

氯酸鈉 (NaClO_3) 結晶之研究

高中組化學第一名

省立板橋高級中學

作者：張懷陸·廖永楷

指導老師：李生雄

一、動機：

第四章時，學到結晶法可以分開溶質與溶劑，但是分離效果如何呢？並沒有進一步討論。第八章討論晶體形狀時，知道不同的離子化合物，有不同的形狀，例如食鹽 NaCl 是正立方體，但是此形狀是否一成不變？形狀是否會受其他離子的干擾呢？向老師請教的結果發現學長們已在進行實驗，正因高三功課繁忙而暫停，於是我們欣然繼續接下棒子。

二、研究目的：

(一) 結晶法純化藥品，能純化到什麼程度？

(二) F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- ， NO_3^- ， NO_2^- ， OH^- 對 NaClO_3 結晶形狀的影響如何？

(三) 電流的存在對 NaClO_3 結晶是否有影響？

三、研究設備器材：

(一) 恒溫箱

(二) 磁攪拌器

(三) 可變電壓器，微安培計

(四) 滴定裝置

(五) 乾燥塔

(六) NaClO_3 ， NaF ， NaCl ， NaBr ， NaI ， NaNO_3 ，

NaNO_2 ， NaOH 及其他可以結晶的藥品。

(七) 分析天坪

四、研究過程及方法：

(一)晶體製造部份

1.適合研究的條件：

- (1)成長須穩定以免受外界因素諸如氣溫、蒸氣壓等影響。
- (2)容易觀察，避免使用顏色太濃的離子，以免實驗中失去觀察的機會。
- (3)晶體形狀不要太複雜，晶體有變化，才易觀察。

2.選擇結晶方法：

結晶方法有封瓶法與蒸發法，二者各有優缺點。

封瓶法：原理：利用飽和溶液溫度下降，溶解度降低，多出的分子即在晶種上面結晶出來。

優缺點：設備簡單，只要恒溫箱即可。結晶容易成功。可惜無法長成極大的晶體。尤其像食鹽等溶解度受溫度影響小的均不適用。(NaCl
25 °C時 $S = 36$ 克 / 100 克水
100 °C時 $S = 40$ 克 / 100 克水)

蒸發法：原理：利用水份逐漸蒸發，其所能溶解的藥品亦逐漸減少，此減少的藥品即結晶而出。

優缺點：理論上可以得到較大的結晶，但蒸發速度受空氣濕度影響，無法適當控制，此缺點故可用抽氣機予以克服，但過份麻煩，且液體表面會有新晶種形成，造成額外結晶。

基於上述理由，我們決定採用封瓶法，因本校有大型恒溫箱可供利用。

3.選擇研究對象：

有了上述原則，即開始試作各種晶體，當然這個過程是很費時的，最後我們決定採用氯酸鉀。其他大家所熟悉的藥品都有較大的缺點，例如：

硫酸銅 CuSO_4 ：受蒸氣壓嚴重影響，所得結晶常是含各種不

同結晶水的混合物。

明礬 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ：結晶形狀複雜，描寫困難且成長不穩定常常各方向不均衡生長。

鉻礬 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ：顏色太深，實驗過程無法觀察。

赤血鹽 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ：不易結晶。

硝酸鈉 NaNO_3 ：成菱形，描寫比氯酸鈉困難。

酒石酸鉀鈉 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)：成長甚慢，尤其晶種的取得約須五天，且常常失敗。

硝酸銀 AgNO_3 ：不但貴，晶體生成困難。

食鹽 NaCl ：生成的晶體太小，不易比較。

晶體的比較請參閱展覽的成品

4. 研究方法的決定：

氯酸鈉 NaClO_3 晶體成長要如何干擾呢？爲了減少干擾的變因，我們決定只作不同濃度陰離子的干擾，陽離子則不變，因爲：

(1) 可變的陽離子太少，市面所售通常爲氯酸鈉與氯酸鉀二種陽離子不易比較出結果。

(2) 可變的陰離子較多而且如 NaCl ， NaBr ， NaI 此等陰離子且有規則可循。

5. 選用 NaF ， NaCl ， NaBr ， NaI ， NaOH ， NaNO_3 ，的原因：

上述都是強電解質，陰離子對結晶的影響比較確定，尤其 F^- ， Cl^- ， Br^- ， I^- 更有規則可循如用 Na_2CO_3 恐其衍生出 HCO_3^- ，如用 NaHCO_3 又恐其水中衍生 CO_3^{2-} 結晶時如有影響，將無法判斷究爲何者所影響，其他如 Na_2SO_4 等其理由亦同。

6. 濃度的改變：

陰離子對結晶的干擾或許隨濃度的不同而不同，故須配製不同濃度的陰離子。

7. 晶體的製造：

100 克水中，加入 103 克 NaClO_3 加熱溶解後，加入少許 NaClO_3 粉末，冷卻到第二天，燒杯底部之沉澱形狀良好者即可作為晶種。

8. 晶體的製造：

(1) 將欲干擾的鹽類，配製成飽和 1M ， 10^{-1} ， 10^{-2} ， 10^{-3} ， 10^{-4} ， 10^{-5} ， 10^{-6} M 等不同濃度的溶液各 150ml 其中飽和溶液 300ml。

(2) 於上述溶液中每 150ml 加入 NaClO_3 ，170 克加熱，完全溶解後，靜置二天，則多餘的 NaClO_3 即沉澱而出，此時的溶液即為 NaClO_3 的飽和溶液。

(NaClO_3 ， 25°C 時的溶解度 $79\text{g} / 100$ 克水， 100°C 時 230 克 / 100 克水)

(3) 取出飽和溶液中底部的晶體，加入 7 克 NaClO_3 用自動加溫攪拌機加熱攪拌溶解後取出，俟冷卻後吊入晶種，二天後即可收成。

此過程應於恒溫箱中進行 (25°C) 以免溫度變化的干擾

9. 晶體的收成：

成功的晶體實驗應具備下列要件：

(1) 燒杯底部不得有額外的晶體生成。

(2) 晶體應透明，且均光滑。

(3) 晶體吊線上不得另有晶體生長。

10. 晶體的保存：

NaClO_3 會吸收空氣中的水份，故產品應於乾燥塔中儲存。

(二) 滴定部份

1. 滴定受 NaOH 干擾的溶液中， OH^- 的確實濃度，此部份可用已知濃度的 HCl ，指示劑為甲基橙。

2. 滴定受 NaOH 干擾下 NaClO_3 晶體內， OH^- 的含量，從而求出 NaOH 與 NaClO_3 的莫耳數比。

3. 滴定受 NaCl 干擾的溶液中 Cl^- 的確實濃度，此部份用已知

濃度的硝酸銀滴定，以鉻酸鉀為指示劑。

4. 滴定受 NaCl 干擾下 NaClO₃ 晶體內 Cl⁻ 的含量，從而求出 NaCl，NaClO₃ 的莫耳數比。
5. NaBr，NaI 的滴定過程與 NaCl 同。

五、實驗結果：數字記錄從略：

- (一) I⁻，Cl⁻，Br⁻ 用 0.1000 M Ag⁺ 滴定，K₂CrO₄ 為指示劑。
- (二) OH⁻ 用 HCl 滴定，甲基橙為指示劑。HCl 0.07 M
- (三) OH 的飽和溶液與過飽和溶液，因晶體太小，濃度太高，取出後滴定必然不準，故未予滴定。
- (四) I，NO₃，NO₂ 的飽和，過飽和溶液，NaClO₃ 晶體都發生缺角、變形，量長、寬、高已失意義，故未予測量。
- (五) 單位體積用 ml，重量用克。
- (六) 藥品濃度請參看藥品配製方法。

六、討論：

- 說明：(一) 因晶體大小不同，為了比較方面，把最長邊放大成爲 5.000 cm，其他邊比例放大。
- (二) 以第二長邊為橫軸，最短邊為縱軸，作圖探討雜質濃度與 NaClO₃ 晶形之關係。數字記錄從略

七、結論：

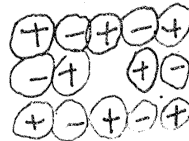
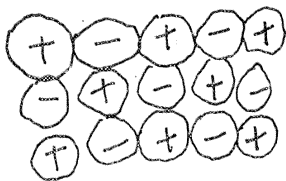
- (一) 以結晶法純化物質的效果：
- 1 雜質濃度在 0.1 M 以下時，可達 100 % 純化。此點可由滴定證明，當各種干擾的濃度在 0.1 M 以下時，其晶體均須 1 滴即可使滴定達到終點，可見晶體中並無雜質純在，此點無論離子是大或小均可適用。
 - 2 雜質亦為飽和時 NaClO₃ 晶體內，有不同程度的雜質，但純化的效果，仍可達百分之 99 %，此效果隨干擾離子的大小不同而不同，離子大的較易排除而達純化目的

(二) NaClO_3 晶體形狀不易受影響

- 1 雖然 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , OH^- 的大小，但除非也是飽和濃度，否則無法對 NaClO_3 但結果形狀發生影響。
- 2 雜質也是飽和濃度時， F^- , Cl^- , Br^- 等半徑較小的對 NaClO_3 晶體形狀不生影響，但半徑較大的 I^- , NO_2^- , NO_3^- , OH^- 則會改變晶體形狀，由滴定實驗知此時 NaClO_3 晶體內，含有干擾之物質。

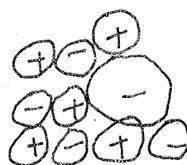
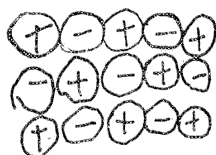
上述現象之解釋

- 1 NaClO_3 晶體作用規則的排列， NaClO_3 結晶時要納入其結晶格子，必將雜質排開，如果雜質不太濃，則可以順利的將雜質排開，雜質太濃時，因雜質本身也有排列成晶體的傾向，故有納入 NaClO_3 晶體格內的可能。至於雜質能被排開的濃度，由滴定已證明出來是 0.1 M，對 OH^- 而言，因有氫鍵，排開效果較差，只達 0.01 M。
- 2 雜質要納入 NaClO_3 晶體格子內時，如果雜質的粒子比 ClO_3^- 小，則 NaClO_3 晶體格子不受影響，可在外圍繼續形成晶體，圖說如下



較小的粒子介入不影響 NaClO_3 晶體形狀

如果雜質粒子比 ClO_3^- 大，則 NaClO_3 晶體格子將受影響其圖說如下



較大粒子介入晶體內其餘部份將受擠壓而變形

(三)基於上面的討論，我們發現， Br^- 介入 NaClO_3 晶體中時，並不發生變形 I^- 介入 NaClO_3 晶體中時，即發生變形，故可推測 NaClO_3 中， ClO_3^- 所占格子的大小，應在 1.95 \AA° 至 2.16 \AA 之間。

(四) NaClO_3 結晶 ClO_3^- 在晶體中所占空邊邊長應在 $3.9 \text{ \AA}^\circ \sim 4.32 \text{ \AA}^\circ$ 之間。

(五)晶體形狀的改變

I^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 均造成 NaClO_3 晶體發生缺邊， OH^- 則變成正四面體，此仍因各邊嚴重缺損的結果。



(六)晶體成長中，通入電流，對結晶形狀不生影響。

八、本實驗所遭遇的困難：

(一)實驗耗時：

1 由配製藥品，製晶體、吊晶種，到晶體收成，通常需五天，某些藥品如酒石酸、鉀鈉則須 10 天，以致由開始選實驗到選定氯酸鈉耗時約半年。

2 氯酸鈉晶體的成長耗時約須 5 天。（配藥品 1 天，製飽和溶液 2 天，晶體成長 2 天）。

(二)濃溶液配製困難：

以 NaOH 、 NaClO_3 的飽和溶液為例，製造飽和溶液時，呈現混濁，待其澄清約須 15 天。

(三)實驗要很細心，攪拌不徹底，或吊晶種前受振動，溶液內都會有額外晶體生成，影響晶體成長的正確性。

克服的方法：藥品溶解後，攪拌機繼續攪拌卅分。靜置時要避

免受到振動。

九、本實驗未來的展望與價值

- (一)理論方面，希望能繼續研討，由微視觀念研究 NaClO_3 結晶發生缺角時，雜質是如何取代氯酸根的位置？取代的百分比與所缺的角有何關係？希望能由此對離子的結構能有進一步的了解
- (二)可應用本方法推測一些複雜離子的大小。
- (三)實用方面：銀離子與銅離子的分離，電解法外，一般均加氫離子，如能由此經驗發展出結晶法，使銅離子與銀離子分開，將是一大創新。
- (四)氯酸鈉晶體中有取代物時，其物理狀況一如比重，折射率等必將發生改變，希望這種改變能用在光學儀器上。使這種有取代物的晶體能發揮它的特性。

十、參考資料

- (一)晶體與晶體生長 徐氏基金會出版，吳謀泰校閱：晶體的製造方法及部份處方之克數採用本書。
- (二)Lange' s Hand book of Chemistyy：參考藍格化學手冊的溶解度以配製飽和溶液過飽和溶液加入 NaF 、 NaCl 、 NaBy 、 NaI 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 NaOH 。
- (三)Cotton 著 Group Theory 解釋 NaClO_3 在 NaOH 飽和溶液中，為何變成正四面體結晶。
- (四)其他部份，例如實驗方法等為自行設計。
- (五)本實驗主要藥品之溶解度：

(五)本實驗主要藥品之溶解度：

	25 °C	100 °C
NaF	4 ⁰	5 ¹⁰⁰
NaCl	35.7 ⁰	39.8 ¹⁰⁰
NaBr	92 ²⁰	121 ¹⁰⁰
NaI	158.7 ⁰	302 ¹⁰⁰
NaOH	42 ⁰	347 ¹⁰⁰
NaNO ₃	730 ⁰	180 ¹⁰⁰
NaNO ₂	72.1 ⁰	163.2 ¹⁰⁰
NaClO ₃	79 ⁰ °C	230 ¹⁰⁰

評語：能夠同時運用結晶，化學平衡，化學分析及微觀構造的觀念來探討問題。科學方法之運用達到很高的水準。具有很好的科學技術及教學價值。報告完整，資料充份。