

銅幣的綠衣

高中組化學科第二名

省立台中女子高級中學

作者：沈盈君、戴孟倫
王雯蓮、陳藹然

一、研究動機

指導教師：吳枝明

金屬乃是人類賴以生存的重要資源之一，尤其在工業發達的近代，金屬資源開發速率遠超過金屬礦物生成的速率，因此研究金屬腐蝕以期能減少腐蝕所造成的重大損失，也算是資源保育的工作了。於是我們便從日常生活中最常見的錢幣上的綠銹著手，究竟它是什麼？

二、研究目的

- (一) 在不同環境下做浸液試驗，觀察錢幣上綠銹的生成。
- (二) 分析綠銹的成分，並與銅銹、鎳銹、錫銹比較。

三、研究設備器材

離心機、試管、培養皿、一元硬幣（新式）、銅片、鎳片、錫片、蒸發皿、酒精燈、不同濃度之 HCl 、 HNO_3 、 NH_3 、 CH_3COOH 、 NaOH 溶液、5% CH_3CSNH_2 、3% H_2O_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_4\text{Fe} \cdot (\text{CN})_6$ 、 NH_4Cl 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{IMBa}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 HgCl_2 。

四、研究過程及結果

實驗一：

(一) 銅幣綠銹的生成：

步驟：

1. 取銅幣數十個，以 HCl 溶液清洗過，用清水洗淨、弄乾，分置培

養皿上，每個培養皿放置六個硬幣。

2.分A、B、C、D、E、F、G七組，各為不同之浸泡液。

組別	A1	A2	A3	B1
環境	2%NaCl	3.5%NaCl	5%NaCl	0.1M H ₂ SO ₄
模擬	海濱	"	"	工業區
組別	B2	B3	C1	C2
環境	3M H ₂ SO ₄	6M H ₂ SO ₄	2% K ₂ CO ₃	3.5%K ₂ CO ₃
模擬	工業區	"		
組別	C3	D	E1	E2
環境	5%K ₂ CO ₃	清水	1M NaOH	6M NaOH
模擬				
組別	F1	F2	G1	G2
環境	1MCH ₃ COOH	6M CH ₃ COOH	0.1M 氨水	10% 氨水
模擬				

(二)銅片綠銹的生成：

步驟：仿上。

結果：

1. A組—上覆粉綠色薄層，皿底有相似之沈澱。

G組—藍色點狀銹蝕，皿底有白色沈澱。

B、F組—成晶體狀，可覆滿突出液面部分。

B為藍色，F為墨綠色。

C、D、E組—藍色點狀銹蝕。

2.與1.相似，惟量較多。

實驗二：定性分析(半微量)

(一)陽離子定性分析：

1.步驟甲：

(1)取下綠銹使完全溶解於稀酸中。

(2)置於蒸發皿，蒸發至糊狀，加入10滴12 N HCl和10滴16 N HNO₃，蒸發至乾。

(3) 殘留物溶於 4 滴 6 N 之 HNO_3 和 8 滴 H_2O 加足量之 5% CH_3CSNH_2 ，使體積為 2ml，混合均勻，熱水浴 5 分鐘。

(4) 離心，傾析液重複(3)，直至無沈澱物。收集沈澱物。

(5) 沈澱物：清洗後加入 10 滴 3 N NaOH ，劇烈攪拌後離心並傾析，進入步驟乙。	傾析液：留待步驟
殘留物：清洗後，留待步驟丙。	丁。

2. 步驟乙：

沈澱物：加入 6 滴 4 N HNO_3 ，於沸水中加熱 2 ~ 3 分，離心並傾析，傾析液棄置。
沈澱物：加入 12 滴 12 N HCl ，沸水浴 3 分，離心並傾析。
傾析液：趁熱離心，移去硫分。加入清潔之鐵釘於試管中，沸水浴 4 ~ 5 分，傾析澄清液於 2 滴 0.1M HgCl_2 ，由白色變成黑色沈澱，確知 Sn^{2+} 存在。

3. 步驟丙：

沈澱物：加入 6 滴 4 N HNO_3 ，沸水浴 2 ~ 3 分，離心並傾析澄清液，沈澱物重複此步驟。		
殘留物：溶於 1 滴 16 N HNO_3 和 3 滴 12 N HCl ，將溶液沸騰，並加入 2 滴 0.5 M SnCl_2 ，生成白色 Hg_2Cl_2 沈澱和黑色 Hg 確定 Hg^{2+} 存在。	傾析液：加入 0.4 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s)，攪拌至溶解，靜置後離心。	
	沈澱物：用熱水清洗。使溶於 3 滴 3 M $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ，最後加入 1 滴 6N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 和 2 滴 0.5 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，黃色沈澱確定 Pb^{2+} 存在。	傾析液：逐滴加入 15 N NH_3 直至呈強鹼性，離心並傾析。
		傾析液：由 6 N $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 酸化之溶液加 2 滴 0.05 M 之 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，紅棕色沈澱確定 Cu^{2+} 存在。

4. 步驟丁：

- (1) 傾析液置蒸發皿中蒸發至乾狀。
- (2) 加 2 滴 6 N HCl 和 20 滴 3 % H₂O₂，蒸發至乾狀。
- (3) 以稀酸取出殘留物加 3 滴 NH₄Cl 和足量 NH₃ 使成鹼性，混合安全。
- (4) 離心，並傾析。傾析液重複(3)，使沈澱完全。

(5) 傾析液：加入 3 滴 (NH₄)₂S，沸水浴 10 分後離心並傾析，傾析液再加入 (NH₄)₂S 以試驗沈澱是否安全。

沈澱物：清洗後加入 10 滴稀 HCl 於殘留物，攪拌後靜置，離心並傾析。

殘留物：清洗後進入步驟戊。 傾析液：留待步驟己。

5. 步驟戊：

- (1) 加入 2 滴 16 N HNO₃ 和 6 滴 12 N HCl，加熱混合物至溶解，棄置餘留之硫渣。
- (2) 移至蒸發皿，蒸發至乾狀，冷卻。
- (3) 加入 K₄Fe(CN)₆(aq) 形成黃綠色物質，確定 Ni²⁺ 存在。

6. 步驟己：

- (1) 逐漸加入 NaOH(aq)，產生白色膠狀物，加入過量 NaOH，沈澱消失，確定 Zn²⁺ 存在。

7. 步驟庚：

- (1) 將綠銹溶解後，置於蒸發皿，加 NaOH 於蒸發皿，加熱沸騰後移去火焰。
- (2) 以溼紅石蕊試紙附於錶玻璃下，蓋住蒸發皿，試紙變藍則可確定 NH₄⁺ 存在。可聞到 NH₃ 的氣味。

結果：

組別 \ 陽離子	Cu ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	NH ₄ ⁺
A	+	-	+	-	-	-	-
B	+	-	-	-	-	-	-
C	+	-	+	-	-	-	-

D	+	-	-	-	-	-	-
E	+	+	-	-	-	-	-
F	+	+	+	+	-	-	-
G	+	+	+	+	-	+	+

(二)陰離子定性分析：

1.步驟甲：

(1)取下綠銹使溶解，分成二分。一分留待步驟丁。

(2)逐滴加入 1M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 直至沈澱完全。離心並傾析。

(3)沈澱物：清洗後加入 6N HCl ，溫和加熱並攪拌，離心並傾析。	傾析液：留待步驟乙。
殘留物：白色為 BaSO_4 ，確定 SO_4^{2-} 存在。	傾析液：加 5 滴 3% H_2O_2 ，加熱至沸騰，離心並傾析。 沈澱物： BaSO_3 ，確定 SO_3^{2-} 存在。

2.步驟乙：

(1)逐滴加入 1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 直至沈澱完全，離心並傾析。

(2)沈澱物：清洗後加入 5 滴 6N HCl 於沈澱物中，持一片已用 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{aq})$ 和 NH_3 溼潤之濾紙置於管口，加熱至沸騰，濾紙上形成黑色 PbS ，可確定 S^{2-} 存在。	傾析液：留待步驟丙。
---	------------

3.步驟丙：加入 0.1M AgNO_3 ，形成白色 AgCl 沈澱，確定 Cl^- 存在。

4.步驟丁：

(1)加入過量 6N NaOH ，離心，棄置沈澱物。

(2)鹼性環境下加入 $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ ，生成紅棕色膠體，可確定 CH_3COO^- 存在。

5.步驟戊：

(1)取下乾燥之綠銹置於試管中，用一單孔橡皮塞塞入試管。以短玻璃管接橡皮管插入，橡皮管通至 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。

(2)下傾試管約 10° ，以酒精燈加熱，至試樣變黑。

(3)

現象	試管內壁	Ba(OH) ₂ 溶液
氫氧化物	有水汽凝結	
碳酸鹽		呈白色混濁

依此確定氫氧化物、碳酸鹽存在。

結果：

組別	陰離子	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	S ²⁻
A		-	-	-	+	-
B		+	-	-	-	-
C		-	-	-	-	-
D		-	-	-	-	-
E		-	-	-	-	-
F		-	-	+	-	-
G		+	-	-	-	-

	A	B	C	D	E	F	G
碳酸鹽	-	-	+	+	-	+	-
氫氧化物	-	-	+	+	+	-	+

實驗三：

(一)取乾淨之銅片由中央彎曲使立於燒杯中，分A~G七組，各組浸泡液如上實驗，且使銅片一部分突出液面。

(二)依實驗二分析綠銹。

結果：1.銹蝕形態如實驗一，惟皆出現在突出液面的部分。其中B、F兩組銹蝕覆滿整個液上銅片，液線處腐蝕嚴重。其餘大多出現在靠液面的位置。

2.分析結果：

A	B	C	
Cu(OH) ₂	CuSO ₄	Cu(OH) ₂	CuCO ₃
D	E	F	G
Cu(OH) ₂	Cu(CH ₃ COO) ₂	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂

實驗四：

(一)取銅片、鎳片、錫片各七片，垂直懸於浸泡液中。

(二)分析綠銹。

結果：1.銅片：與實驗三相似，惟B、F兩組液上部分綠銹量較少。

2.鎳片：僅B、F兩組液上部分出現綠色物質，因量太少不足做分析。各組浸液均有少量白色沈澱。

3.錫片：浸液有白色沈澱。

五、討論

(一)70年起發行之壹元硬幣成分為青銅鎳合金，即包含Cu、Sn、Ni，為何我們在陽離子分析時得到 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 的反應？

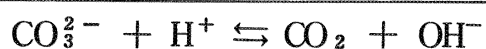
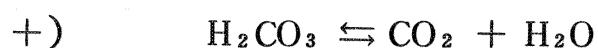
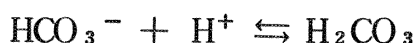
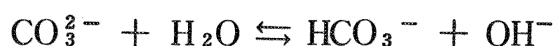
其可能之解釋：

1.為硬幣成分中的雜質。

2.藥品不純。—此點已藉空白試驗 (blank test) 而推翻。

3.受實驗室污染，以致沈澱物吸附他種離子。可藉重複清洗沈澱物而去除吸附之離子。

(二) CO_3^{2-} 檢驗之檢討：

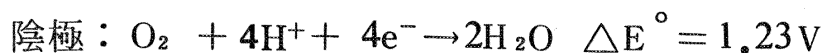
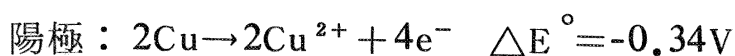


因各組均以稀酸溶解綠銹，依勒沙特列原理，反應向右進行，故溶液中 $[CO_3^{2-}]$ 極小或為0。宜採用乾法試驗，但須取足夠量之綠銹。

(三)實驗三、四乃欲證明綠銹生成的位置。(實驗四是為除去實驗三中彎曲銅片所造成的應力影響，因受張力處拉開金屬粒子間距，金屬粒子易游離出而成陽極。綜合實驗三、四得：

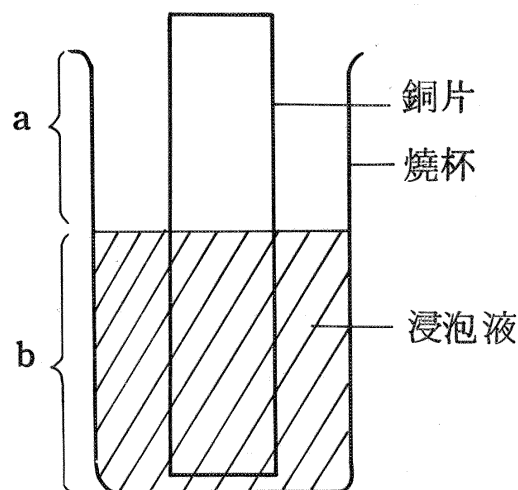
1.綠銹(銅片)皆出現於液上部分，說明如下：

(1)B、F組—酸性浸泡液



①以 O_2 為判別時：a 處 $[O_2]$ 高於 b，故 b 為陽極， Cu^{2+} 進入液中，使溶液呈淡藍色

②以 H^+ 為判別：因 b 處 $[H^+]$ 高於 a，故 a 為陽極， Cu^{2+} 在靠近液面處與原浸泡液之陰離子形成鹽類，聚於水線上下。當水線下移，生成物便乾燥於金屬表面上。



③ B 組硫酸中水蒸發時凝結於銅片上使離子能活動至液上部分，以致銅片上覆滿 $CuSO_4$ 晶體，F 組則因易揮發之故而有相似的情形。

④水線處腐蝕嚴重乃因在①、②中皆可為陽極，故腐蝕率大於液上或液下部分。

(2) A、C、E、G 組一中，鹼性浸泡液

陽極： $2Cu \rightarrow 2Cu^{2+} + 4e^-$

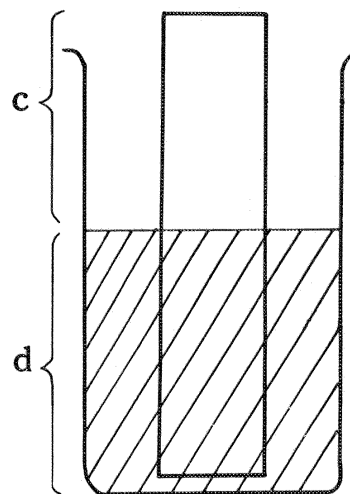
$$\Delta E^\circ = -0.34V$$

陰極： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

$$\Delta E^\circ = 0.401V$$

①因 d 處 $[O_2]$ 低於 c，故 d 為陽極。d 釋出 Cu^{2+} 與陰極釋出之 OH^- 結合成 $Cu(OH)_2$ 於液面附近。

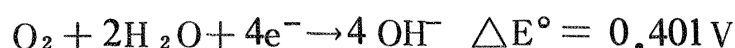
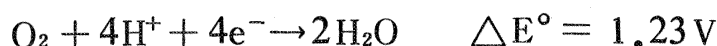
② Cu^{2+} 亦可與原浸泡液之陰離子形成鹽類。



※值得注意的是腐蝕是一種複雜的化學反應，可有許多不同的多應途徑，例如：暴露於空氣中的銅片可與 O_2 、 CO_2 、 H_2O 作用，故有 Cu_2CO_3 存在。

2. 由 1. 亦知：

(1) 金屬在溶有 O_2 的酸中，腐蝕性大於在溶有 O_2 之鹼中。



在酸中之電動勢 $\Delta E^{\circ} = X + 2.13 >$ 在鹼中之 $\Delta E^{\circ} = X + 0.401$

，故酸對腐蝕有較大之促發力。

3. 錢幣上綠銹成分推測為 $Cu(CH_3COO)_2$ 、或 $NiSO_4 \cdot Ni(CH_3COO)_2$ 及 $Cu(OH)_2$ 、 $CuCO_3$ 、 $CuSO_4$ 等。陽離子分析所得之 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 可能與 OH^{-} 化合為 $Sn(OH)_2$ (白色)、 $Ni(OH)_2$ (淺綠色)，為其他藍綠色物質所掩蓋住。

4. 由 2.，一般俗稱“銅綠”者其成分應可為 $Cu(CH_3COO)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $CuCO_3$ 、 $CuSO_4 \cdot XH_2O$ 、 $CuCl_2 \cdot YH_2O$ ，以 $CuCO_3$ 、 $Cu(OH)_2$ 為主，可進一步定量分析求致 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 之係數比，探究是否與環境濃度有關。

六、結論

(一) 合金耐蝕力優於純金屬。

(二) 銅綠主成分為 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 。

(三) 銅綠生成深受環境影響，環境中之 CO_2 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 、 $NaCl$ 等皆會加速反應，但不一定出現在腐蝕產物中。

(四) 揮發性液體環境所形成銅綠量較多於非揮發性液體環境。

七、參考資料

半微量定性分析	蘇癸陽編輯	復文書局
腐蝕防制學	左克東等編輯	百成書局
金屬腐蝕及其控制	鮮祺振	徐氏基金會
金屬物理學	陸志鴻	正中書局

評語

本件作品敘述銅幣在不同環境中腐蝕情況，並分析銅銹成分。分析步驟完全依據古典定性分析方法，對高中學生而言，能做到這個程

度是難能可貴的。雖然受制於條件，有一些物質無法確認，並提出定量數據，但作者已從中理解金屬腐蝕的過程。