

作品名稱：Crystal---鹼金屬、鹼土金屬鹽類晶體的培養

國中組 化學科 第一名

縣市：高雄市

作者：陳睿哲

校名：高雄市五福國民中學

指導老師：許峰銘、李正媚

關鍵詞：晶體、單晶、鹼金屬鹽類、鹼土金屬鹽類



# Crystal

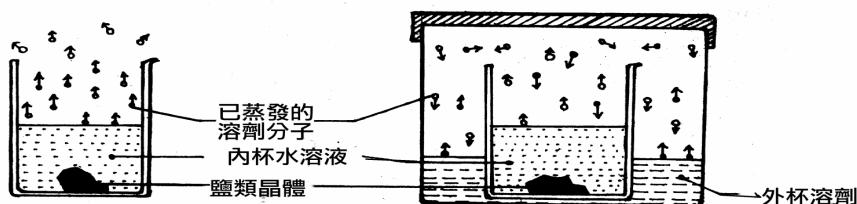
## —鹼金屬、鹼土金屬鹽類晶體的培養—

### 一、研究動機：

在實際上的化學研究中，為了實用（材料，醫藥）目的，合成新化合物，並確定其原子排列結構，判斷其性質，一直是許多實驗室的研究方向之一，然而在合成化合物後，往往會藉助由X光照射晶體所得的繞射圖與數據，解出化合物的幾何結構（如鍵長、鍵角等）。近年來，由於電腦科技的進步，解晶體結構，已不像以往那麼需要繁瑣的計算。但化學家們是如何將合成的新化合物養成良好晶體，以提供結構解析？因此本研究嘗試以幾種常見鹼金屬、鹼土金屬鹽類來養晶，試圖在不同方法與條件的控制下，養出具有簡單幾何外型的晶體，歸納在水溶液中結晶的各階段變化狀況，並分析各結晶法的優劣，以提供相關研究人士參考。

### 二、研究目的：

- (一) 探討幾種常見鹽類溶解於溶劑中的溶解度與吸、放熱性質，並查閱資料找出各鹽類密度，晶型，熔、沸點，互相對照，以作為養晶前必要之參考資料。
- (二) 使用單溶劑蒸發結晶裝置，在定溫下放置各鹽類的飽和水溶液（如圖一），使其溶劑自由蒸發，析出結晶，測量整個裝置每日的重量增減，並拍攝每天晶體的成長情形。
- (三) 使用雙溶劑蒸發結晶裝置（如圖二），定溫下內杯放置各鹽類的飽和水溶液，並選擇適合的外杯溶劑，進行晶體培養，測量晶體每日的重量變化，並拍攝其成長情形。
- (四) 以雙溶劑與單溶劑蒸發結晶裝置，在不同的變因（溫度，溶劑，蒸發通路大小）下，培養食鹽晶體，探討這些變因對晶體成長的影響。
- (五) 應用以上發展出的方法，找出各鹽類能長出簡單幾何外型時的結晶條件，配合查閱所得的晶系資料，歸納出這些晶體的幾何外型與晶系的關係。



單溶劑蒸發結晶法

圖一

雙溶劑蒸發結晶法

圖二

### 三、研究設備、藥品、器材：

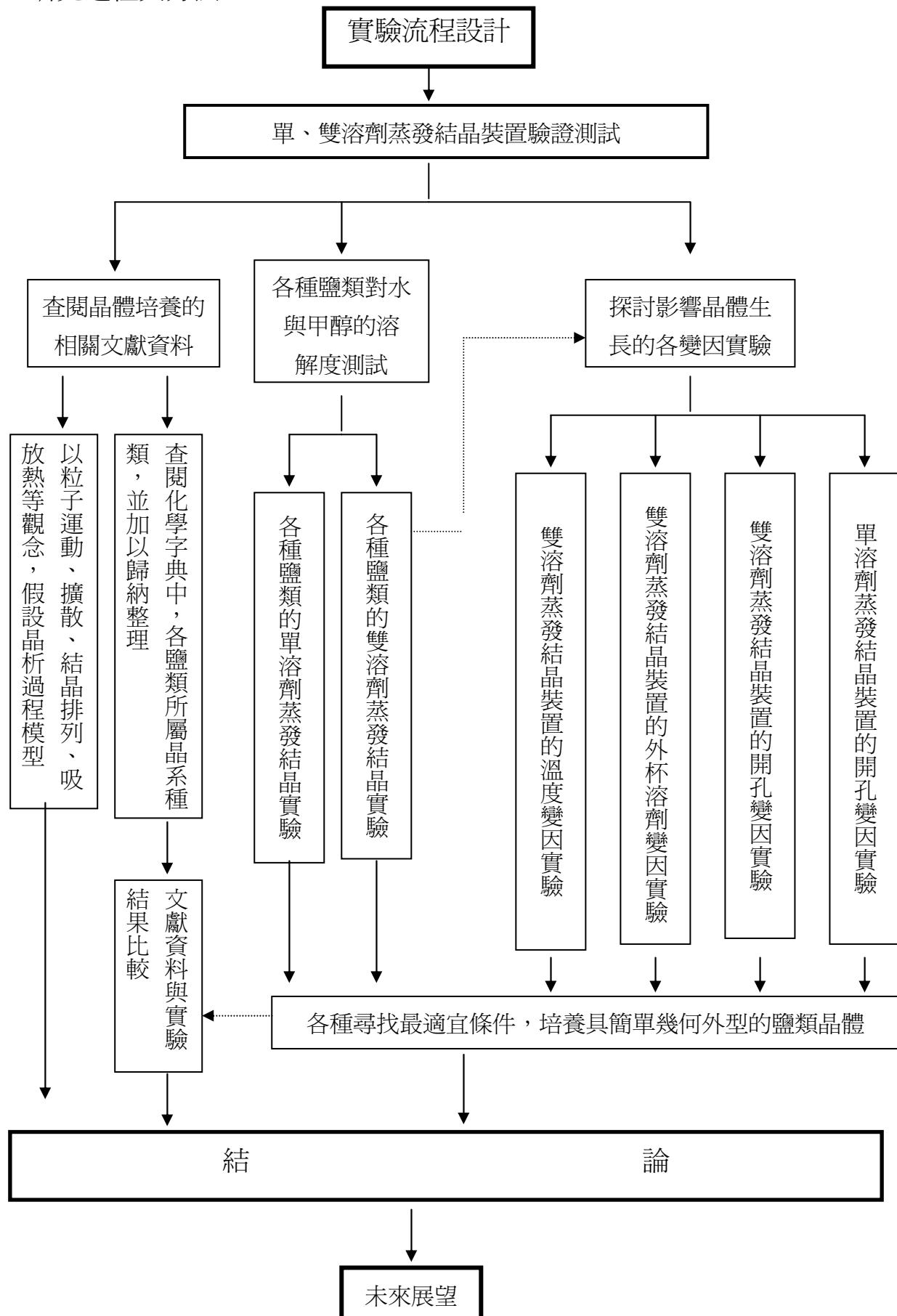
#### (一) 儀器設備：

三樑天平、電子天平、磁石加熱攪拌器、冰箱、水浴恆溫槽、顯微鏡頭相機、燒杯、量筒、密封罐、玻璃棒、滴管、鑷子、培養皿、溫度計、封口膜、膠帶。

#### (二) 藥品：

醇類溶液、鹼金屬、鹼土金屬硝酸鹽類、鹵化物鹽類、碳酸鹽類。

#### 四、研究過程與方法：



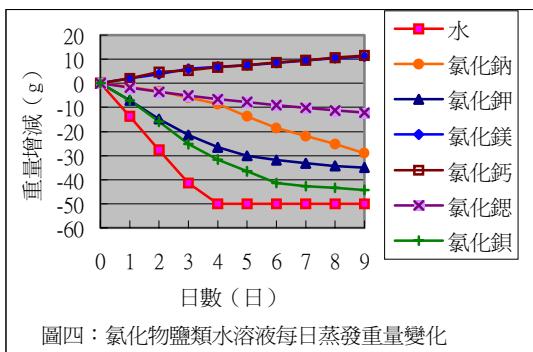
## 五、研究結果

(一) 測量各鹽類在水與甲醇中的溶解度，以測出的溶解度判斷哪幾種鹽類對水的溶解度高，對甲醇的溶解度低，選擇其來進行雙溶劑（水與甲醇為溶劑）蒸發結晶實驗。實驗結果如表二。

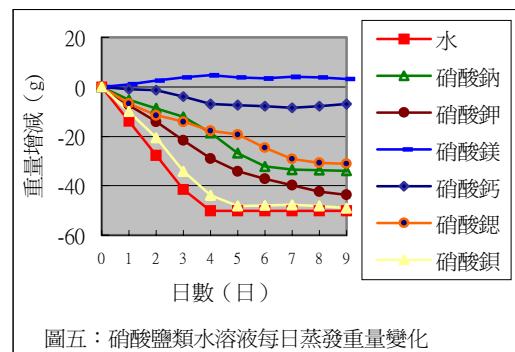
表二：鹼金屬、鹼土金屬鹽類在水與甲醇中的溶解狀況

溫度 27.2°C		氯化鈉	氯化鉀	氯化鎂	氯化鈣	氯化鋰	氯化鋇
溶解 1 克的鹽類所 需水體積(ml)	下限	2.60	2.40	0.60	0.60	0.80	2.00
	上限	2.80	2.60	0.70	0.80	1.00	2.20
溶解 1 克的鹽類所 需甲醇體積(ml)	下限	>100	>100	3.50	3.50	5.50	>100
	上限			4.00	4.00	6.00	
		硝酸鈉	硝酸鉀	硝酸鎂	硝酸鈣	硝酸鋰	硝酸鋇
溶解 1 克的鹽類所 需水體積(ml)	下限	1.00	1.30	0.40	0.20	1.40	10.00
	上限	1.10	1.40	0.44	0.30	1.44	11.00
溶解 1 克的鹽類所 需甲醇體積(ml)	下限	>100	>100	3.50	2.00	>100	>100
	上限			4.00	2.50		
		氯化鈉	溴化鈉	碘化鈉	氯化鉀	溴化鉀	碘化鉀
溶解 1 克的鹽類所 需水體積(ml)	下限	2.60	0.80	0.50	2.40	1.30	0.60
	上限	2.80	0.90	0.60	2.60	1.36	0.70
溶解 1 克的鹽類所 需甲醇體積(ml)	下限	>100	>100	8.50	1.50	>100	10.00
	上限			9.00	1.60		
		碳酸鈉			碳酸鉀		
溶解 1 克的鹽類所 需水體積(ml)	下限	2.40			0.80		
	上限	2.50			0.90		
溶解 1 克的鹽類所 需甲醇體積(ml)	下限	>100			>100		
	上限						

(二) 單溶劑蒸發結晶法：在定溫下放置各鹽類的飽和水溶液，使其溶劑自由蒸發，使結晶析出，測量每日的重量增減，同時並拍攝晶體的成長情形。

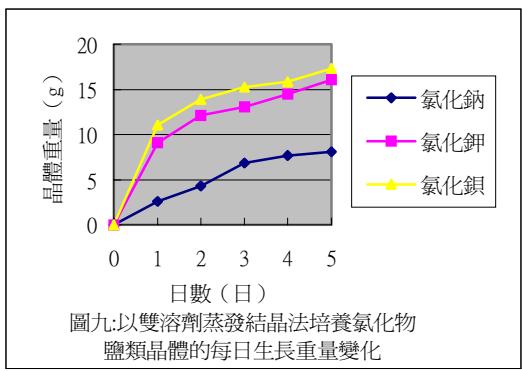


圖四：氯化物鹽類水溶液每日蒸發重量變化

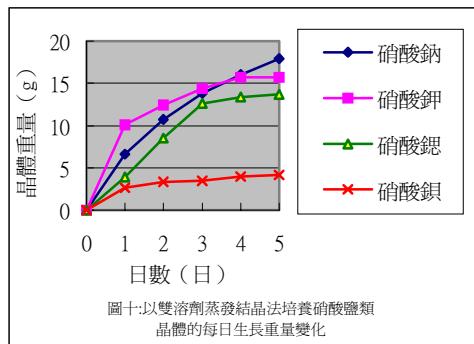


圖五：硝酸鹽類水溶液每日蒸發重量變化

(三) 雙溶劑蒸發結晶法：在定溫下以雙溶劑（甲醇與水）蒸發結晶裝置，培養各鹽類的晶較不易受空氣中溼度，氧氣，二氧化碳影響，在晶體的成長方面，是否會與在空氣中



圖九：以雙溶劑蒸發結晶法培養氯化物  
鹽類晶體的每日生長重量變化

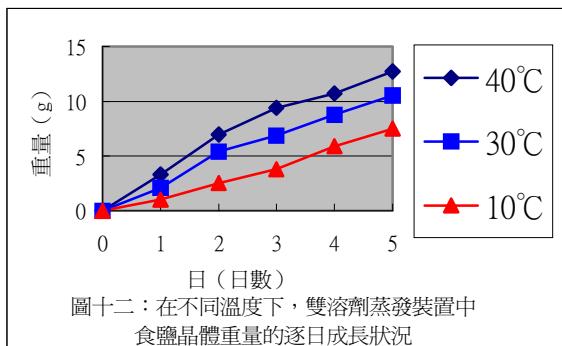


圖十：以雙溶劑蒸發結晶法培養硝酸鹽類  
晶體的每日生長重量變化

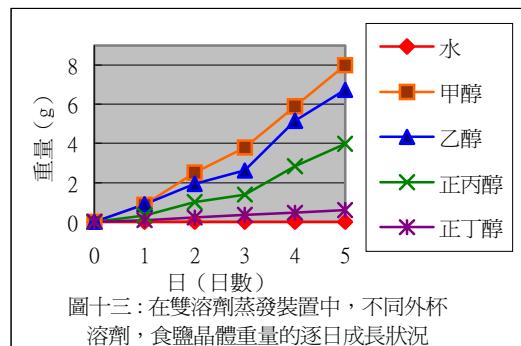
(四) 以雙溶劑(甲醇與水)蒸發結晶裝置，培養食鹽晶體，探討結晶過程的溫度，使用的外杯溶劑種類，內、外杯液體間的開孔大小(溶劑擴散的通路大小)等變因，對食鹽晶體生長的影響；並從每日的紀錄中觀察並拍攝食鹽晶體成長的變化

<實驗一>結晶過程的溫度：

<實驗二>外杯溶劑：

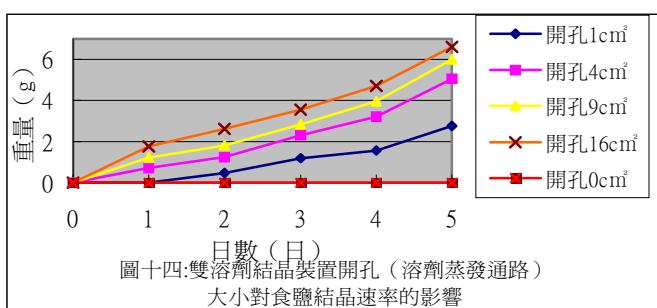


圖十二：在不同溫度下，雙溶劑蒸發裝置中  
食鹽晶體重量的逐日成長狀況



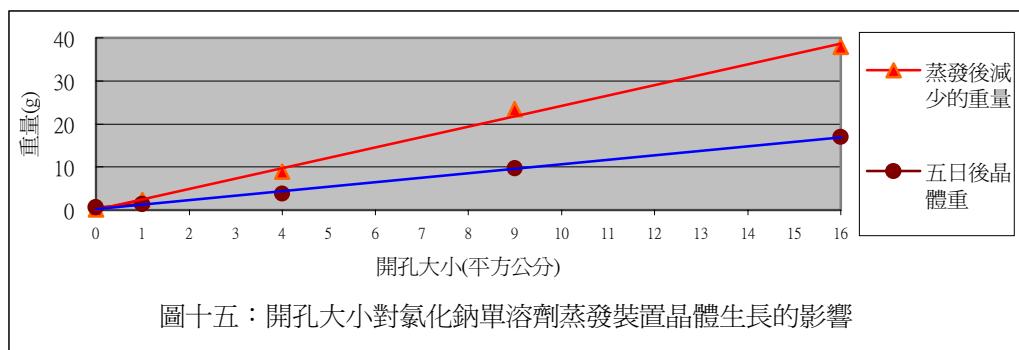
圖十三：在雙溶劑蒸發裝置中，不同外杯  
溶劑，食鹽晶體重量的逐日成長狀況

<實驗三>改變內杯開孔大小：



圖十四：雙溶劑結晶裝置開孔 (溶劑蒸發通路)  
大小對食鹽結晶速率的影響

(五) 單溶劑蒸發開孔變因：利用單溶劑蒸發結晶裝置，在蒸發通路大小不同條件下，培養食鹽晶體，探討其對晶體成長的影響，比較水的蒸發量與食鹽晶體成長重量的關係。



圖十五：開孔大小對氯化鈉單溶劑蒸發裝置晶體生長的影響

(六) 用以上發展出的方法，找出各鹽類能長出簡單幾何外型時的結晶條件：在試過各種結晶條件變因後，無論是單溶劑蒸發結晶或雙溶劑蒸發結晶裝置，在晶體成長速度要盡量小的要求下，溫度與溶劑的控制，都無法減少結晶核數量，使晶體雖然整齊，但都是小而多，要有大而整齊的晶體，只有在蒸發通路小時才出現。將這個結果運用在其他鹽類，試試培養其他鹽類的簡單幾何外型晶體，並記錄所得的結晶條件。

#### \*\*結果分析\*\*

1. 實驗結果發現，以最小成長速度條件（低溫、小開孔、高沸點溶劑）做晶體培養時，並不一定能很快長出晶體，在等待超過二週後，如無晶體產生，則改以較快成長速度的條件（加大開孔、提高溫度），重新培養，這種結果顯示：結晶核的生成，和一般化學反應相同，有能量的障壘（活化能）存在。
2. 經顯微鏡頭相機拍照與電腦掃描放大後，溴化鈉，碳酸鉀，氯化鋇，硝酸鋨，硝酸鋇，外觀都是六邊形，但硝酸鋨和硝酸鋇六邊形的側面卻和其他不同。

## 六、討論：

(一) 將實驗測得，溶解 5 克的鹽類所需的水體積上下限取中間值，與所能查到的溶解度資料相對照(如表十)，幾個溫度接近的溶解度數值，實驗和查資料所得的結果都相當接近。

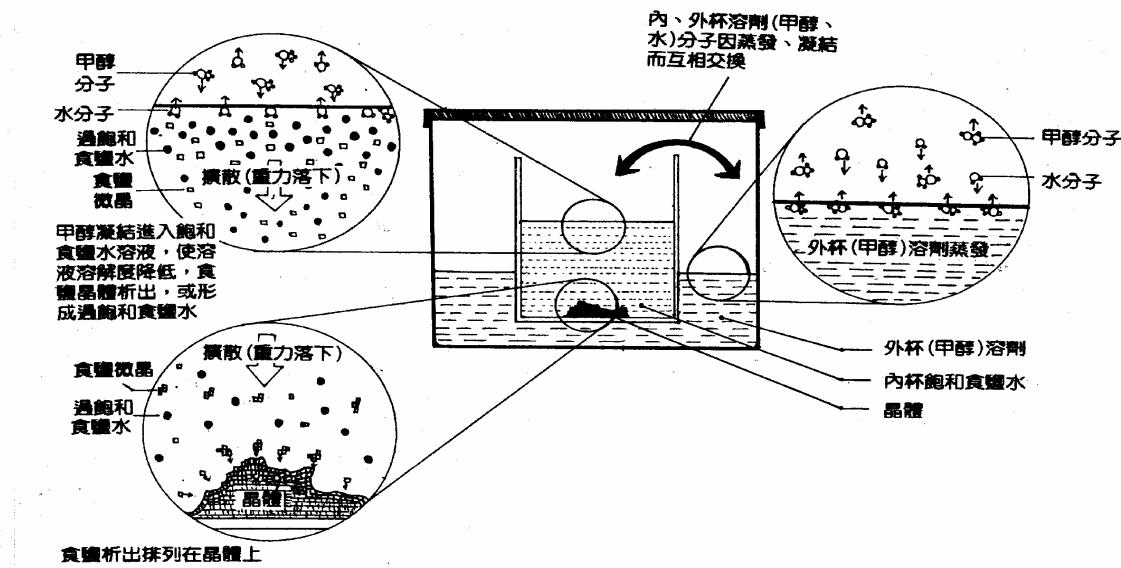
表十：實驗和查資料所得的溶解度資料對照表

藥品	查閱資料所得之溶解度 (每100g的水)	溫度：攝氏27.5度	
		實驗測得溶解5克的 鹽類所需的水體積 (中間值) (ml)	換算實驗數值，每 100克的水可溶解 的鹽類重量 (g)
硝酸鈉	87.5 (25), 112(50) (註)	5.25	95.24
硝酸鉀	13.3 (0), 247(100)	6.75	74.07
硝酸鋨	70.9 (18), 100(100)	7.1	70.42
硝酸鋇	8.7(20),34.2(100)	55	9.09
氯化鈉	35.7 (0); 39.12(100)	13.5	37.04
氯化鉀	23.8 (20); 56.7(100)	12.5	40.00
氯化鋇	37.5(26),59(100)	10.5	47.62
溴化鉀	53.48(0), 156(100)	6.65	75.19
碘化鈉	184(25),302(100)	2.75	192.31
碳酸鈉	7.1 (0); 45.5(100)	12.25	15.00
碳酸鉀	112 (20); 156(100)	4.25	117.65

註：括號內為對應於該溶解度的攝氏溫度值

- (二) 單溶劑蒸發裝置是利用使溶劑在空氣中自由蒸發，使濃度上升，過飽和度變大，在轉變成飽和狀態時，形成結晶的實驗裝置，但在這個實驗中，有幾種鹽類經十數天，晶體仍無法形成，應該是受到空氣中其他因素的干擾，而無法形成結晶。
- (三) 溶劑蒸發結晶裝置，選擇甲醇為外杯溶劑，進行各種鹽類的晶體培養，利用甲醇蒸發凝結到鹽類水溶液後，使混合溶劑的溶解度降低，過飽和度升高，在轉變成飽和狀態

時，形成結晶。



圖十七：雙溶劑蒸發結晶裝置原理

#### (四) 影響雙溶劑蒸發晶析法中，食鹽晶體生長快慢變因探討

1. 結晶過程的溫度：溫度升高，溶劑蒸發成氣體速度及氣體擴散交換加快，食鹽晶體析出越快。因為食鹽晶體析出是放熱反應，溫度升高反而不利於晶體的成長，但溶劑蒸發及氣體擴散交換加快，使晶體加速析出的影響遠大於高溫抑制放熱反應的影響，而讓晶體析出的速度，還是隨溫度升高而增加，同時食鹽晶體也藉由析出晶型為不規則的螺旋狀、階梯狀、針狀來增加表面積，以加速放熱。

2. 外杯使用各種醇類溶劑的實驗探討：經查閱資料得知：醇類沸點越低越容易蒸發，由外杯蒸發、凝結至內杯速率越快，食鹽晶體析出越快。

#### (五) 比較單溶劑蒸發與雙溶劑蒸發結晶法所長出的各鹽類晶體，就晶體外型，透明度與外型是否規則方面加以討論。

1. 將所觀察到的兩種結晶方法結果整理如表十二。

2. 就以上幾種晶體的外型與資料查出的晶型資料(附錄一)的初步歸納分析如下：

- (1) 外型成正立方體或長出長方柱的晶體，屬於立方晶系。
- (2) 外型出現針狀或長出長方柱的晶體，屬於斜方晶系。
- (3) 外型出現六角片狀的晶體，屬於單斜晶系。
- (4) 外型成平行四邊立方體的晶體，屬於三方晶系。

對這些鹽類而言，可以根據養出的晶體外型，判斷所屬的晶系種類。

3. 鹽類結晶的外型與晶系種類不能只以陰、陽離子的大小比例來判斷，以溴化鈉為例，鈉離子與溴離子的半徑比為 0.497，以晶格計算而言應屬於立方晶系，但因有 2 個結晶水的緣故，使晶型變成單斜晶系。

(六)在培養規則晶體的過程中，採用小開孔的裝置，往往發現晶體核的出現，都比之前的實驗慢了好幾天（甚至數周），直到增加開孔大小，增快溶劑蒸發，加速升高過飽和度，晶體核才生成。在查閱資料後，歸納理由如下（見圖十九）：

1. 晶體的生長可分為晶體的晶核的生成與晶面上的堆疊成長，在晶核的生成方面，晶核必須要越過能量障壁才會安定的長出，而此能量障壁大小與過飽和度有關，過飽和度低，能障大，晶核不易生成。
2. 在結晶裝置實驗剛開始時，過飽和度開始增加，開孔愈小，過飽和度增加愈慢，能障高，晶核不易生成，造成晶體延緩析出的現象。
3. 提高裝置溫度，可使具有高動能的粒子數增加，越過因過飽和度低形成的高能障，使結晶核析出，但如果高能粒子太多，使大量結晶核同時產生，所得的晶體，就會顆粒多而小，無法有較大而規則的晶體。
4. 對晶體成長而言，結晶裝置不管是使用密閉的雙溶劑法或單溶劑法，如要如何配合鹽類特性，選擇適當的溶劑，降低結晶溫度，減少蒸氣交換通路（開孔），避免太多凝結核（晶種）的產生，同時又能在不耗費過多時間下完成實驗，這是本研究將來需要努力的目標。

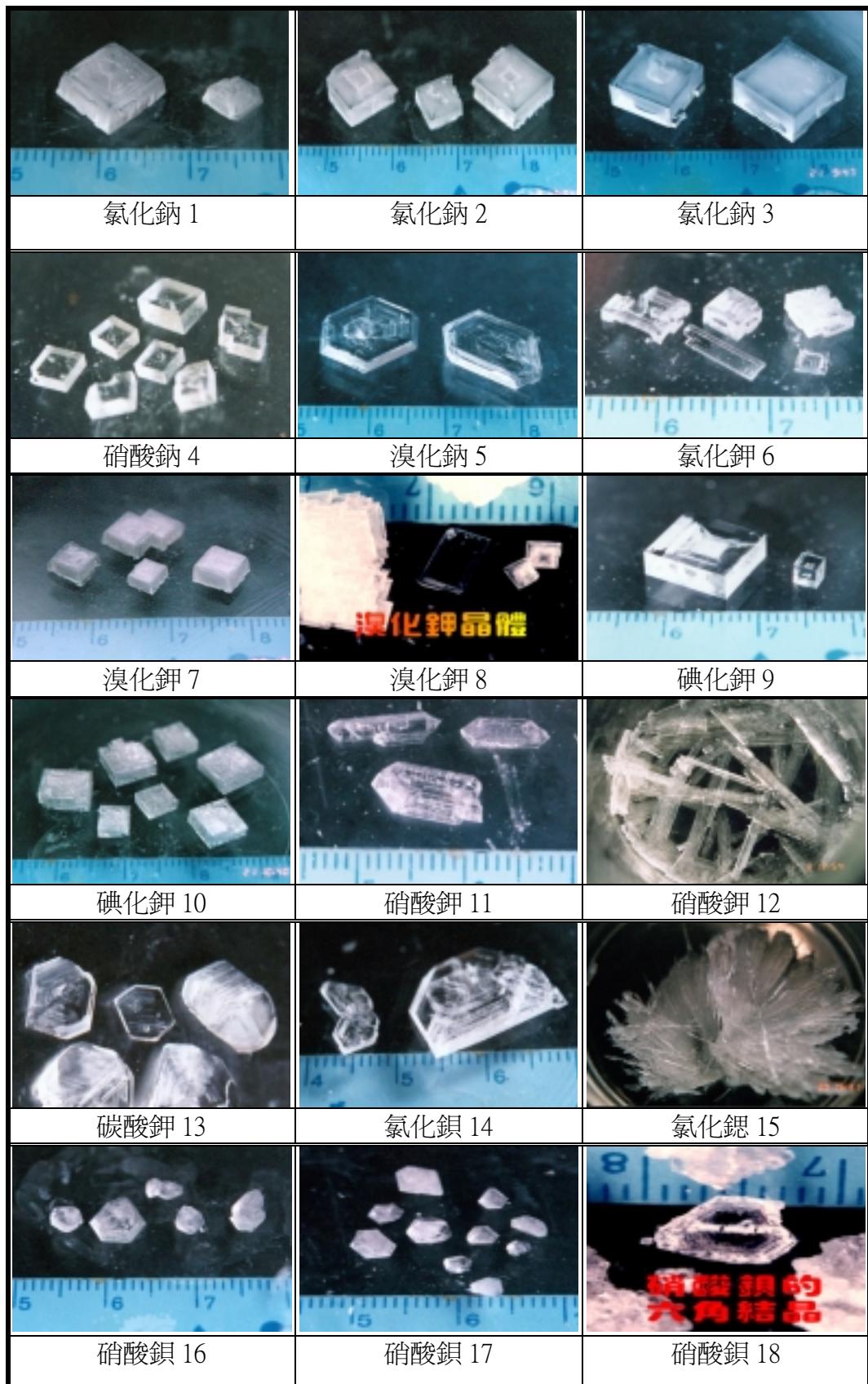
## 七、結論

- (一) 結晶法的選擇：選擇使用單杯蒸發結晶法或雙溶劑蒸發結晶來長出良好晶體，最主要的考量在於待結晶的樣本在空氣中是否會和氧氣，二氧化碳，水氣等空氣中的成份反應，而使樣本被破壞，雙溶劑法可利用設計上的密閉環境，減少實驗過程中無法預計的變因干擾。
- (二) 單溶劑蒸發結晶法：對一些不會與空氣中成份反應的物質而言，減少單杯蒸發結晶法裝置中溶劑（水）的蒸發通路（加封口膜控制開孔），減低溫度，降低過飽和度增加的速度，減少凝結核的大量出現，都可以長出外觀更為整齊的晶體。
- (三) 雙溶劑蒸發結晶法：密閉環境長晶，較容易控制變因，但在溶劑的選擇上，為避免嘗試錯誤，必須事前加以測試化合物是否與溶劑反應與溶解度，再以溫度上，蒸發通路上的控制，避免太快的過飽和度增加，使凝結核的大量出現，來改變結晶速率，以養成較良好的晶體。
- (四) 過飽和度上升太快的養晶，可以加入原有的凝結核（晶種），藉由在晶面上的堆疊，降低過飽和度，避免晶體顆粒突然又大量的出現。
- (五) 在鹽類的養晶上，同一溶質所析出的晶體，其邊長與面積的大小可能不同，然而各相對的夾角均相同；即析出之晶體均成幾何相似，在培養出的簡單外型晶體和晶系種類，有一定的對照關係，但必須考慮結晶水的有無對晶體結構排列的影響，而結晶水的多少，往往取決於結晶時的溫度條件，溫度愈高結晶水愈少，有不同數量的結晶水，晶型也會不同。

## 八、參考資料

- (一) 中華民國中小學科學展覽第 21~30 屆優勝作品專輯國中組化學科合訂本，臺灣  
國立科學教育館
- (二) 臺北市中小學科學展覽第 27 屆優勝作品專輯，臺北市政府教育局
- (三) 高雄市中小學科學展覽第 40 屆優勝作品專輯，高雄市政府教育局
- (四) 中本資原（著）張本義（譯），最新晶析理論操作，復漢出版社，1999

結晶外形		正立方體	長方柱	針狀	六角片狀	平行四邊形面	錐狀	微粒	顏色	高透明度晶體有無	文獻資料	
											晶系	結晶水數
氯化鈉	單溶劑蒸發	★	—	—	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
	雙溶劑蒸發	★	★	★	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
氯化鉀	單溶劑蒸發	★	—	—	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
	雙溶劑蒸發	★	★	★	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
氯化鋨	單溶劑蒸發	—	★	★	—	—	—	★	半透明	無	斜方晶系	6
氯化鋇	單溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	—	半透明	有	單斜晶系	2
	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	有	單斜晶系	2
溴化鉀	單溶劑蒸發	★	★	—	—	—	—	—	半透明	有	立方晶系	0
	雙溶劑蒸發	★	★	—	—	—	—	—	半透明	有	立方晶系	0
溴化鈉	單溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	有	單斜晶系	2
碘化鈉	單溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	—	無晶體	無晶體	無晶體	無晶體
	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	無	單斜晶系(<65°C)	2
碘化鉀	單溶劑蒸發	★	—	—	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系(>65°C)	0
	雙溶劑蒸發	—	★	—	—	★	—	—	半透明	無	立方晶系	0
硝酸鈉	單溶劑蒸發	—	★	★	—	★	—	★	半透明	有	三方晶系	0
硝酸鉀	雙溶劑蒸發	—	★	—	—	★	—	—	半透明	有	三方晶系	0
	單溶劑蒸發	—	★	★	—	★	—	—	半透明	無	斜方晶系	0
硝酸鋅	雙溶劑蒸發	—	★	★	—	—	—	—	半透明	無	斜方晶系	0
	單溶劑蒸發	—	—	—	★	—	★	★	半透明	無	單斜晶系(<32°C)	4
硝酸鋸	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	★	★	半透明	無	立方晶系(>32°C)	0
	單溶劑蒸發	—	—	—	★	—	★	★	半透明	無	單斜晶系(<32°C)	4
硝酸鋇	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	★	★	半透明	無	立方晶系(>32°C)	0
	單溶劑蒸發	—	—	—	★	—	★	★	半透明	有	立方晶系	0
碳酸鈉	雙溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
	單溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	★	半透明	無	立方晶系	0
碳酸鉀	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	無	單斜晶系(<32°C)	10
	單溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	★	半透明	無	斜方晶系(35-32°C)	7
碳酸鋅	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	無	斜方晶系(>35°C)	1
	單溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	★	半透明	無	單斜晶系(<32°C)	10
碳酸鋇	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	★	半透明	無	斜方晶系(35-32°C)	7
	單溶劑蒸發	—	—	—	—	—	—	—	半透明	有	斜方晶系(>35°C)	1
碳酸鋅	雙溶劑蒸發	—	—	—	★	—	—	—	半透明	有	單斜晶系	1.5



相片五:培養出各種具簡單幾何外型的晶體

評語：

- 1.作品的結構完整。問題的探討層面廣泛，例如溶劑的選擇從單溶劑到雙溶劑，其它的變因尚包括了溫度、蒸發通路、不同的陽離子、陰離子互相交叉比較。資料的搜集也非常的廣泛，從過去科展作品、書籍、期刊到網路都涵蓋進來，且能針對文獻上的資料加以分析比較，以發現文獻資料的優缺點再加以接受或改進。
- 2.作品的歸納能力強，在各項的實驗結果與數據中歸納出晶體成長流程。因此一件作品的研究過程須能從各個角度思考，設計實驗步驟，還必須能把眾多的數據結果統一起來。本件作品在這一項技能上表現良好。
- 3.本件作品在能量層面的探討不足，或許超出學生能力太多，希望能夠再加以補足。

## 作者簡介

我是一個即將升高中的高雄學生，很榮幸參加這次的科展，而且經由這次的科展，我個人也得到了許多的寶貴的經驗，希望以後有機會能繼續參加，並且吸收更多的知識與經驗。另外，我也要感謝老師們的幫忙與指導，以及同學們的協助，使我有今天這樣的成績。