

氯及漂白粉的製備

—兼談相關藥品的性質及廢棄物的初步處理—

魏蘊聰

國立臺灣師範大學化學系

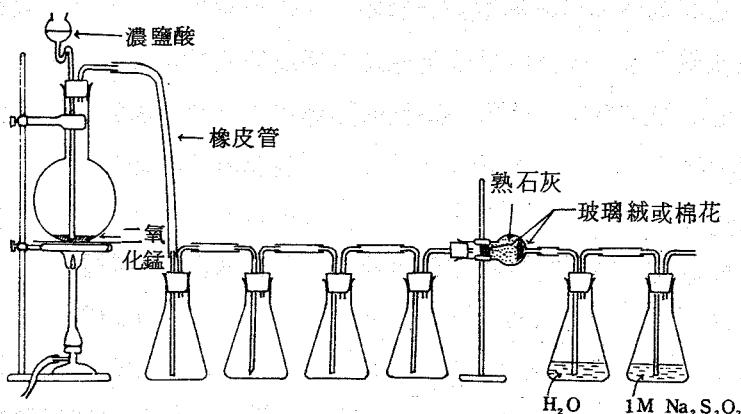
高級中學化學實驗手冊第三冊，實驗二為氯及漂白粉，其內容包括：(1)氯、漂白粉、氯水的製備；(2)氯的性質；及(3)漂白粉的性質三部分。在〔註一〕及〔註二〕中特別說明。『本實驗應在空氣流通良好的實驗室進行，否則改為教師示範實驗』。就我們所知，有部分學校改為示範實驗，也有部分學校為了避免麻煩和危險，將此實驗取消不做。另有少部分通風設備較好的學校，由學生親自操作全部實驗過程。但污染仍嚴重。

我們曾將這個實驗做了一些改進，希望能減少氯氣的外洩，使大部分高中同學都能親自操作，茲簡要介紹如下，供大家參考試用，並請多多指教。

一、實驗手冊方法概述：

1. 藥品：二氧化錳 10 克，濃鹽酸 20 毫升或更多。

2. 裝置：如圖一。



圖一 氯、漂白粉、氯水的製備裝置

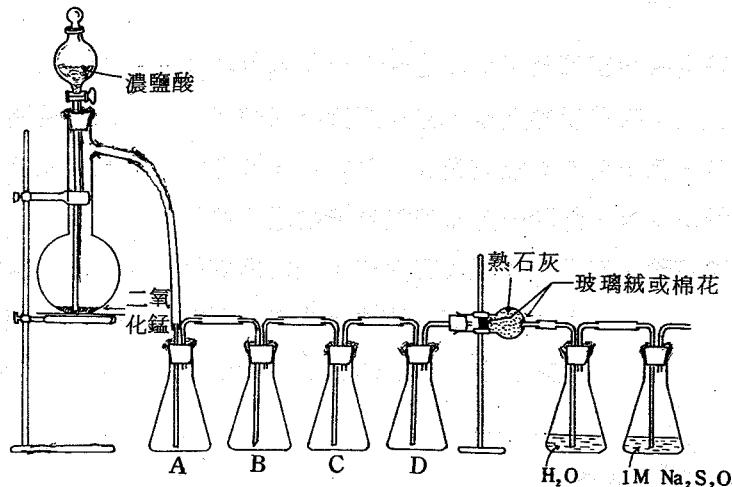
3. 實驗操作：見實驗手冊。

4. 常見之缺點：

- (1) 反應速率較難控制，氯氣產生過速則外洩嚴重。
- (2) 等反應停止，卸下裝置再作氯的性質檢驗，費時較久，且卸下時仍有氯氣外洩。實驗室氯氣污染嚴重。
- (3) 藥品用量多，廢棄物也會造成相當的污染。

二、第一次改進：

1. 藥品：過錳酸鉀 $3 \sim 3.5$ 克，濃鹽酸 $10 \sim 15$ 毫升。
2. 裝置：如圖二。將圓底燒瓶 (250mL) 改為蒸餾瓶 (150mL)，蔚頭漏斗改為分液漏斗。



圖二 氯、漂白粉、氯水的製備裝置改進之一

3. 其他改進事項：

- (1) 將濃鹽酸由分液漏斗緩緩滴下，以滴加速率來控制反應速率，不需加熱，使反應一直都在緩和的情況之下進行，氯氣不致外洩。
- (2) 為了避免瓶塞與玻璃瓶或玻璃管間有些許縫隙，在每一瓶塞上方繞一條濡有硫代硫酸鈉溶液的布條，萬一有少許氯氣外洩，可藉以吸收。
- (3) 氯氣性質檢驗方法，做如下之變更：
 - (a) 氯氣收集瓶之編號如圖二，因有色布條褪色需要時間，可將布條在製氯之前預先放置於C瓶中。
 - (b) 石蕊試紙和KI - 漂粉試紙也可以預先放入D瓶中。
 - (c) 整套裝置在實驗做完之前都不必卸下。A瓶 (A ~ B兩瓶氯氣純度高) 用以

試驗紅磷燃燒，卸下A瓶時，取同樣大小的空錐形瓶更換。B瓶用以試驗錫粉之燃燒，取下來時同樣以空瓶更換。

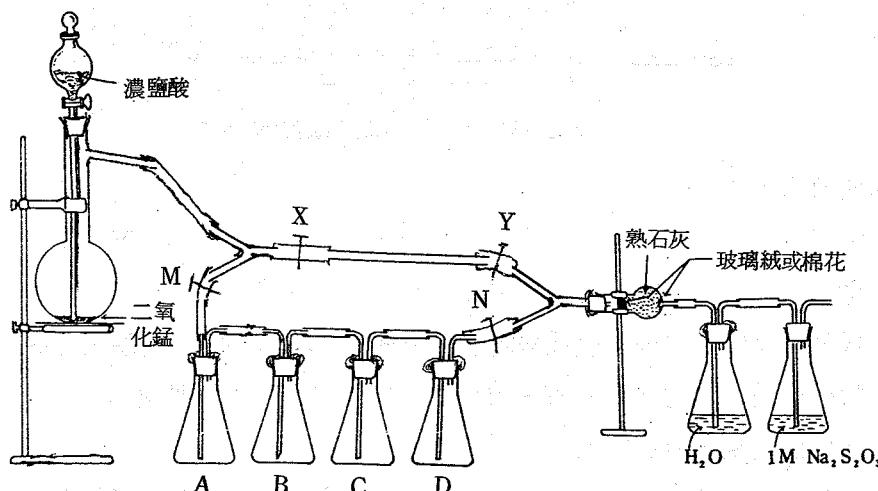
4. 試用結果：

曾在台北市一所高中由教師示範，結果尚有兩點不甚滿意。其一是石蕊試紙和KI-澱粉試紙，在製氯氣之前置入，開始時可以看到顏色變化，但是到最後取出時，兩種試紙常會變成無色。另一點是漂白粉的含氯量太低，對有色布條之作用太慢或效果不佳。

在另一所高中由學生實作，除上述缺點外，實驗室氯氣味道仍嫌濃。

三、第二次改進：

在氯氣發生瓶和氯氣收集瓶A之間，以及氯氣收集瓶D與熟石灰管之間，各加一個Y形管，如圖三。裝置妥當之後，先以螺旋夾關閉X與Y兩處，再開始滴加濃鹽酸。氯氣開始生成時，仍由正常途徑充滿A、B、C、D各瓶，等四瓶都收集滿之後，打開X、Y通路，關閉M及N。此時一方面使氯氣繼續通入熟石灰，生成漂白粉，一方面依序取下A瓶做燃磷實驗，不過在取下A瓶之前，先以螺旋夾關閉A、B兩瓶間的通路，孤立A瓶。取B、C、D瓶時，也採同樣方法，先孤立該瓶，再取下做實驗。有色布條仍在裝置時放入C瓶內，石蕊試紙及KI-澱粉試紙在取下D瓶時再放入，以便觀察顏色變化。



圖三 氯、漂白粉、氯水的製備裝置改進之二

在氯的性質部分，前四項完成之後，取下氯水（水瓶中已通入氯氣，生成氯水）瓶，將硫代硫酸鈉瓶移至氯水瓶的位置。氯的性質第(5)項實驗，各溶液的用量可酌減為手冊

用量的五分之一，以減少毒性物質之使用。

有關漂白粉的性質，我們並沒有特意改進，照手冊做或減少用量均可。

四、實驗廢棄物的收集及初步處理：

1. 四氯化碳的鹵素溶液要單獨收集，因四氯化碳及鹵素均屬於有害物質，且四氯化碳有致癌性，不能隨意排入水中。收集後應交由合格代處理業者集中處理。

2. 氯水可以暫時密蓋，保存在避光處，留待下一個實驗，即第三冊、實驗三使用，但儲放太久則無效。

3. A、B、C、D四瓶中剩餘氯氣的處理：本實驗可依照手冊，配製 1 M 硫代硫酸鈉溶液 150 毫升，除裝置中最後一瓶用去約 50 毫升外，尚餘約 100 毫升。在 A、B、C、D 四瓶中各加入 10 ~ 20 毫升（視殘留氯氣多少而定），蓋緊瓶塞，用力搖動，使瓶中殘留的氯氣盡可能與硫代硫酸鈉反應。然後將各瓶中的硫代硫酸鈉廢液倒入一個 400 毫升的大燒杯內。

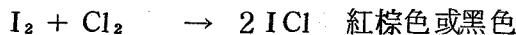
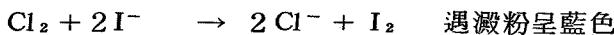
4. 將蒸餾瓶以玻璃管連接硫代硫酸鈉瓶，由分液漏斗（漏斗中若剩餘鹽酸，應先倒出。）加水至將滿，把瓶中氯氣趕入硫代硫酸鈉溶液中，並與之反應。

5. 將蒸餾瓶卸下，以玻棒充分攪拌，使未反應的過錳酸鉀完全溶解。靜置片刻，將溶液倒入上述 400 mL 大燒杯中。再以水少許洗瓶中的 MnO_2 固體，洗液也倒入大燒杯中，瓶中固體二氧化錳可以倒出來，乾燥後收集。400 mL 燒杯中的廢液要充分攪拌，使過錳酸鉀還原成淡粉色的 $Mn^{2+}_{(aq)}$ ，若硫代硫酸鈉不足，可再加一些。靜置使硫沉澱，將澄清液傾倒出來，測 pH 值，視需要以碳酸鈉中和至 pH 5 ~ 8 之間再排放。

可溶性錳之排放限制為 10 ppm，本實驗廢液中亞錳離子 (Mn^{2+}) 之含量，視反應時加入的鹽酸量而定，我們實作的情形是過錳酸鉀用量 3.500 克，濃鹽酸用 12.0 mL，可得二氧化錳 1.386 克，殘留 Mn^{2+} 0.342 克，本實驗使用器具頗多，清洗器具用水量大，若將廢液與清洗液混合排放，將不會超出排放限制。若過錳酸鉀用量太多，則需使 Mn^{2+} 生成 MnS 沉澱。

五、討 論：

石蕊試紙及 KI- 濱粉試紙在製備氯氣時先行放入，何以會變為無色？我們推測，石蕊試紙之退色可能導因於氯的漂白作用。KI- 濱粉試紙退色（有時尚殘留棕黑色痕迹），可能是氯先取代碘，然後再與碘反應所致。



ICl_3 在常溫之下為揮發性固體，在我們所做的實驗中， KI - 澱粉試紙若先行放入，實驗完成時，有時殘留棕黑色痕迹，有時變為無色。

六、少量氯氣的製備方法：

假如只需要少量的氯氣或氯水，可以利用楊水平先生介紹的方法（科學教育月刊，第158期，第64頁）。不過為了反應容易控制，及廢棄物容易處理起見，改用過錳酸鉀為限量試劑，鹽酸可採用6M水溶液。我們曾用0.20克的過錳酸鉀與6M鹽酸6.0mL反應，製得氯氣約40mL。反應完成後，可將注射筒中廢液壓入稀的草酸溶液中，並吸入少量稀草酸溶液，清洗注射筒。否則注射筒很難清洗乾淨。

七、藥品性質的認識：

實驗之前，必須要同學對於該次實驗所用藥品的性質，有所認識，才能適當的取用。明瞭實驗過程中所生成的產物的性質，才能預做防護，避免意外事件之發生，萬一不幸發生意外，也應有一點急救常識，以便將災害減至最輕微程度。茲將本實驗所用藥品及產物的性質，表列於下，以供參考。

藥品及產物性質一覽表

藥品名稱	類別	一般性質	危險性	毒 性	中毒症狀	急救方法	備註
1.濃鹽酸 conc. HCl	反應物	無色液體，在空氣中發白煙及刺激性臭味，為35~38%的HCl水溶液，以2倍之水沖淡後，白煙及臭氣消失。	(1)食入、吸入均危險。 (2)嚴重腐蝕皮膚及眼睛。 (3)儲存時遠離甲醛，否則在空氣中與甲醛反應，生成致癌物。	(1)安全限量： 5 ppm, 10mg/m ³ 。 (2)致死最低濃度(人)： 1000mg/m ³ / 2hr. (3)致死量大約為10~15克。	(1)局部：結膜炎、刺激皮膚。 (2)吸入：鼻炎、喉炎、支氣管炎及肺炎、頭痛、心悸。 (3)吞入：刺激口腔、喉、食道及胃、流涎、嘔吐、腸穿孔、發熱、休克、腎炎。	(1)用水沖眼睛，以肥皂及水洗滌其它各部。 (2)依灼傷法處理灼傷。 (3)如吞入，以5%Na ₂ CO ₃ 溶液洗胃，再加一滴氫氧化鋁膠。 (4)視需要給氧。	

藥品名稱	類別	一 般 性 質	危 險 性	毒 性	中 毒 症 狽	急 救 方 法	備 註
2.二氧化 錳 MnO_2	反 應 物 或 產 物	黑色固體，式量 86.94，不溶於 水，但可慢慢溶 於冷的HCl並放 出 Cl_2 。	爲強氧化劑 ，不可以和 易氧化物質 如有機物一 起加熱及摩 擦。	(1) LD i.v. 兔 ：45mg/kg。 (2)人類吸入食 入均有害。	吸入微塵易引 起呼吸感染， 長期吸入可能 傷害中樞神經 系統。		
3.過錳酸 鉀 $KMnO_4$	反 應 物	式量 158.03 , d. 2.7 黑紫色的無味晶 體，240°C時分 解並放出 O_2 ，可 溶於水。	(1)是強氧化 劑，和有 機物，特 別是乙醇 、醚、甘 油及可燃 氣體或與 硫酸接觸 時可能爆 炸。 (2)突然加熱 會爆炸。	(1)大鼠口服 LD_{50} : 1090 mg/kg。 (2)強烈刺激皮 膚。	面部、口、牙 及喉上染成棕 色，口及上腹 灼傷、噁心、 嘔吐、支氣管 炎、舌浮腫及 休克。	(1)以流水沖洗 眼睛。 (2)以肥皂及水 沖洗身體沾 污地方。 (3)以2%蘇打 溶液洗胃繼 以鹽水通便 。	
4.氫氧化 鈣 $Ca(OH)_2$	反 應 物	d. 2.08~2.34 在580°C時脫 水成 CaO 。爲 軟的白色結晶 粉末，鹼性， 微溶於水但溶 於酸及氯化銨 溶液。在空氣 中吸收 CO_2 變 成 $CaCO_3$ 。	飽和溶液之 pH爲12.4。	(1)其粉末雖刺 激皮膚但無 特殊毒性。 (2)大鼠口服致 死量 LD_{50} ： 7.34g/kg。 (3)安全限量： 5mg/m³。		以水沖洗污染 處。	
5.硫代硫 酸鈉 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	反 應 物	式量 248.13 , 比重 1.69(17) , 沸點分解。 mp. 48°C 。 無色透明晶體， 溶於水，不溶於 乙醇。	儲放時遠離 碘、酸、鉛 、汞及銀鹽。	(1)成人靜脈內 最低中毒量 0.2~1.5 g/kg。 (2)成人口服最 低中毒量： 12g/次。	大量可能發生 腹瀉。	(1)用水沖洗眼 睛。 (2)以肥皂及水 洗滌身體沾 污區域。	

藥品名稱	類別	一 般 性 質	危 險 性	毒 性	中 毒 症 狽	急 救 方 法	備 註
6.硫酸氫 鈉 NaHSO_4	產 物	白色吸濕性塊狀， $\text{mp. } 315^\circ\text{C}$ ，比重 2.74，易溶於水。		水溶液為強酸性，也有刺激性。	(1)引起灼傷，刺激皮膚和眼睛。 (2)吞食會引起嚴重的內部損害。		
7.氯氣 $\text{Cl}_2(\text{g})$	產 物	$\text{mp. } -101.6^\circ\text{C}$ ， $\text{bp. } -34.05^\circ\text{C}$ 。為有窒息氣味的黃綠色氣體，微溶於水，為強氧化劑。	(1)可燃燒性 物質能在氯中燃燒。 (2)能與乙炔、松節油、乙醚、氨、燃料氣體、氫、金屬粉末等起反應成爆炸性反應。	(1)安全限量： 1 ppm (3 mgm^{-3}) (2)人類吸入中毒最低濃度： 15 ppm。 (3)人類吸入致死最低濃度： 430 ppm/ 30 分鐘。 0.2 ~ 0.4 ppm 即可嗅出其氣味。	刺激眼睛、呼吸困難、咳嗽、咯血、頭痛、腹上部痛、噁心、嘔吐、肺水腫。	(1)以水洗眼睛。 (2)充份休息。 (3)用間歇的正壓呼吸器給氧。 (4)支氣管擴張及解充血劑。 (5)內科醫師診治。	
8.漂白粉 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$	產 物	式量 142.99。白色固體，於 100°C 時分解。在水及乙醇中分解，為強氧化劑。	(1)和有機物或酸類接觸時可能引起燃燒（與酸放出有毒氣體）。 (2)食入、吸入及皮膚接觸有毒性。	(1)粉末能刺激眼睛、皮膚及黏膜。 (2)吞入具傷害性。		(1)濺到眼睛以大量水沖洗並就醫。 (2)誤食，用大量的水或牛奶沖稀。	
9.氯化錳 (II) MnCl_2	產 物	粉紅色晶體。 $d. 2.01$ ， $\text{mp. } 58^\circ\text{C}$ 。 易溶於水、乙醇，不溶於乙醚。	潮解，須密蓋。	LD s.c. 鼠： 180 ~ 250 mg/kg。 i.v. 狗： 201.6 mg/kg。			

藥品名稱	類別	一般性質	危險性	毒. 性	中毒症狀	急救方法	備註
10.鉛(粉) Sb	反應物	mp. 630.5°C , bp. 1635°C , 摩斯硬度：3～ 3.5。為硬、脆 、有光澤的銀白 色金屬。	(1)可燃燒。 (2)煙或塵有 毒。	人類吸入中毒 最低濃度： $4700\mu\text{g}/\text{m}^3$ / 20星期。	皮膚及黏膜發 炎、失眠、嘔 吐、腹瀉、肝 肥大、喉炎、 支氣管炎、肺 炎、頭痛。	(1)用大量水洗 眼，用肥皂 及水洗滌身 上受污染之 處。 (2)灼傷可照通 常方法治療。 (3)如吞下，洗 胃後再以鹽 類導瀉。	
11.氯化鉛 (Ⅲ) SbCl_3	產物	分子量 228.13 , 比重：3.14 , mp. 73°C , bp. 223.5°C 。 溶於乙醇、苯、 二硫化碳等。潮 解性晶體在水中 生成 SbOCl 。	(1)和水易起 反應而放 出 HCl 氣 體。 (2)有腐蝕性 (液體或 固體)。 (3)強烈刺激 眼睛及皮 膚。	(1)人類吸入中 毒最低濃度 $: 131\text{ mg}/\text{m}^3$ 。 (2)安全限量： $0.93\text{ mg}/\text{m}^3$ 。	結膜炎及角膜 炎、胸痛、咳 嗽、呼吸困難 、噁心、皮膚 燒灼。	同上項之(1)、 (2)。	
12.紅磷	反應物	分子量 123.92 。 比重：2.2(20), 在 416°C 昇華， mp. 590°C (在 高壓下)。為暗 紅色粉末，不溶 於水。	(1)在低溫時 和氧化劑 接觸後可 引燃，產 生有毒的 煙。 (2)不要和氧 化性材料 及腐蝕材 料接近。	(1)人類口服致 死最低量： 1.4 mg/kg 。 (2)與皮膚接觸 會炙傷。 (3)注意與熱隔 離。			
13.五氯化 磷 PCl_5	產物	分子量 208.27 , 比重：3.60 , 約 100°C 昇華。 mp. 148°C (在 加壓之下)。為 微黃色結晶塊狀 ，易被水及酸分 解，溶於四氯化 碳及二硫化碳。	(1)在潮濕空 氣中起煙 ，有刺 激氣味。 (2)遇鈉和尿 素起爆炸。 (3)遇水生成 鹽酸和磷 酸。	安全限量： $1\text{ mg}/\text{m}^3$ 。	(1)對眼睛具刺 激性，引起 皮膚炎及灼 傷、頭痛、 噁心、支氣 管炎、呼吸 困難。 (2)連續暴露於 低濃度的蒸 氣之中，會 引起肺部的 損害。	(1)以流水沖洗 眼睛。 (2)用 5% 硫酸 銅溶液洗 身體污染區 ，再用肥皂 水洗。 (3)灼傷以一般 方法處理。	

藥品名稱	類別	一般性質	危險性	毒 性	中毒症狀	急救方法	備註
14.溴化鉀 KBr	反應物	無色晶體或白色粉末。d. 2.75, mp. 730°C。易溶於水。	服食有潛在毒性。	(1)大量服用導致 CNS 機能降低。 (2)常期接觸會引起精神衰弱。			
15.氯化鉀 KCl	產物	白色晶體或粉末。d. 1.98, mp. 773°C, 易溶於水不溶於乙醚。		大量服用會引起消化道不適。			
16.碘化鉀 KI	反應物	無色或白色的晶體或粉末，長期暴露於空氣中時，則因產生 I ₂ 而呈黃色。d. 3.12, mp. 680°C。易溶於水、乙醇、丙酮。	對光和濕氣敏感。				
17.溴 Br ₂	產物	原子量 79.909, 比重: 3.119 (20/4), mp. - 7.3°C, bp. 58.85°C。為有令人窒息氣味的暗紅色揮發性液體。微溶於水，室溫下蒸發很快，其煙有刺激性。	(1)不易燃，但為強氧化劑，易和其它物質起作用，放熱。 (2)食入、吸入均巨毒。 (3)最好以 1 mL 安瓶盛裝，倒入 200mL 蒸餾水中即為溴水。	(1)安全限量：0.1 ppm。 (2)兔吸入最低致死量 180 ppm/7 hr。 (3)蒸氣刺激呼吸系統、眼睛及黏膜。 (4)液態者灼傷皮膚及眼睛。 (5)誤食了起局部嚴重灼傷及內部損傷。	角膜潰瘍、皮膚灼熱、頭痛、肺炎、肺水腫、腹痛。	(1)用水洗眼，用肥皂洗身上被污染處。 (2)如吞下，洗胃後再以鹽類導瀉。 (3)灼傷可用碳酸氫鈉糊治療。	

藥品名稱	類別	一般性質	危險性	毒 性	中毒症狀	急救方法	備註
18. 碘 I ₂	產物	原子量 126.9045，比重 4.93(20)，bp. 184.4°C，mp. 113.5°C。為有光澤帶灰色的片或粒，易昇華。幾乎不溶於水。	不易燃，但為強氧化劑，可和許多物質發生反應。	人類口服致死最低量 2000 mg/kg。	(1)局部：對皮膚有腐蝕作用。 (2)吸入：結膜炎、咳嗽、頭痛、肺水腫。 (3)吞下：口腔及咽灼傷、噁心、腹瀉、血尿。 (4)慢性：結膜炎、口炎、貧血。	(1)用水沖眼，以 5% 硫代硫酸鈉洗身上受污染處。 (2)如吞下：以 5% Na ₂ S ₂ O ₃ 洗胃後，以鹽類導瀉。 (3)如肺部病徵嚴重，可用間歇正壓呼吸器給氧。	
19. 四氯化碳 CCl ₄	反應物	分子量 153.84，比重 1.585(25/4) mp. -23.0°C，bp. 76.64°C。為有特殊氣味、清澈不燃、密度大的液體。1mL 可溶於 2000mL H ₂ O。與酒精、苯、乙醚互溶。	(1)為致癌物。食入、吸入或由皮膚吸收均有毒。 (2)高溫分解產生光氣(phosgene)。應在 hood 中使用。	(1)安全限量： ①食入、10 ppm。 ②人類吸入中毒最低濃度：20 ppm。 ③人類吸入致死最低濃度：1000 ppm。 ④有致癌性。	(1)急性：刺激眼鼻、頭痛、嘔吐、昏迷。 (2)慢性：食慾缺乏、貧血、視力模糊、記憶減退。體重減輕，皮膚反復暴露會出現皮膚炎。	(1)用水洗眼睛，用肥皂洗身上被污染處。 (2)如吞下，洗胃後再以鹽類導瀉。 (3)給氧及人工呼吸。	

八、參考資料：

- 高中化學及高中化學實驗手冊，第三冊，國立編譯館。
- 張昭鼎主編，化學災害處理手冊，科學月刊社(1979)。
- 鄧健民譯，工業化學安全手冊，徐氏基金會(1978)。
- 陳洪周譯，化學工業中毒防治手冊，五洲出版社(1980)。
- Merck Index, 10th ed, Merck & Co., Inc. (1983).
- Greenwood; Chemistry of the elements, Pergamon Press., (1989).
- M. A. Armour; Hazardous Laboratory Chemical Disposal Guide, CRC Press. (1991).