测定法。

四、实验步骤：

（一）毛细管法（演示介绍）

1、熔点管的制备

取内径约 1mm，长 75mm 的毛细管（可自制或用市售毛细管），将其一端在酒精灯上封口，即制得熔点管。

2、样品的填装

取少量干燥样品用研钵研细^[1]，堆成一小堆，将熔点管的开口端插入样品堆中，使样品挤入管内。然后把管开口一端向上，轻轻在桌子上顿几下，使样品掉入管底。以同样方式重复取样几次。再取一支长约 45cm 的玻璃管垂直于表面皿上，将熔点管从玻璃管上端自由落下，重复多次，使样

品装填紧密，高度约为 2~3mm。填装时操作要迅速，防止样品吸潮，装入的样品要结实。

3、仪器装置

毛细管法中最常用的仪器是 Thiele 管（又叫 b 型管或熔点测定管）。取一支 b 型管，固定在铁架台上，装入导热液（导热液一般用液体石蜡、硫酸或硅油等）至略高于支管口上沿。管口配一插有温度计的开槽塞子（也可将温度计悬挂），毛细管通过导热液紧附在温度计上，样品部分位于温度计水银球中部。并用橡皮圈将毛细管缚在温度计上（橡皮圈不能浸入导热液中）。调整温度计位置，使其水银球恰好在 Thiele 管两侧管的中部^[2]。

4、熔点测定

测定时，先加热 Thiele 管，若测定已知样品的熔点，可先以较快速度加热，在距离熔点 15-20℃ 时，应控制加热速度，使温度每分钟上升 1~2℃^[3]，至测出熔程；若测定未知样品要先粗测熔点范围，再用上述方法细测。

当毛细管中的样品开始塌落，并有小液滴出现时，表明样品已开始融化即初熔（或始熔），记下此温度。继续观察，待固体样品恰好完全溶解成透明液体即全熔时再迅速记下温度。这个温度范围即为样品化合物的熔程。在测定过程中，还要观察和记录是否有萎缩、变色、发泡、升华及碳化等现象。

熔点测定至少要有两次重复数据，每一次测定都必须用新的熔点管新装样品，不能使用已测过的熔点管^[4]。同时必须待导热液温度冷至熔点以下约 15℃ 左右才能再进行测定。

测定完成后，必须将导热液冷至室温，方可倒回试剂瓶里。刚用完的温度计不能立即用水冲洗，待其冷却后用纸擦去导热液，再用水冲洗，以避免温度计炸裂。

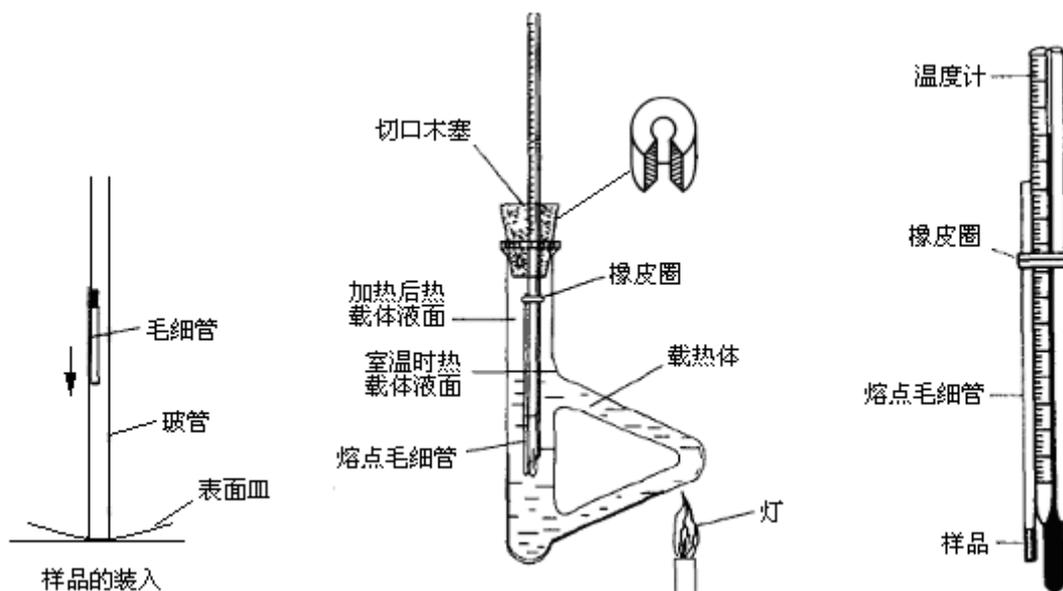


图 2 毛细管测定熔点的装置

(二) 数字显微熔点仪测定法

使用数字熔点仪进行测定，方便、准确、易于操作。以 X-4 数字熔点仪为例，其测定步骤如下：

(1) 对待测样品进行处理，把少量干燥的待测样品放在表面皿上，用玻璃钉研细。

(2) 取两片干净的载玻片，将适量待测样品（不大于 0.01mg）放在一片载玻片上并使样品分布薄而均匀，盖上另一片载玻片，轻轻压实，然后放置在热台中心。

(3) 盖上隔热玻璃。

(4) 松开显微镜的升降手轮，上下调节显微镜，直到从目镜中能看到熔点热台中央的待测样品轮廓时锁紧该手轮；然后调节调焦手轮，直至能清晰地看到待测样品为止。

(5) 打开电源开关，调节测温仪显示热台即时的温度值（注意：测试操作过程中，熔点热台属高温部件，一定要使用镊子夹持放入或取出样品。严禁用手触摸，以免烫伤！）。

(6) 根据被测熔点样品的温度值，控制调温手钮 1 或 2（1—升温电压宽量调整，2—升温电压窄量调整，其电压变化可参考电压表的显示），以期达到在测样品熔点过程中，前段升温迅速，中段升温渐慢，后段升温平缓。具体方法如下：先将两调温手钮顺时针调到较大位置，使热台快速升温。当温度接近被测样品熔点以下 40℃左右时（中段），将调温手钮逆时针调节至适当位置，使升温速度减慢。在被测样品熔点值以下 10℃左右（后段）时，调整调温手钮，控制升温速度约每分钟 1℃左右。（注意：尤其是后段升温的控制对测量精度影响较大。当温度上升到距被测样品熔点值以下 10℃左右时，一定要将升温速度控制在大约每分钟 1℃。）

(7) 观察被测样品的熔化过程，记录初熔和全熔时的温度值，用镊子取下隔热玻璃和载玻片，即完成一次测试。如需重复测试，只需将散热器放在热台上，电压调为零或切断电源，使温度降至熔点值以下 40℃即可进行另一次测试。

(8) 对已知熔点的样品，可根据所测样品的熔点值及测温过程（参照步骤 6），适当调节调温旋钮，实现测量；对未知熔点样品，可先用中、较高电压快速初测一次，找到物质熔点的大约值，再根据该值适当调整和精细控制测量过程（参照步骤 6），最后实现较精确测量。

(9) 精密测试时，对实测值进行修正，并多次测试，计算平均值。

(10) 测试完毕，应及时切断电源。

五、实验内容

1. 采用数字显微熔点仪，用精萘作为样品，研细，进行熔点测定的练习。
2. 采用数字显微熔点仪，从三个未知样中任选一个进行测定。

六、注意事项：

[1] 样品一定要研得极细，才能使装样结实，这样受热时才均匀，如果有空隙，不易传热，影响结果。

[2] 此处导热液对流循环好，样品受热均匀。

[3] 有充分时间让热量从熔点管外传至毛细管内，减少观察上的误差。

[4] 避免在融化过程中晶型改变或分解引起熔点的改变。