

錯鹽 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 製備方法之探討

高中組化學科第三名

省立北港高級中學

作者：李水華、曹文注
林國圍、侯宗志

一、研究動機

指導教師：林清炎

在化學實驗第三冊實驗八之二，我們按照實驗手冊上的方法來製備錯鹽晶體，並觀察其晶型，而我們做出來的錯鹽卻幾乎看不出有任何結晶，只能稱之為一堆「糊狀物」經過探討是因乙醇加入速率太快，故不能得到漂亮的片狀晶體，所以用半透膜來改進這項缺點，並且對於為何加入乙醇感到奇怪，經過老師詳細探討後，知道是乙醇的介電常數 (dielectric constant) 比水小的緣故，我們也曾試用無水 $\text{CuSO}_4(\text{s})$ 做實驗 ($\text{CuSO}_4(\text{s}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 但因 CuSO_4 是固態， NH_3 是氣態，故很難反應，於是改用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及氨水來做實驗 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$) 結果反應可以進行。

二、研究目的

- (一) 查閱各種常用的有機溶劑之介電常數，研究何者作為本實驗的萃取液最佳。
- (二) 找出到底加入多少萃取液，會使得晶型最漂亮、產率最高。
- (三) 應用高中化學第一冊 5—6 節所述之滲透作用 (osmosis)，使得萃取液加入的速率降低，以得較佳的晶體。

三、研究設備器材

(一) 器材：

- 1. 100ml 燒杯； 2. 錶玻璃； 3. 蒸餾水 (500ml)； 4. 線； 5. 試管夾；
- 6. 抽濾裝置：水流抽氣機、帶枝管之錐形瓶； 7. 試管架。

(二)藥品：

1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{NH}_4\text{OH} \Rightarrow 15\text{M}$ 3. $\text{HCl}(\text{conc.})$ 4. 正丙醇
5. 鮮雞蛋 6. 鮮鴨蛋。

四、研究過程或方法

(一)正丙醇為萃取液，進行定量測試，以找出最適當的萃取液之加入量，並建立其關係圖形。(註：為什麼要採取正丙醇為萃取液，理由 1. 因其介電常數較小。由靜電力為 $F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$ ，(ϵ 為介電常數， r 為 q_1, q_2 之距， q_1, q_2 為電荷) 今於兩帶電體間置入某介質，則兩點間靜電力 (F) 將因介質介入而改變，也就是知到靜電力 (F) 與結晶產率成比例，即靜電力愈大，產率愈高。由此，欲在錯鹽溶液中提高產率，應選擇介電常數 (ϵ) 較小的溶液。理由 2. 常見之有機溶劑之介電常數：

物質	水	乙醇	甲醇	正丙醇
介電常數	78.54	24.30	32.63	20.10
物質	醋酸	氨	丙酮	丙三醇
介電常數	6.15	22	20.70	42.5
物質	甲苯	苯	醋酸酐	四氯化碳
介電常數	2.38	2.27	20.7	2.24
物質	氯仿	乙醚	酐、四氯化碳、氯仿，因不能與水產生氫鍵，故不能帶走水分子。所以採用正丙醇。	
介電常數	4.81	4.34		

①因醋酸易產生二聚體。

②乙醚和水不互溶，且揮發性大，產率極低 (20°C 時蒸氣壓為 420 mmHg)。

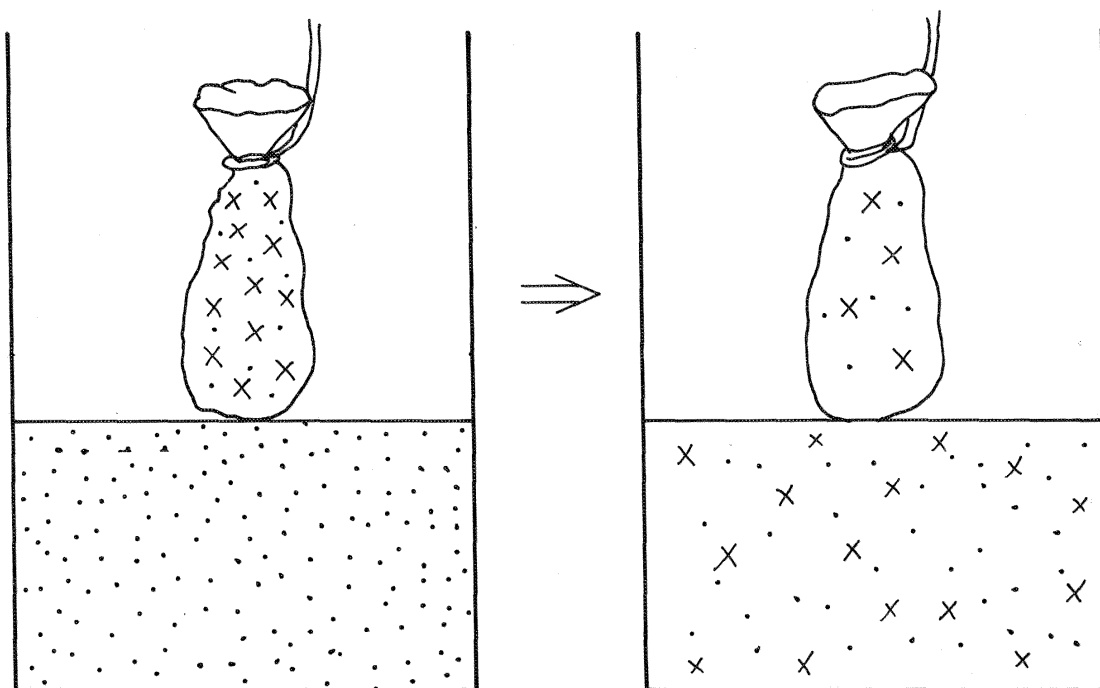
③丙酮、丙三醇、甲苯、苯、醋酸

(二)找出萃取液的量，並且決定透膜中萃取液與水的比例 (也就是萃取液的濃度) 註：若將 KMnO_4 過量的滴入，讓部分 KMnO_4 反應掉後，溶液呈淡淡的紫紅色。利用此現象，我們可以用比色法來找出正丙醇所滲透出來的量。用比色法調整溶液的高度至此二溶液的顏色深淺相同。故原來的濃度與高度成反比， $C_1 h_1 = C_2 h_2$ ，若欲求溶液的濃度，須選擇一已知濃度當標準液，即可求得未知溶液的濃度。配置五種不同比例的正丙醇溶液：

	C1	C2	C3	C4	C5
比例 (正丙醇 ml / 水 ml)	8 / 2	7 / 3	6 / 4	5 / 5	4 / 6

將 C1 ~ C5 裝入 5 個不同的蛋膜中，分別懸掛在 10ml 的水溶液中。3 小時，而後加入 H_2SO_4 4ml 及 0.1M 之 $KMnO_4$ 6ml，並標示試管 1 ~ 5 號，進行比色，算出萃取液與水的比例為多少時，滲透速率最小。

- (三) 1. 正丙醇 4ml 與水 2.67 混合，置入蛋膜中。
 2. 量取 15 M 濃氨水 8 毫升置於 100ml 的燒杯中，加水 5ml 稀釋。
 3. 稱取硫酸銅晶體 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 0.02 莫耳，以研鉢研成粉狀後倒入 2. 的燒杯中，攪拌至固體全部溶解。
 4. 裝置如圖：



× 正丙醇 · 水

註：注意事項

- ① 蛋膜底部必須與水接觸，蛋膜底部不能有破損。
- ② 萃取液 (正丙醇) 的濃度不可太高，否則可能破壞蛋膜的結構。

(四) 蛋膜應如何取出：

1. 採取人工原始方式，先用針扎成一小圓。

(1) 將蛋黃蛋清取出：

① 採取針筒注入空氣，將蛋黃、蛋清壓出。

② 用吸管將蛋中之物緩緩吸出，避免蛋膜損壞。

(2) 將蛋殼輕輕敲裂（註：不可敲破，因會傷及蛋膜）再用手緩緩剝下。（須技術高超之人，才可能完成。剝一個大約三分鐘）

2. 化學方法：將鹽酸稀釋，再將整個蛋殼浸入溶液中。約一分鐘後即可取出，用清水輕輕洗。此法成功率幾乎近100%，缺點是HCl可能破壞蛋膜的構造。故要將鹽酸稀釋，以免鹽酸被附著在蛋膜中。

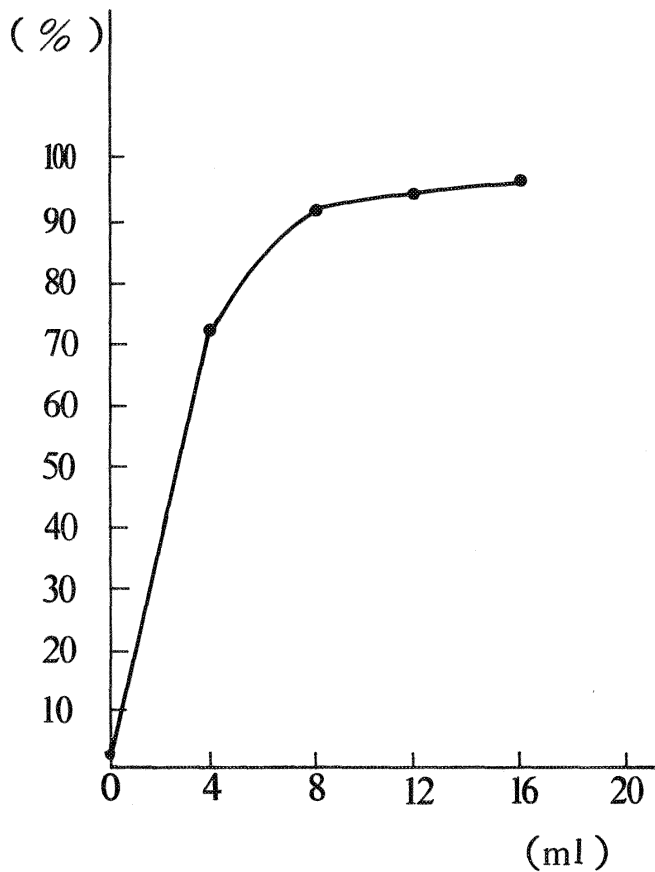
∵ 蛋膜分子間的附著力強。

3. 若製備中有破損，可用蠟燭之蠟油直接封補。破損較大時可重疊再用蠟油封補。若採取人工方法可只剝一半，因為只用到接觸液面的那一半。

五、實驗結果

(一)

加正丙醇 ml	0	4	8	12	16	20
CuSO ₄ ·5H ₂ O重 (g)	4.99	4.99	4.99	4.99	4.99	4.99
CuSO ₄ ·5H ₂ O(mole)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
NH ₄ OH(ml)	8	8	8	8	8	8
NH ₄ OH(mole)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
加熱至 A °C	67	67	67	67	67	67
冷卻至 B °C	23	23	23	23	23	23
晶體重 (g)	0.25	3.57	4.56	4.59	4.64	4.74
晶體 (mole)	0.001	0.0145	0.0186	0.0187	0.0188	0.0193
產率 (%)	0.507	72.67	92.8	93.43	94.05	96.49
晶體的比較		最好				最差



1. 要求晶型而不考慮產率，則加入 4ml 之結晶狀最佳。

2. 由圖形之斜率變化可看出，產率的增加量有愈來愈少的趨勢。

3. 產率之算法：由實驗值除以理論值乘上百分之百即可得產率。

若反應 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

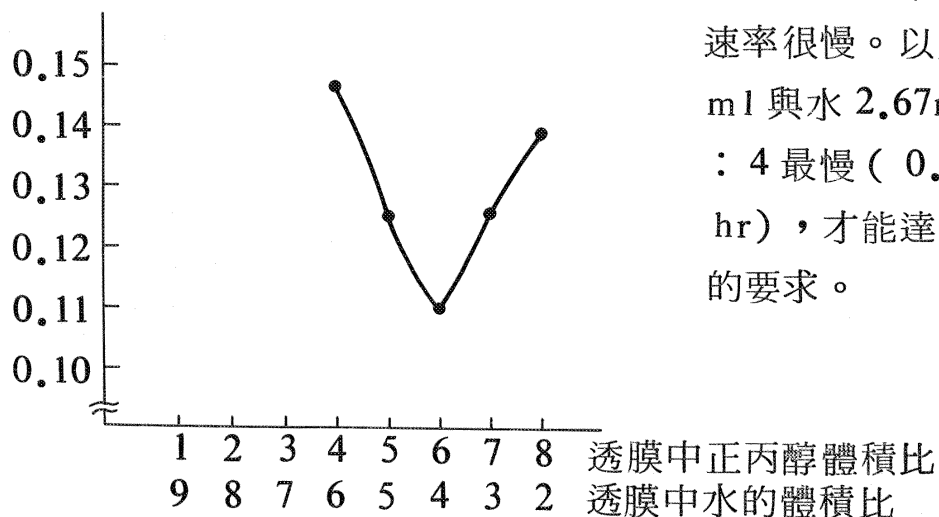
其百分產率 =

$$\frac{\frac{\text{C 的 mole}}{c}}{\frac{\text{A 的 mole}}{a}} \times 100\%$$

(二) 結果：

標準液 $[KMnO_4] = 0.03M$ (co) 高度設定 3.5cm (ho)					
試液	C1	C2	C3	C4	C5
比例 (正丙醇/水)	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6
溫度	16	16	16	16	16
與 Co 比色後之高度 h'	7.95	7	6.25	7	8.4
杯中剩餘之 $[KMnO_4]_M$	0.0132	0.015	0.0168	0.015	0.0125
杯中剩餘之 $KMnO_4$ mmole 數	0.264	0.3	0.336	0.3	0.25
被反應掉之 $KMnO_4$ mmole 數	0.336	0.3	0.264	0.3	0.35
滲透出之正丙醇 mmole 數	0.42	0.375	0.33	0.375	0.438
正丙醇滲透速率 (mmole/hr)	0.14	0.125	0.11	0.125	0.146





1. 利用透膜，萃取液滲出之速率很慢。以正丙醇 4 ml 與水 2.67ml 之比例 6 : 4 最慢 (0.11mmole/hr)，才能達到較佳晶型的要求。

(三) 正丙醇 + 半透膜分三次實驗：

	H ₂ O + 半透膜				
CuSO ₄ · 5H ₂ O (g)	4.99	4.99	4.99	4.99	4.99
CuSO ₄ · 5H ₂ O (mole)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
NH ₄ OH (mole)	8	8	8	8	8
NH ₄ OH (mole)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
加熱至 A °C	67	67	67	67	67
冷卻至 B °C	23	23	23	23	23
晶體重	0	2.91	2.84	2.81	2.85
晶體 (mole)	0	0.0117	0.0114	0.0113	0.0115
產率 (%)	0	58.50	57.00	56.5	57.33

六、討論

(一) 錯鹽結晶之產率與介電常數呈一定之比例關係，即加入介電常數愈大的萃取液，產率愈低，反之，若加入介電常數小的萃取液，則產率愈高，此為只考慮產率的情況下而言，但若只考慮晶型而不考慮產率時，則以醇類表現最為優良，而醇類中又以正丙醇的晶型最佳，所以當你想做一顆大型而漂亮的結晶時，正丙醇為不錯的選擇。

(二) 在定量測試時，若只要求產率的情況下，以加入 20 ml 萃取液為最高

點，此後不再增加，此乃因錯鹽亦可能會溶解於萃取液之緣故，但若只要求晶型而不考慮產率時，則以加入 4ml 的晶型表現最佳，而隨著萃取液量的增加而變差。

(三)關於萃取液加入的速度方面，結晶的成長當使系統儘量保持不動，方能得到較佳的晶型，若萃取液加入之速度過快，則晶體瞬間析出，晶體將極為分散而不易看出晶型為何，所以，當需要做一顆結晶以觀察其晶型，採用的是使用加入萃取液使晶體析出而不是用過飽和冷卻的方法時，將萃取液裝入半透膜中來使結晶析出的這種方法，可以列入考慮，結果將比使用人工滴入的方法更能得到大型、漂亮的結晶。

七、結論

(一)由於以人工滴入萃取液的結晶效果差，由半透膜實驗得知當萃取液滴入慢時，其結晶速率也愈來愈慢，而呈晶型，而若要使結晶速率慢，則加裝半透膜為必然之趨勢，此點可作為高中化學(三)改進之參考。

(二)正丙醇與水比例為 6 : 4，若使水比例增高可能使正丙醇參與反應也加快，但是水可能造成濃度誤差，因此此裝置旨在定性不在定量。

(三)在選擇半透膜時，因細胞膜上有各種特殊構造，對不同粒子有選擇性，應選擇萃取液能夠滲透且滲透速率越慢越好，因滲透速率愈慢結晶越好。我們可以考慮半透膜之孔徑越小越好，若用孔徑較大者（如：玻璃紙，則結晶不漂亮）。若用孔隙較小（如：雞蛋、鴨蛋），則結晶十分漂亮，鴨蛋比雞蛋更好（因鴨蛋的孔徑比雞蛋小）。

八、參考資料

(一)高級中學化學教師手冊(三) P112 ~ P116。

(二)化學實驗手冊，實驗九⇒比色法。

(三)Handbook of Analytical Chemistry (P1 ~ 47)

McGRAW-HILL BOOK COMPANY.

(四) Fundamentals of Analytical Chemistry (P.328)

Skoog West Second Edition.

評 語

(一) 改變溶媒介質常數以控制結晶條件，進而建議高中化學實驗改進時之參考。

(二) 以蛋膜為滲透膜為一相當簡便的方法，惟不大為人所知，應寫明取得蛋膜的方法，且提供實物展覽。

(三) 所得晶體，應展實物，供作比較。

(四) 除了 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以外，宜多作兩三種晶體，以檢討本方法之可行性或適用條件。