

揭開 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$ （濃） $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 反應的綠色面紗

高中組化學科第一名

高雄市立高雄高級中學

作 者：楊家銘、涂芳煌
 王德峻
指導教師：柳信榮、胡國吉

一、研究動機

高中化學實驗手冊第二冊實驗九及第三冊實驗四中，有 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$ （濃） $\rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 之反應，理論上，溶液中應呈水合銅錯離子的藍色，但在反應過程中，有綠色出現這綠色的物質到底是什麼呢？以下我們自行設計一系列實驗來揭開綠色之謎。

二、研究目的

- 找出銅與硝酸反應中的綠色物質。
- 了解硝酸、亞硝酸、及二氧化氮之間複雜的平衡反應。
- 了解並熟悉操作光譜光度計，及其在分析化學實驗上的應用。
- 了解銅錯離子，呈現顏色與配基之關係。
- 推測綠色物質銅錯離子之組成與化學式。
- 了解分析天平的原理及熟悉其操作方法。

三、研究過程方法

- 第一部分實驗：探討硝酸量與反應顏色的影響，並由綠色溶液

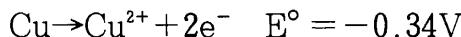
與 NO_2 之間的可逆平衡反應中推斷綠色之產生必與 NO_2 溶於水中有關。

2. 第二部分實驗：研究 NO_2^- 及 NO_2 對溶液顏色之影響，而判斷 NO_2^- 當 Cu^{2+} 配基時銅錯離子呈綠色。
3. 第三部分實驗：研究非水溶劑系統，確定以 NO_2^- 或 NO_2 作配基，且 N_2O 亦參加配位故銅錯離子呈現綠色
4. 第四部分實驗：利用光譜光度計測定各種溶液的透光率，而由其波峯移動的位置，確定 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ 之強透光率波段 $490\sim 510\text{nm}$ $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ 之強透光波為 $520\sim 540\text{ nm}$, 其中 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ 中之 n 值1, 2, 或3
5. 第五部分實驗：利用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_2$ 之飽和水溶液在丙酮中製得綠色固體。
6. 第六部分實驗：利 I R 光譜儀分析綠色固體中之成分。

四、研究討論

1. 第一部分討論：

(1) NO_3^- 在被還原時，因 HNO_3 濃度不同，而會有不同的反應和產物：



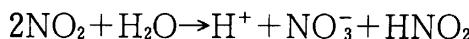
(2)從實驗的觀察中可知，綠色不可能純粹是 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的藍色與 NO_2 溶於水的黃色的顏色混合而成，因為在綠色生成時，並沒有單獨觀察到藍色或黃色的存在。

(3)由實驗中發現，綠色物質的生成和 NO_2 關係十分密切，而此一平衡現象，涉及 NO_2 溶於水中的化學平衡， NO_2 的溶解平衡

及 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 的平衡，故當 NO_2 和 N_2O_4 達成平衡後，綠色就較為穩定。

(4)由上述實驗我們發現綠色物質的形成和 NO_2 有密切的關聯。

NO_2 溶於水會產生許多物質：



在以上各物質中，必有造成綠色物質的因素可能是 NO_2 或 NO_2^- 之存在。

2. 第二部分討論：

(1)由上述實驗，可看出 NO_3^- 不可能成為 Cu^{2+} 的配基而成綠色。理由如下：

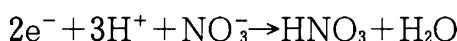
ㄅ. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 本身不是綠色，且硝酸鹽加入 CuSO_4 (aq) 中仍不變色。

ㄆ. 實驗中， $[\text{H}^+]$ 不同， $[\text{NO}_3^-]$ 則固定，若純粹是 NO_3^- 作配基，則每支試管均有藍色出現，但有些試管有綠色出現。

ㄇ. 實驗中，加入氧化劑而綠色轉變成藍色，實際上 NO_3^- 中之N不能再被氧化。

(2) NO_2^- 較可能為配基，可利用 NO_2^- 做配基來解釋下列事實：

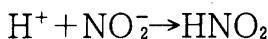
ㄅ. $[\text{NO}_3^-]$ 會改變溶液的顏色，是因為 NO_3^- 的還原作用而生成 NO_2 ， NO_2^-



而 NO_2 亦可生成 NO_2^-

ㄆ. 在實驗中， NO_2^- 穩定存在，不會生成其他酸根或分子，故只有 NO_2^- 做配基方可解釋此一顏色變化的現象。

ㄇ. 實驗中，加 $[\text{H}^+]$ 則綠色變成藍色，這是因為 HNO_2 是一弱酸，故 NO_2^- 易和 H^+ 反應



故綠色消失，而生成水合銅離子的藍色顯示綠色錯離子

$[Cu(H_2O)_{6-n}(NO_2)_n]^{2-n}$ 在高 $[H^+]$ 的環境中較不穩定。在實驗中，綠色錯離子 $[Cu(H_2O)_{6-n}(NO_2)_n]^{2-n}$ 在水溶液有相當大穩定度。

二. 實驗中，氧化劑可氧化 NO_2^- ，而使當配基的 NO_2^- 被氧化成 NO_3^- 而綠色消失。

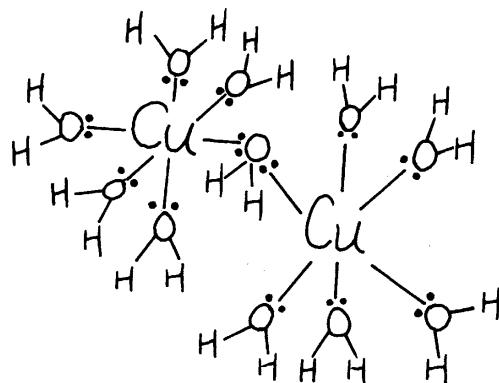
(3) 實驗中通 NO_2 於 $Cu(NO_3)_2(aq)$ 和 $CuSO_4(aq)$ ，均可產生較不穩定的綠色溶液， NO_2 亦可能是綠色錯離子之配基，而綠色錯離子之配基是 $[Cu(H_2O)_{6-n}(NO_2)_n]^{2-n}$ 。

3. 第三部分討論：

(1) 在 $(CH_3)_2CO$ 中，可視為無水的存在， $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 每個銅離子只帶三個結晶水，溶解後仍為藍色，其可能性有二：

ㄣ. $(CH_3)_2C=O$ 其中氧有二對孤對電子，故可能當 Cu^{2+} 的配基而恰好變至藍色，但查無相關資料，有待證明。

ㄣ. H_2O 其中氧亦有二對孤對電子，故 H_2O 可能同時配位給不同的 Cu^{2+} ，而形成如下錯離子



(2) $(CH_3)_2CO$ 中呈現黃色，因 $(CH_3)_2CO$ 純度極高，無水存在，則若黃色是 Cu^{2+} 之錯離子顏色，則其配基應全為 NO_2^- 或 NO_2 而由於 NO_2^- 等為強配基，故顏色傾向黃色。

(3) 由此實驗可看出，若無水的存在，則綠色無法生成，且水量在一定範圍內時愈多則綠色愈深。

- (4)由實驗中，綠色性質相異而推斷確實有兩種相異的物質— NO_2^- 及 NO_2^{2-} 足以造成 Cu^{2+} 錯離子呈現綠色。
- (5)由實驗中，推知綠色物質的存在，除了與 NO_2^- ， NO_2 當配基有關，亦必需有 H_2O 存在才能呈現。
- (6)關於 NO_2^- ， NO_2 取代 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 錯離子中的 H_2O 當配基，取代的個數尚需進一步的分析研究。

4. 第四部分討論：

- (1)由圖中各含有透光率(T)，吸收度(A)分別對波長(W)所做的函數圖，由於實驗使用的光譜光度計，其透光率之最小刻度只到個位數，個位數以下為估計值，故在換算成吸收度時，會造成較大誤差。所以數據的分析判斷均以 $T-W$ 圖為主，而 $A-W$ 圖取較具意義之數據分析，參考。
- (2)圖中，若綠色溶液處於酸度高的環境下，則綠色物質以 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ 為主。再配合其他圖形推斷 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2+}$ 之透光率波峯位置大約在490~510 nm左右，而 $A-W$ 圖中其吸收波峯約在390~410 nm之間
- (3)圖中， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2$ 所產生的綠色溶液中酸度不高，故 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ 亦穩定存在，所以其圖形之波峯較不明顯圖中可看出綠色溶液若存在於冷水中，則兩種綠色物質均較穩定，故波峯不明顯，而 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ 之吸收波峯約在360~380 nm之間
- (4)若 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 定量，加入不同量的 NaNO_2 ，由透光率波峯的移動，判斷 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ 之波峯位置大約在520~540 nm左右，故推測此綠色物質： $[\text{Cu}(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ， $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ， $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ 。

5. 第五部分總討論：

- (1)從IR光譜分析圖中可知，丙酮中綠色物質的確有 NO_2^- 作配基，而且丙酮分子亦參與配位。
- (2)由硝酸銅和二氧化氮在丙酮中反應成的綠色物質，其光譜圖

上仍出現有 NO_2^- 的吸收，因 Cu^{2+} 之3d軌域有9個電子，即有一個不成對電子，而 NO_2 中之N亦有一不成對電子。故當 NO_2 配位給 Cu^{2+} 時，兩個不成對電子形成鍵結，而使 NO_2 鍵結後相當於 NO_2^- ，故IR光譜顯示 NO_2^- 吸收訊號。

(3)由丙酮中形成的綠色物質的IR光譜分析確知有 NO_2^- 當配基的情形。可以佐證



反應綠色物質是 Cu^{2+} 利用 NO_2^- 或 NO_2 當配基所形成的銅錯離子。

五、研究結果

1. NO_2^- 或 NO_2 可以當配基取代 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}_6$ 之 H_2O ，形成綠色物質
2. 綠色物質在490~510 nm及520~540 nm有很強透光率。
3. 用 NO_2^- 當配基綠色物質化學式為 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_2]^\pm$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]^\pm$
4. 用 NO_2 當配基，綠色物質化學式為 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{2+}$

六、參考資料

1. 金屬錯合物化學（復漢出版社）
2. 半微量定性分析（復文書局）
3. 大學化學（曉園出版社）
4. 高中化學第三冊
5. 高中化學實驗手冊2, 3冊

評語

銅與硝酸在不同濃度的反應條件下，可以產生不同產物，這是衆所週知的現象，本研究的重要部分在於作者在非水溶液中，合成出亞硝酸根錯合物。作者進行了相當有系統的試驗，合成出一系列化合物，彼此之間有顯著之差異。由於客觀環境的限制，當未能取得元素分析，IR光譜（尚不十分完整）等資料，如加以補充並廣蒐集資料，以確定是否為新化合物。