

# 中華民國第42屆中小學科學展覽會

::: 作品說明書 :::

## 高中-化學科

科 別：化 學 科

組 別：高 中 組

作品名稱：銅氨錯離子的研究

關 鍵 詞：吸收光譜、PH 值、電導度

編 號：040204

---

**學校名稱：**

國立竹南高級中學

**作者姓名：**

吳瑩潔、宋垠權、陳盈帆、洪啟銘

**指導老師：**

李洸洋、楊桂芳



## 壹、摘要

本研究是針對銅( )氨錯離子的數種結合狀況及配位數作探討。

在實驗過程中，我們先採用紫外線及可見光吸收光譜儀(UV)對銅( )氨錯離子溶液作 200 ~ 300nm 範圍的掃描，發現隨著銅( )溶液所加入的氨水量減少，掃描圖譜所呈現的吸收峰數目也減少，首度了解銅( )氨錯離子的結合狀況應該有四種

而由銅( )與氨的反應：



可知將一定量的銅( )溶液與一定量的氨水反應，若能求得剩餘氨水量則反應式中的 X 值可求得，因此本研究中我們設計了數種不同莫耳數的銅( )溶液與氨水混合，然後以 pH 計測混合液的 pH 值而推測出混合液的  $[\text{OH}^-]$ ，進一步求得剩餘氨水量，結果證實 X 值有 1, 2, 3, 4 數種。

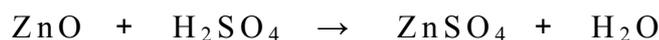
硝酸銅溶液為強電解質，形成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  為弱電解質，因此在每一階段形成一個物種時，電導度勢必會下降，因此我們將銅( )溶液以一定濃度之氨水滴定，再以電導計測溶液的電導度，由滴定曲線觀察到有四個轉折點。再次證明 X 值應有 1, 2, 3, 4 數種。

綜合上述實驗結果，我們證明銅( )氨錯離子應有四種，亦即  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ 。最後在研究中我們也對鎳( )氨錯離子及鋅( )氨錯離子作了簡單的探討。

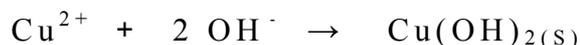
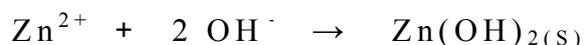
## 貳、研究動機

上化學課的『溶液中的離子』單元時，老師問同學如何使用簡單的化學反應分離出 ZnO 與 CuO 之混合物？我們經由資料的查證想到的可行辦法如下：

(1) 先將 ZnO 與 CuO 之混合物加入硫酸溶解

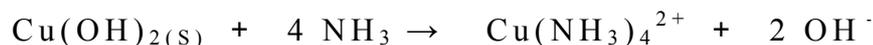


(2) 再將 ZnSO<sub>4</sub>、CuSO<sub>4</sub> 混合液加入過量的 NaOH 溶液



由反應方程式可知，Zn(OH)<sub>2</sub> 可溶於過量的 NaOH 溶液，而 Cu(OH)<sub>2</sub> 則否，故 ZnO 與 CuO 採用上述方法可達到分離

我們將上述方法告訴老師，於是老師帶領我們實際以實驗驗證上述方法確實可分離 ZnO 與 CuO。此外老師也示範 Cu(OH)<sub>2</sub>(s) 雖不溶於 NaOH 溶液，但可溶於過量氨水形成銅(II)氨錯離子



銅(II)氨錯離子溶液呈深藍色相當漂亮，不禁引起我們的興趣，Cu<sup>2+</sup> 與 NH<sub>3(aq)</sub> 所形成的產物都是 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> ？

因此在老師指導下，我們應用紫外光吸收光譜儀、pH 計、電導計等儀器對銅(II)氨錯離子作測試，然後由分析結果探討銅(II)氨錯離子的結合狀況及配位數。

## 參、研究目的

- 一、研究  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  及其形成過程中之准穩態 ( Meta-Stable State )  
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  存在的狀況
- 二、採用紫外光吸收光譜儀、pH 計、電導計等儀器分別對  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  中之配位數 X 作測定

## 肆、研究設備及器材

- 一、器材：紫外光及可見光吸收光譜儀 ( UV ) ， pH 計 ， 導電計 ， 電磁攪拌裝置及磁石 ， 電子天平 ( 0.1 mg ) ， 量瓶 ( 1 L ， 500 ml ) ， 燒杯 ( 250 ml ) ， 滴定管 ( 25 ml ) ， 量筒 ( 100 ml ) ， 吸量管 ( 10 ml ， 5 ml ) ， 安全吸球
- 二、試藥：銅線，6 N 硝酸，氫氧化鈉，氨水，酚酞，  
pH = 4 及 pH = 7 的緩衝液。

## 伍、研究過程

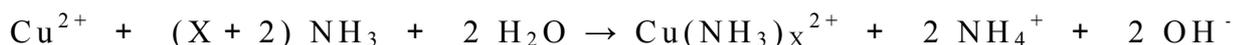
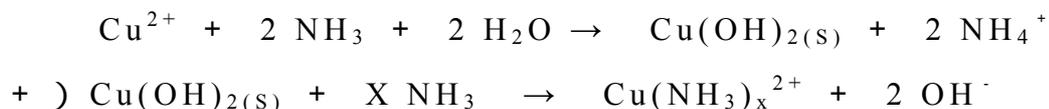
### 一、實驗前理論分析並探討解決方案

(一) 我們發現在含  $\text{Cu}^{2+}$  的溶液中逐滴加入氨水，其顏色變化至少可明顯的呈現三個階段，由淺藍、而藍綠、而深藍。

(二) 經查閱無機化學及分析化學課本知  $\text{Cu(II)}$  離子的氨錯離子以  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  之安定狀態及一些准穩態，如  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  及  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  存在於氨水溶液中。

(三) 以上物種勢必會呈現顏色上的差異。故以吸收光譜儀掃描，應能呈現明顯吸收峰

(四) 依據反應：



1.  $[\text{NH}_4^+] = \frac{2 (\text{Cu}^{2+} \text{ 莫耳數})}{\text{溶液體積}}$  (且  $\text{NH}_4^+$  與過剩的  $\text{NH}_3$  構成緩衝溶液)

2. 以 pH 計測溶液的 pH 值，進一步算出  $[\text{OH}^-]$ ，則過剩的  $\text{NH}_3$  之濃度可依：



$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_b}$$

計算：過剩的  $\text{NH}_3$  之莫耳數：

$$\text{mole NH}_3 = [\text{NH}_3] \times (\text{溶液體積})$$

則與  $\text{Cu}^{2+}$  結合的  $\text{NH}_3$  莫耳數  $X$  即可被計算出：

$$\text{【(NH}_3 \text{ 總莫耳數) - (過剩 NH}_3 \text{ 的莫耳數)}\text{】} = X + 2$$

$$X = \text{【(NH}_3 \text{ 總莫耳數) - (過剩 NH}_3 \text{ 的莫耳數)}\text{】} - 2$$

(五) 電導度滴定法：

1. 硝酸銅溶液為強電解質，形成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  為弱電解質，由於此離子的解離度很小，同時其運動速率亦有降低的情形，因此在每一階段形成一個物種時，電導度滴定曲線應有一個轉折點。所以可將  $\text{Cu}^{2+}$  溶液以一定濃度之氨水滴定，再以電導計測溶液的電導度，觀察是否有轉折點的變化
2. 若轉折點不明顯，可經由一次微分，則微分曲線的每一尖峰代表一個轉折點
3. 由各階段轉折點(即當量點)可算出  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  的  $X$  值

## 二、 實驗設計

### (一) 溶液之配製：

#### 1. 標準 $\text{Cu}^{2+}$ 溶液之配製 ( $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100\text{M}$ )

- (1) 用感量為  $0.1\text{mg}$  的分析電子天平精稱  $6.355\text{g}$  銅導線 (先經去皮磨光, 純度為  $99.9995\%$ ), 溶於  $150\text{mL}$ ,  $6\text{N}$  的硝酸, 完全溶解後稀釋為  $900\text{mL}$ 。
- (2) 將前項溶液以  $1.0\text{N}$  的  $\text{NaOH}$  中和殘餘硝酸液加  $\text{NaOH}$  至恰好有  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$  之沉澱產生, 再逐滴加入  $6\text{N HNO}_3$  至沉澱恰好溶解, 去除多餘的  $\text{NaOH}$ 。
- (3) 將前項溶液稀釋至  $1000\text{mL}$ , 則  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100\text{M}$

#### 2. 標準氨溶液之配製： $[\text{NH}_3] = 1.00\text{M}$

- (1) 量取  $100\text{mL}$ ,  $15\text{M}$  的濃氨水稀釋成  $1000\text{mL}$ , 則濃度約為  $1.5\text{M}$ 。
- (2) 取前述稀氨水  $20.0\text{mL}$  徐徐加入  $35.0\text{mL}$ ,  $1.03\text{M}$  的  $\text{HCl}$  (事先標定過), 滴入 3 滴酚酞, 然後用  $0.500\text{M}$  的  $\text{NaOH}$  逆滴定至酚酞呈微紅色, 共用去  $\text{NaOH}$   $16.2\text{mL}$

$$C_{\text{N 氨水}} \times 20.0 + 0.500 \times 16.2 = 1.03 \times 35.0$$

$$C_{\text{N 氨水}} = 1.40\text{N}$$

$$C_{\text{M 氨水}} = 1.40\text{M}$$

- (3) 取前項濃度  $1.40\text{M}$  的氨水  $714.3\text{mL}$  稀釋成  $1000\text{mL}$ , 則

$$[\text{NH}_3] = 1.00\text{M}$$

## (二) 吸收光譜分析法

### 1. 背景掃描

- (1) 取 0.050 M 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液倒入石英槽，放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定，以波長 300 nm ~ 200 nm 掃描該溶液的吸收光譜
- (2) 取 0.50 M 的  $\text{NH}_3$  溶液倒入石英槽，放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定，以波長 300 nm ~ 200 nm 掃描該溶液的吸收光譜

### 2. 配位數 $X = 4$

- (1) 取 0.033 M 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 30 ml( 以 0.1 M 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液稀釋 )，加入 0.25 M 的  $\text{NH}_3$  溶液 30 ml ( 以 1.00 M 的  $\text{NH}_3$  溶液稀釋 )，形成銅氨錯離子的溶液
- (2) 將銅氨錯離子的溶液倒入石英槽，放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定，以波長 300 nm ~ 200 nm 掃描該溶液的吸收光譜

### 3. 配位數 $X = 3$

- (1) 取 0.050 M 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 30 ml( 以 0.1 M 的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液稀釋 )，加入 0.50 M 的  $\text{NH}_3$  溶液 16 ml ( 以 1.00 M 的  $\text{NH}_3$  溶液稀釋 )，形成銅氨錯離子的溶液
- (2) 將銅氨錯離子的溶液倒入石英槽，放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定，以波長 300 nm ~ 200 nm 掃描該溶液的吸收光譜

4. 配位數  $X = 2$

- (1) 取  $0.050\text{ M}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液  $35\text{ ml}$ (以  $0.1\text{ M}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液稀釋), 加入  $0.75\text{ M}$  的  $\text{NH}_3$  溶液  $10\text{ ml}$ (以  $1.00\text{ M}$  的  $\text{NH}_3$  溶液稀釋), 形成銅氨錯離子的溶液
- (2) 將銅氨錯離子的溶液倒入石英槽, 放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定, 以波長  $300\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  掃描該溶液的吸收光譜

5. 配位數  $X = 1$

- (1) 取  $0.050\text{ M}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液  $40\text{ ml}$ (以  $0.1\text{ M}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液稀釋), 加入  $0.5\text{ M}$  的  $\text{NH}_3$  溶液  $15\text{ ml}$ (以  $1.00\text{ M}$  的  $\text{NH}_3$  溶液稀釋), 形成銅氨錯離子的溶液
- (2) 將銅氨錯離子的溶液倒入石英槽, 放入紫外光及可見光吸收光譜儀測定, 以波長  $300\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  掃描該溶液的吸收光譜

(三) pH 計測定法

1. 配製下列組合的溶液

配位數  $X = 4$

- A.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$  , 30.0 ml = 3.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.750 \text{ M}$  , 30.0 ml = 22.50 mmole
- B.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.033 \text{ M}$  , 30.0 ml = 0.99 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.250 \text{ M}$  , 30.0 ml = 7.50 mmole
- C.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$  , 30.0 ml = 3.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M}$  , 30.0 ml = 30.0 mmole

配位數  $X = 3$

- A.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$  , 30.0 ml = 3.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M}$  , 17.0 ml = 17.0 mmole
- B.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ M}$  , 30.0 ml = 1.50 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.50 \text{ M}$  , 16.0 ml = 8 mmole
- C.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$  , 20.0 ml = 0.200 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.050 \text{ M}$  , 22.0 ml = 1.1 mmole

配位數  $X = 2$

- A.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$  , 20.0 ml = 2.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.75 \text{ M}$  , 12.0 ml = 9.00 mmole
- B.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ M}$  , 35.0 ml = 1.75 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.75 \text{ M}$  , 10.0 ml = 7.50 mmole
- C.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.025 \text{ M}$  , 30.0 ml = 0.75mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ M}$  , 14.0 ml = 3.50 mmole

配位數  $X = 1$

- A.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ M}$  , 40.0 ml = 4.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 1.00 \text{ M}$  , 15 ml = 15 mmole
- B.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.050 \text{ M}$  , 40.0 ml = 2.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.50 \text{ M}$  , 15 ml = 7.5 mmole
- C.  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.025 \text{ M}$  , 40.0 ml = 1.00 mmole 加  
 $[\text{NH}_3] = 0.25 \text{ M}$  , 14 ml = 3.5 mmole

## 2. pH 計的校正

- (1) 插上 pH 計的電線並打開電源
- (2) 將電極以蒸餾水沖淨並以拭鏡紙擦乾
- (3) 將電極放入  $\text{pH} = 7$  的緩衝液中，調整 pH 計的 pH 值為 7
- (4) 拿出電極以蒸餾水沖淨並拭乾，放入  $\text{pH} = 4$  的緩衝液中，調整 pH 計的 pH 值為 4
- (5) 經過兩點校正的 pH 計即可測定其他溶液的 pH 值

## 3. 溶液的 pH 值測定

將步驟(1)所配製的各組合溶液以校正過的 pH 計測定，記錄各溶液所測得的 pH 值，以推算各溶液中的  $[\text{OH}^-]$

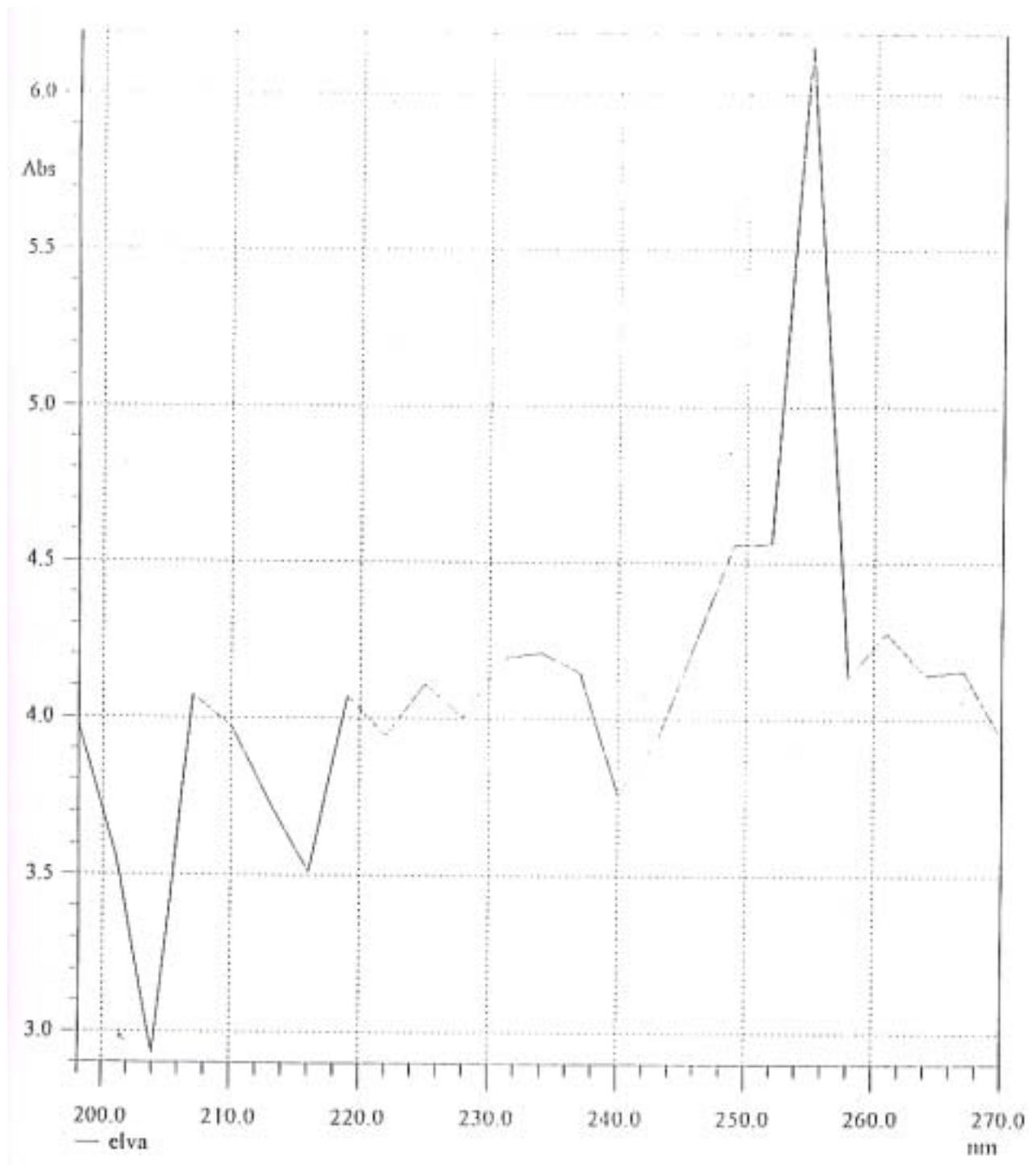
#### 4. 電導度滴定法

- (1) 取 0.010 M  $\text{Cu}^{2+}$  溶液 100ml 於燒杯中，將電導計的電極放到  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中
- (2) 將 1.00 M 的  $\text{NH}_3$  溶液放入滴定管，慢慢將  $\text{NH}_3$  溶液滴入  $\text{Cu}^{2+}$  溶液，記錄溶液的電導度變化。

## 陸、研究結果

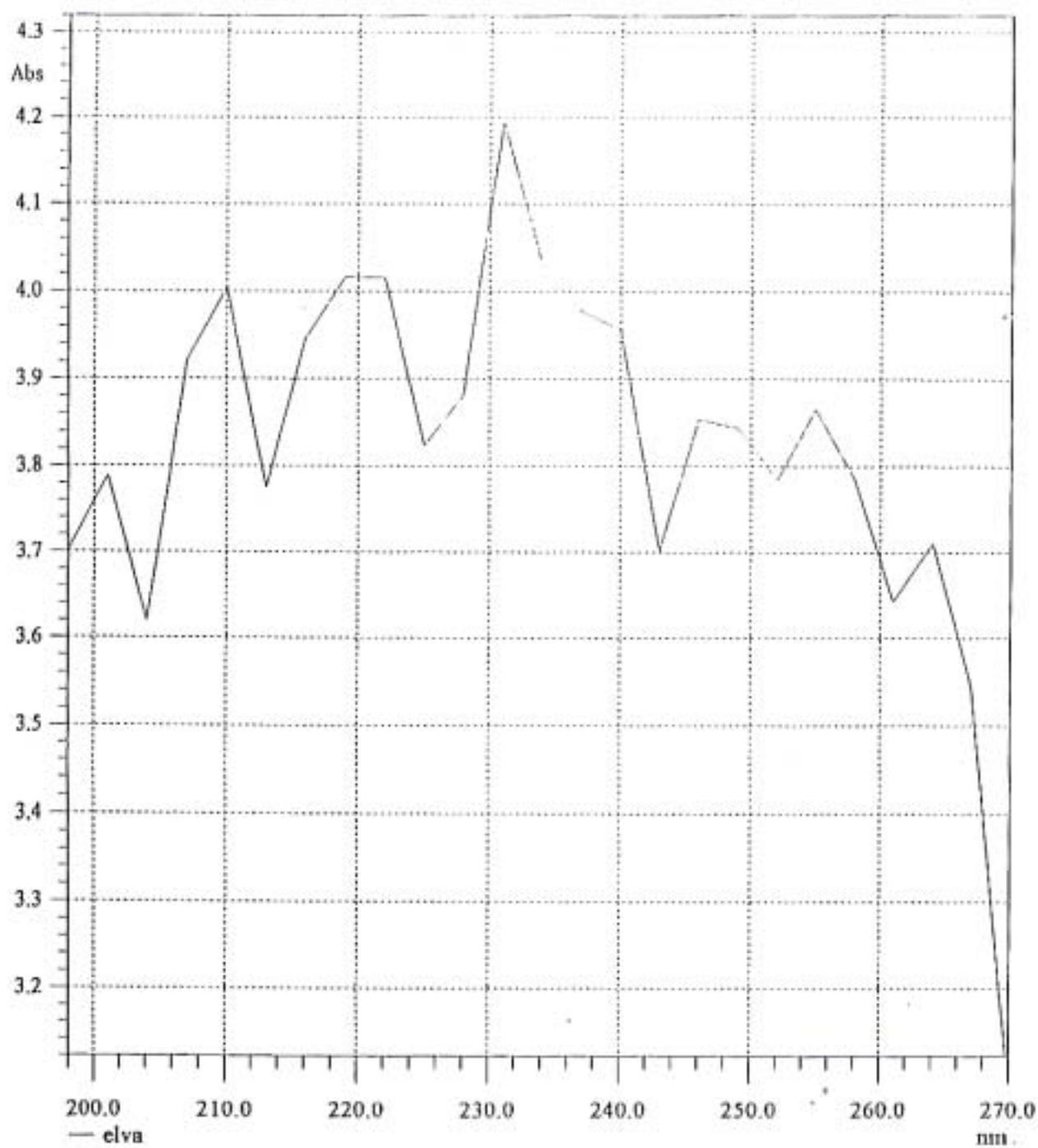
### 一、吸收光譜分析法

- (一) 圖譜一是只有  $\text{Cu}^{2+}$  之掃描曲線，可發現有一吸收峰在 255nm 處，四種銅氨錯離子之位置不同，圖譜六為氨水的掃描曲線在 230nm 至 240nm 間有一小銳峰，亦與四種離子的位置不同
- (二) 圖譜二是氨水之掃描曲線，在 230nm 至 240nm 間有一較為突出的小尖峰
- (三) 圖譜三為  $X = 4$  之掃描曲線利用儀器軟體減去圖譜一及圖譜二後，可明顯看見四個吸收峰各以 1、2、3、4 表示
- 1 表示  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
  - 2 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$
  - 3 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$
  - 4 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$
- (四) 圖譜四為  $X = 3$  之掃描曲線利用儀器軟體減去圖譜一及圖譜二後，因為  $\text{NH}_3$  之毫莫耳數不足以生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  所以只有三個吸收峰，各以 5、6、7 三個號碼表示
- 5 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$
  - 6 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$
  - 7 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$
- (五) 圖譜五為  $X = 2$  之掃描曲線利用儀器軟體減去圖譜一及圖譜二後，只有二個吸收峰以 8、9 兩個號碼表示
- 8 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$
  - 9 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$



銅(II)溶液掃描曲線

圖譜一



氨水溶液掃描曲線

圖譜二

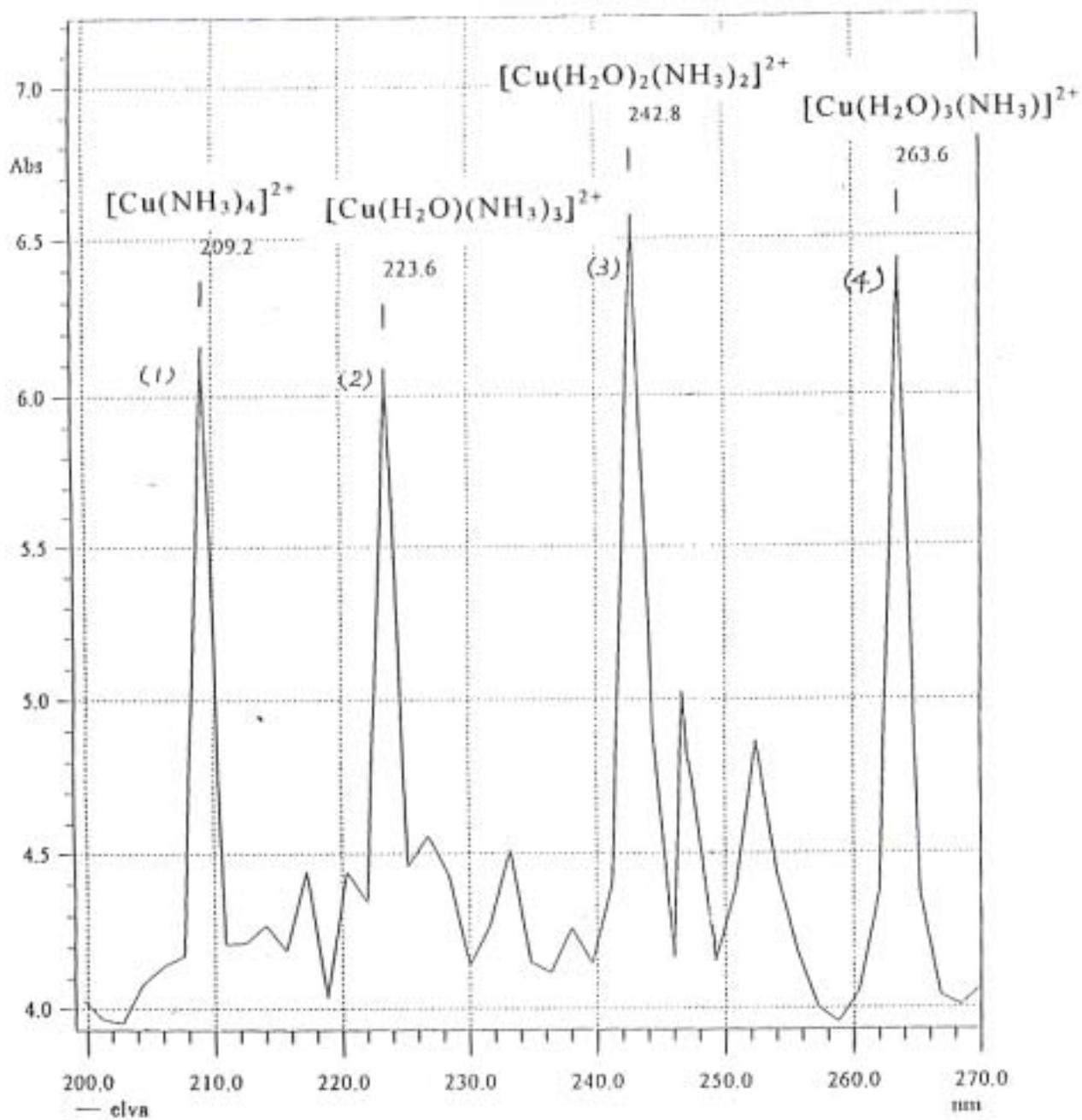
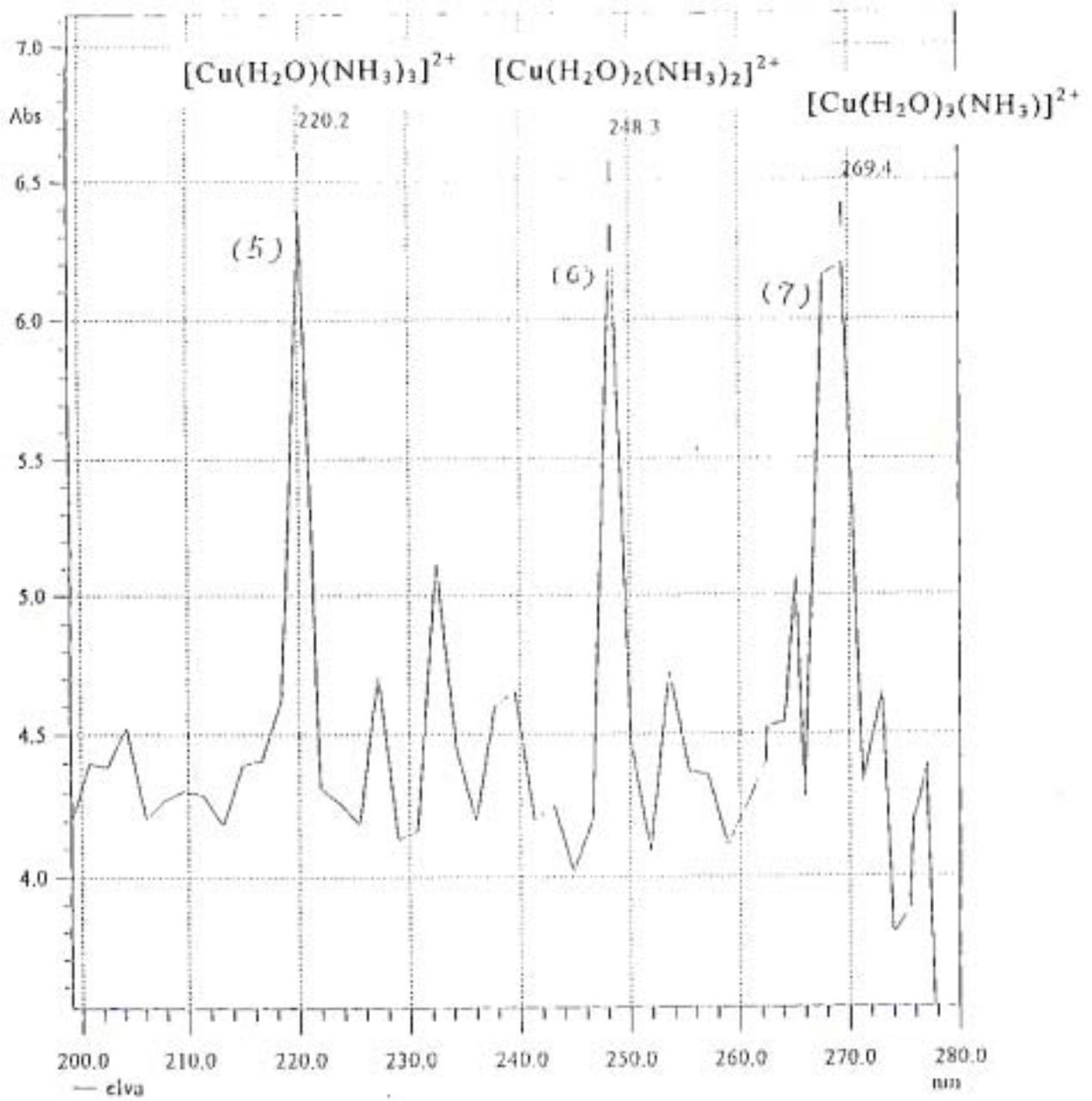
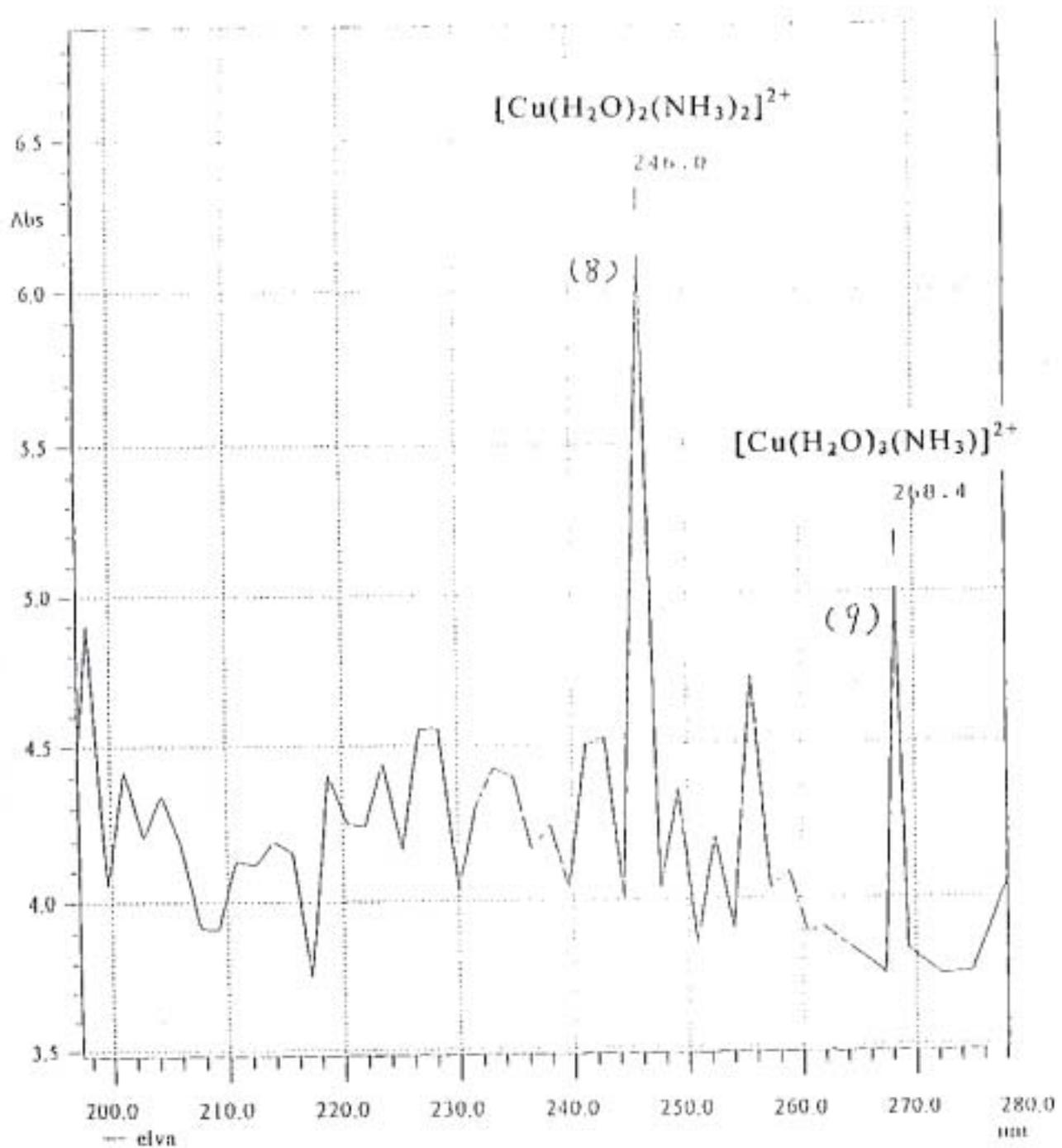


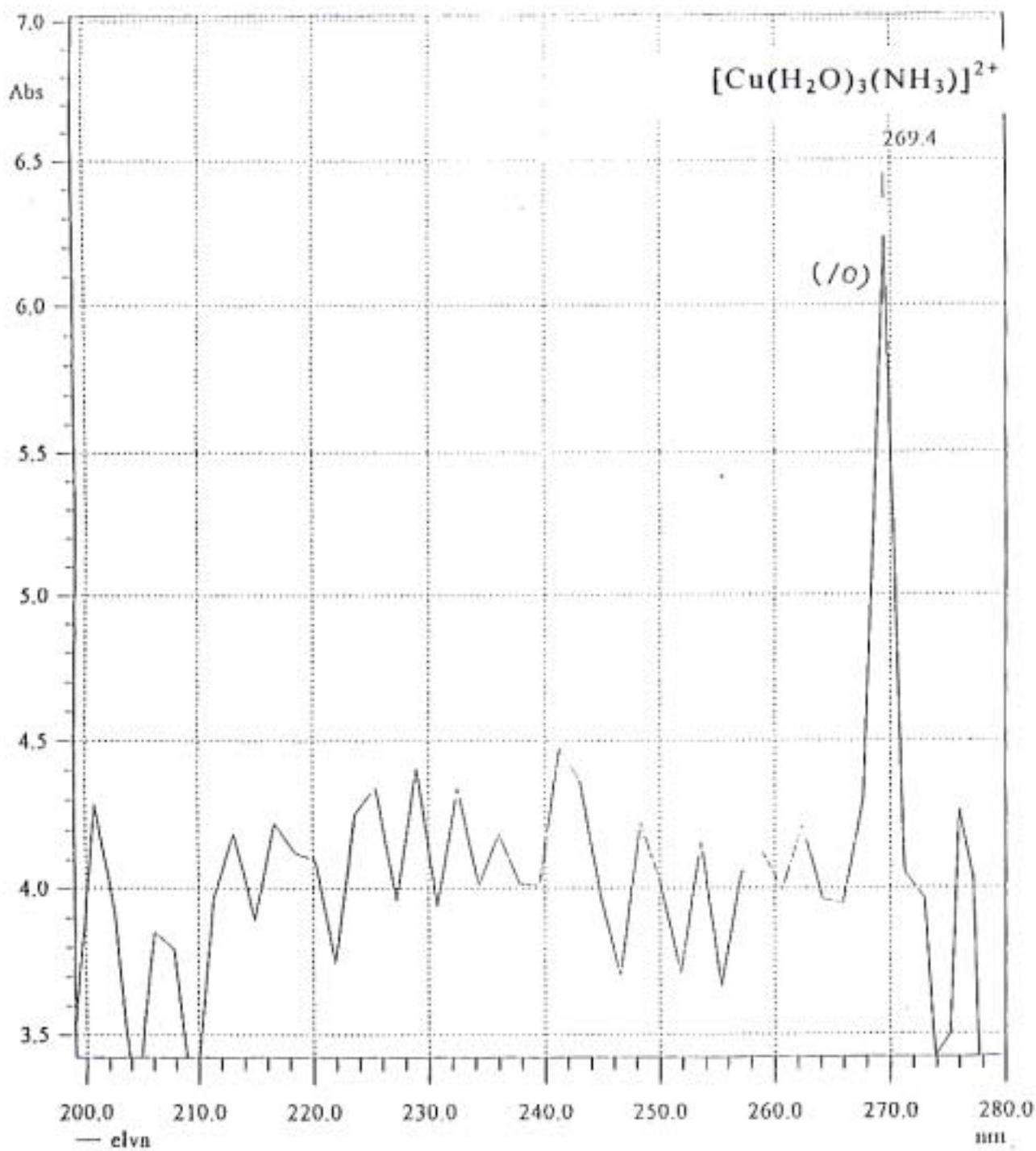
圖 三



圖譜四



圖譜五



圖譜六

(六) 圖譜六為  $X = 1$  之掃描曲線利用儀器軟體減去圖譜一及圖譜二後，只有一個吸收峰以 10 號表示

10 表示  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$

## 二、pH 計測定法

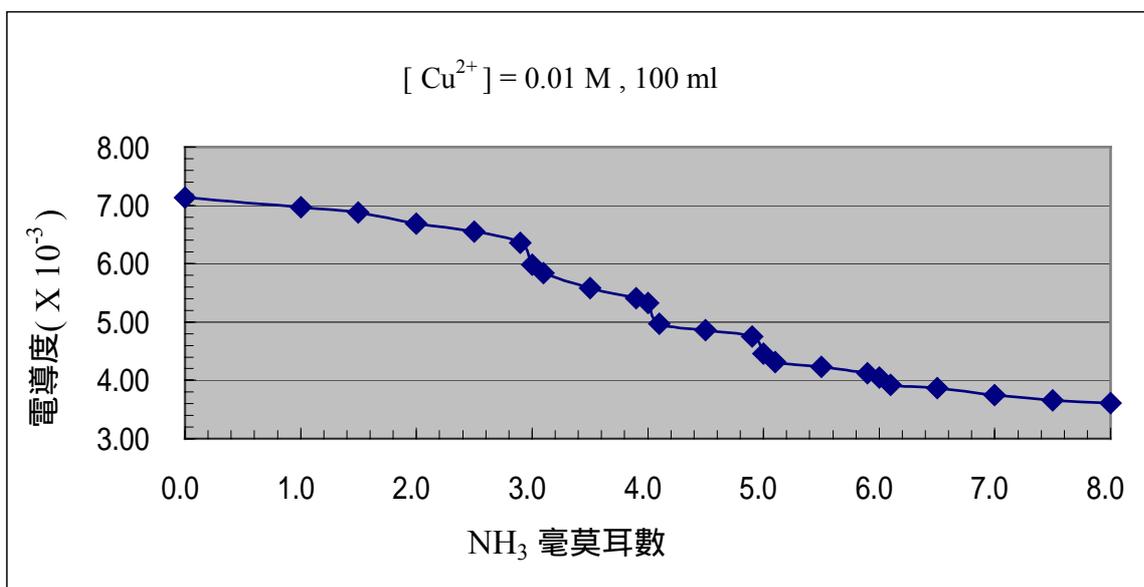
各組合溶液所測得的 pH 值及推算出的各溶液中的  $[\text{OH}^-]$  如下表

配位數		$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$\text{Cu}^{2+}$ 體 積 (ml)	$[\text{NH}_3]$ (M)	$\text{NH}_3$ 體 積 (ml)	pH 值	溶液的 $[\text{OH}^-]$ (M)
X = 4	A	0.100	30	0.75	30	9.15	$1.41 \times 10^{-5}$
	B	0.033	30	0.25	30	9.20	$1.58 \times 10^{-5}$
	C	0.100	30	1.00	30	9.55	$3.55 \times 10^{-5}$
X = 3	A	0.100	30	1.00	17	8.65	$4.47 \times 10^{-6}$
	B	0.050	30	0.50	16	8.55	$3.55 \times 10^{-6}$
	C	0.010	20	0.05	22	8.45	$2.82 \times 10^{-6}$
X = 2	A	0.100	20	0.75	12	8.62	$4.17 \times 10^{-6}$
	B	0.050	35	0.75	10	8.40	$2.51 \times 10^{-6}$
	C	0.025	30	0.25	14	8.70	$5.01 \times 10^{-6}$
X = 1	A	0.100	40	1.00	15	8.80	$6.31 \times 10^{-6}$
	B	0.050	40	0.50	15	8.80	$6.31 \times 10^{-6}$
	C	0.025	40	0.25	14	8.70	$5.01 \times 10^{-6}$

### 三、電導度滴定法

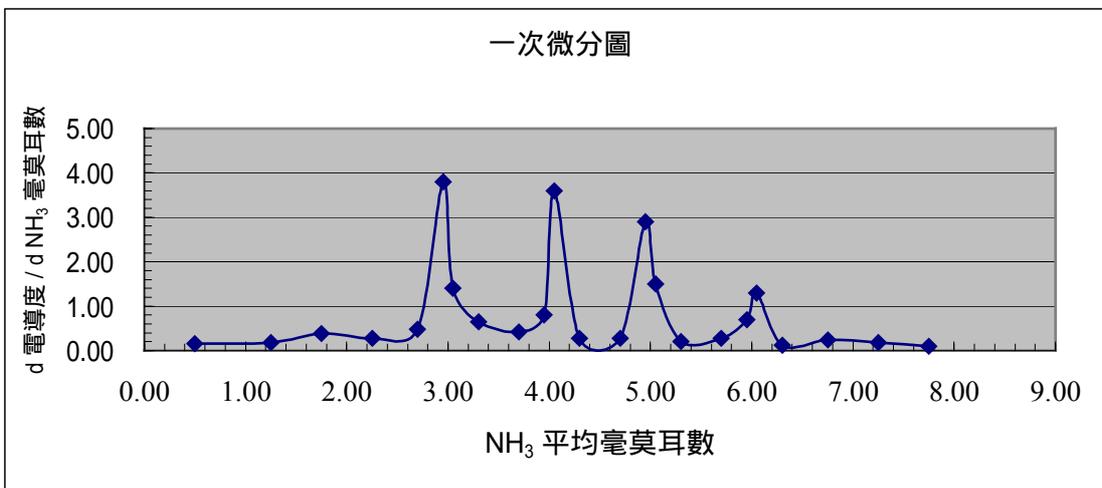
(一)  $[\text{Cu}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$  , 100 ml 以 1.00 M 的  $\text{NH}_3(\text{aq})$  滴定 ( 因為 1.00M , 1ml 恰好為 1.00 mmole , 所以作圖時橫軸直接以所加入的  $\text{NH}_3$  毫莫耳數為依據 )

加入氨水的毫莫耳數	0	1.0	1.5	2.0	2.5	2.9
電導度值 ( $\times 10^{-3}$ )	7.13	6.97	6.88	6.69	6.55	5.36
加入氨水的毫莫耳數	3.0	3.1	3.5	3.9	4.0	4.1
電導度值 ( $\times 10^{-3}$ )	5.98	5.84	5.58	5.41	5.33	4.97
加入氨水的毫莫耳數	4.5	4.9	5.0	5.1	5.5	5.9
電導度值 ( $\times 10^{-3}$ )	4.86	4.75	4.46	4.31	4.23	4.12
加入氨水的毫莫耳數	6.0	6.1	6.5	7.0	7.5	8.0
電導度值 ( $\times 10^{-3}$ )	4.05	3.92	3.87	3.75	3.66	3.61



(2) 因為滴定曲線的轉折點不夠明確，因此將上列數據作一次微分，則可清楚看到四個當量點

加入氨水的平均毫莫耳數	0.5	1.25	1.75	2.25	2.70	2.95
d 電導度 / d NH <sub>3</sub> 毫莫耳數	0.16	0.18	0.38	0.28	0.47	3.80
加入氨水的平均毫莫耳數	3.05	3.30	3.70	3.95	4.05	4.30
d 電導度 / d NH <sub>3</sub> 毫莫耳數	1.40	0.65	0.43	0.80	3.60	0.27
加入氨水的平均毫莫耳數	4.70	4.95	5.05	5.30	5.70	5.95
d 電導度 / d NH <sub>3</sub> 毫莫耳數	0.28	2.90	1.05	0.20	0.28	0.70
加入氨水的平均毫莫耳數	6.05	6.30	6.75	7.25	7.75	
d 電導度 / d NH <sub>3</sub> 毫莫耳數	1.30	0.12	0.24	0.18	0.10	



## 柒、 討論

### 一、 吸收光譜分析法

- (一) 本來我們以 UV 光譜儀掃描各溶液在可見光區的吸收光譜圖，結果所呈現的皆為寬大的吸收峰，不易作定性的判斷，經老師提示後改在紫外光區掃描，經選擇適當掃描速度及取樣頻率（數據點之間隔），可以得到相當尖銳的吸收峰，因此可作為定性之依據
- (二) 圖譜一是只有  $\text{Cu}^{2+}$  之掃描曲線，可發現在 255nm 處有一較大吸收峰，因此可判定此吸收峰為  $\text{Cu}^{+2}$  的吸收峰
- (三) 圖譜二是只有氨水之掃描曲線，在 230nm 至 240nm 間有一較為突出的小尖峰，因此可判定此吸收峰為氨水的吸收峰
- (四) 圖譜三 ~ 圖譜六皆為銅( )氨錯離子的掃描曲線利用儀器軟體減去圖譜一及圖譜二後，所看見的各吸收峰。在圖譜三中由於所加入的氨水足量，因此看到四個明顯吸收峰。但在圖譜四中因為氨水量減少，祇能看到三個吸收峰，同樣的情形在圖譜五因為氨水量再減少，祇能看到二個吸收峰，圖譜六則祇能看到一個吸收峰
- (五) 比較圖譜三 ~ 圖譜六各吸收峰的位置，我們可綜合判斷各吸收峰的銅氨錯離子型態(  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$  )，故直接標示於各吸收峰上
- (六) 在圖譜三的 2 號與圖譜四的 5 號吸收波長分別為 223.6nm 及 220.2nm 雖不完全一致，但在 200nm 至 230nm 之間並沒其他足夠強度之吸收峰，因此可視為同樣的吸收峰，代表同一物

種即為  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$

(七) 圖譜三的 3 號和 4 號兩吸收峰較強，可能因  $\text{NH}_3$  的過剩量不足，因此  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  與  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$  較易形成，故吸收峰較明顯，但基本上應該是和圖譜四的 6 號和 7 號代表相同的波峰

## 二、 pH 計測定法

如何應用 pH 計所測得的 pH 值來計算  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  中配位數 (X) 值：

(一) 依據反應：



1. 在過量  $\text{NH}_3$  之狀況下， $\text{NH}_4^+$  之莫耳數進似等於二倍  $\text{Cu}^{2+}$  之莫耳數：

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{2 (\text{Cu}^{2+} \text{ 莫耳數})}{\text{溶液體積}}$$

2. 殘留  $\text{NH}_3$  與生成的  $\text{NH}_4^+$  組成緩衝溶液，殘留  $[\text{NH}_3]$  可依下式計算：



$$\frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b$$

$$[\text{殘留 } \text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_b}$$

則殘留的  $\text{NH}_3$  之莫耳數為：

$$\text{殘留 } \text{NH}_3 \text{ 莫耳數} = [\text{殘留 } \text{NH}_3] \times (\text{溶液體積})$$

3.  $[(\text{NH}_3 \text{ 總莫耳數}) - (\text{殘留 } \text{NH}_3 \text{ 的莫耳數})] \div \text{Cu}^{2+} \text{ 莫耳數}$ ，  
就等於和  $\text{Cu}^{2+}$  反應時消耗之  $\text{NH}_3$  莫耳數，也就是反應式中  
( $X + 2$ )

(二) 在  $25^\circ\text{C}$  以 A、B 兩組混合液為例計算 X 值

	物種	濃度 (M)	體積 (ml)	毫莫耳數	實測 pH 值
A	$\text{Cu}^{2+}$	0.100	30.0	30.0	9.15
	$\text{NH}_3$	0.75	30.0	22.5	
B	$\text{Cu}^{2+}$	0.033	30.0	0.99	9.18
	$\text{NH}_3$	0.25	30.0	7.5	

1. A 組

$$(1) \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{2 \times 3.00}{60.0} = 0.1 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.15 \quad \text{pOH} = 4.85, \quad [\text{OH}^-] = 1.41 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$(2) \quad [\text{殘留 } \text{NH}_3] = \frac{0.100 \times 1.41 \times 10^{-5}}{1.80 \times 10^{-5}} = 0.078 \text{ M}$$

$$\text{殘留 } \text{NH}_3 \text{ 莫耳數} = 0.078 \times 60.0 = 4.68 \text{ 毫莫耳}$$

(3) 與每莫耳  $\text{Cu}^{+2}$  反應消耗的  $\text{NH}_3$  莫耳數

$$X + 2 = \frac{22.50 - 4.68}{3.00} = 5.94$$

$$X = 3.94 \text{ ( 接近於 4 )}$$

2. B 組

$$(1) \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{2 \times 0.99}{60.0} = 0.033 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.18 \quad \text{pOH} = 4.82 \quad , \quad [\text{OH}^-] = 1.51 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$(2) \quad [\text{殘留 NH}_3] = \frac{0.033 \times 1.51 \times 10^{-5}}{1.80 \times 10^{-5}} = 0.0277 \text{ M}$$

$$\text{殘留 NH}_3 \text{ 莫耳數} = 0.0277 \times 60.0 = 1.66 \text{ 毫莫耳}$$

$$(3) \quad X + 2 = \frac{7.50 - 1.66}{0.99} = 5.90$$

$$X = 3.90$$

(三) 所有組合之計算結果列於下表

由表中之結果可看出測定之結果與理論值相當接近，也證明銅( ) 氨錯離子的配位數有四種可能，再度證實  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  或  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$  都是存在

配位數		pH 值	溶液的 [OH <sup>-</sup> ] ( M )	溶液的 [NH <sup>+</sup> <sub>4</sub> ] ( M )	殘留的 NH <sub>3</sub> 毫 莫耳數	X + 2	X 值	平均 X 值
X = 4	A	9.15	1.41 X 10 <sup>-5</sup>	0.100	4.70	5.93	3.93	3.96
	B	9.20	1.58 X 10 <sup>-5</sup>	0.033	1.66	5.90	3.90	
	C	9.55	3.55 X 10 <sup>-5</sup>	0.100	11.83	6.06	4.06	
X = 3	A	8.65	4.47 X 10 <sup>-6</sup>	0.128	1.49	5.17	3.17	3.10
	B	8.55	3.55 X 10 <sup>-6</sup>	0.065	0.59	4.94	2.94	
	C	8.45	2.82 X 10 <sup>-6</sup>	0.010	0.06	5.19	3.19	
X = 2	A	8.62	4.17 X 10 <sup>-6</sup>	0.125	0.93	4.04	2.04	2.05
	B	8.40	2.51 X 10 <sup>-6</sup>	0.078	0.49	4.01	2.01	
	C	8.70	5.01 X 10 <sup>-6</sup>	0.034	0.42	4.11	2.11	
X = 1	A	8.80	6.31 X 10 <sup>-6</sup>	0.145	2.80	3.05	1.05	1.01
	B	8.80	6.31 X 10 <sup>-6</sup>	0.073	1.40	3.05	1.05	
	C	8.70	5.01 X 10 <sup>-6</sup>	0.037	0.56	2.94	0.94	

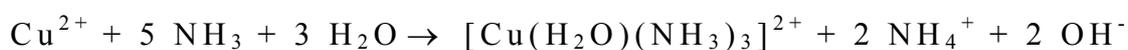
### 三、 電導度滴定法

(一) 由於光譜分析法及 pH 計測定法仍有少許程度的誤差，我們希望有更可信的資料來證明前述的四個銅氨錯離子的物種及每一種之配位數，因此最後採用電導度滴定法

(二) 為使滴定過程的稀釋效應可以忽略，因此我們讓滴定劑  $\text{NH}_3$  之濃度至少為被滴定劑  $\text{Cu}^{2+}$  的 100 倍以上

(三) 由測定結果的滴定曲線可看出轉折點並不明顯，但經由一次微分後，可清楚看到四個當量點，證實  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}$   $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$   $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  可逐步形成

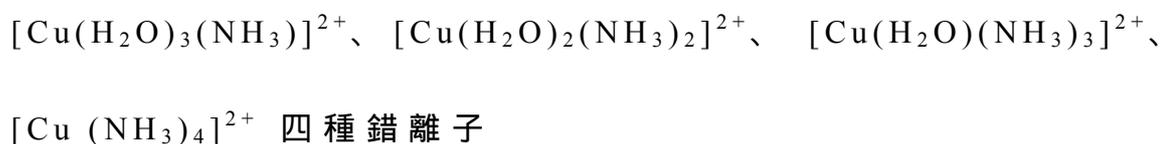
即依下反應式：



可以確認  $\text{NH}_3$  的毫莫耳數為  $\text{Cu}^{2+}$  毫莫耳數的 3、4、5 及 6 倍

## 捌、結論

一、經過將近四個月的努力，我們終於能夠証實有：

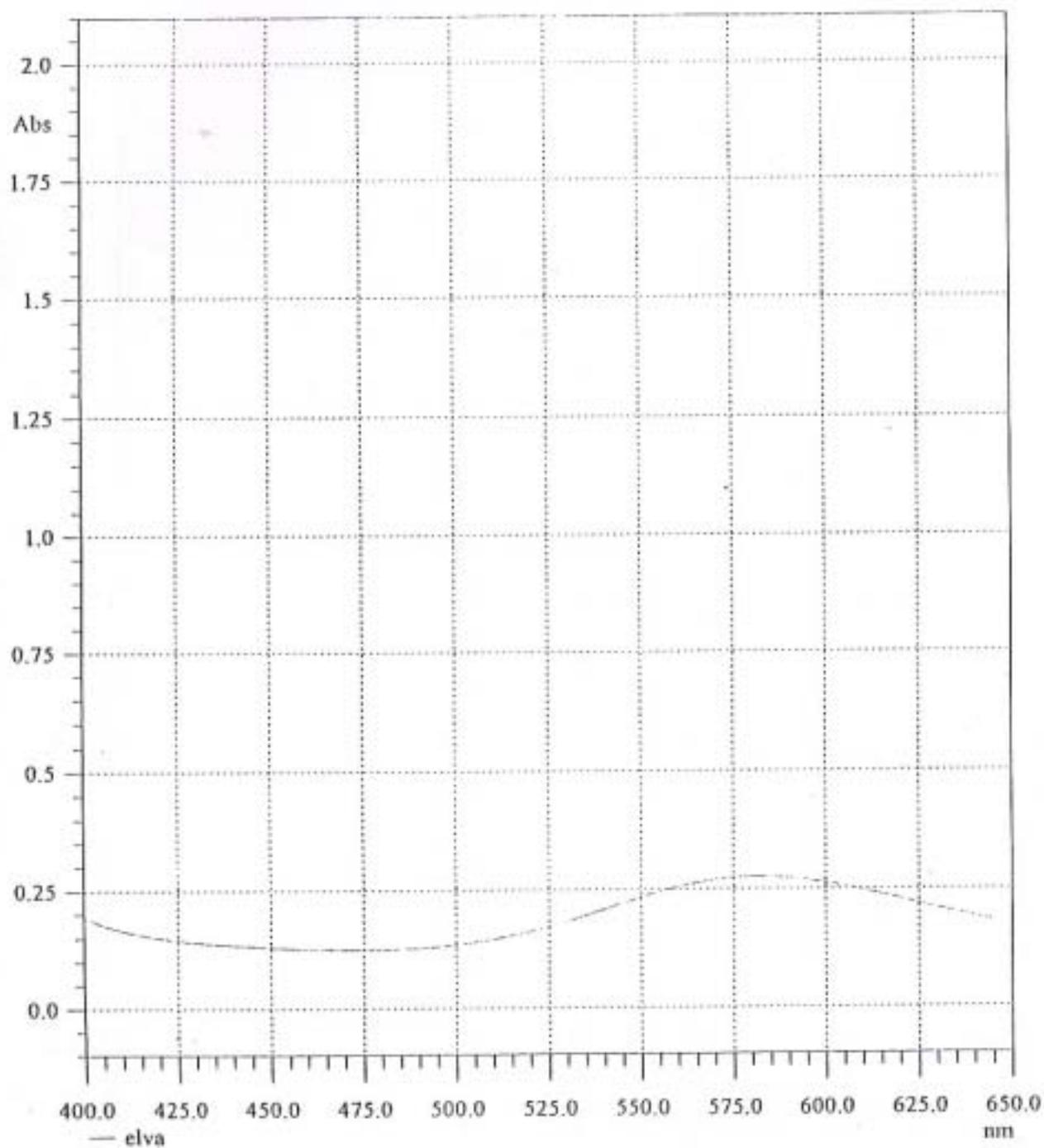


二、雖然教科書上早有敘述以上物種，但我們總想親自驗證，同時，經這一次實驗我們有幸能學習多種分析儀器的操作應用，這是很  
有啟發性的經驗

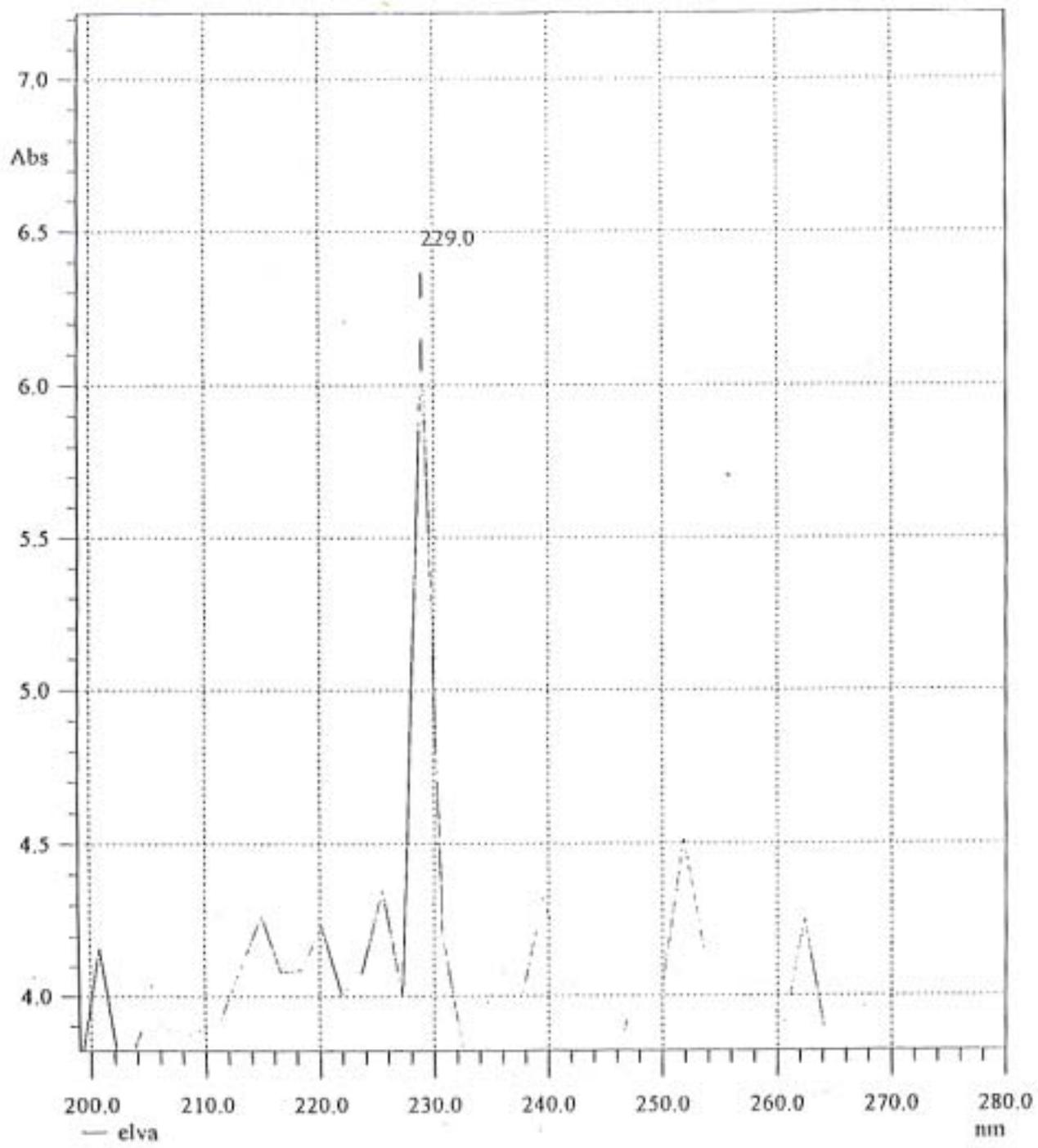
三、在 UV 吸收光譜實驗過程中，我們最初在 350nm 至 700nm 區域耗了不少心力，卻得不到可資參考的尖峰。後來老師交給我們一本冊子：GBC 的原子吸收光譜手冊，不能直接使用，但還是有參考價值：上面列有 Cu 的吸收波長，我們發現在 222.6nm、244.2nm、249.2nm、324.7nm、327.4nm 處皆有強烈吸收，因此啟發我們使用 200nm 至 350nm 的波長來做實驗，果然有效

(四) 我們也趁此對鋅氨錯離子及鎳氨錯離子做了簡單的光譜掃描，發現鋅氨錯離子在可見光區沒有吸收峰(請參閱圖譜七)，在紫外光區只有一個吸收峰(請參閱圖譜八)，顯示鋅氨錯離子僅以安定狀

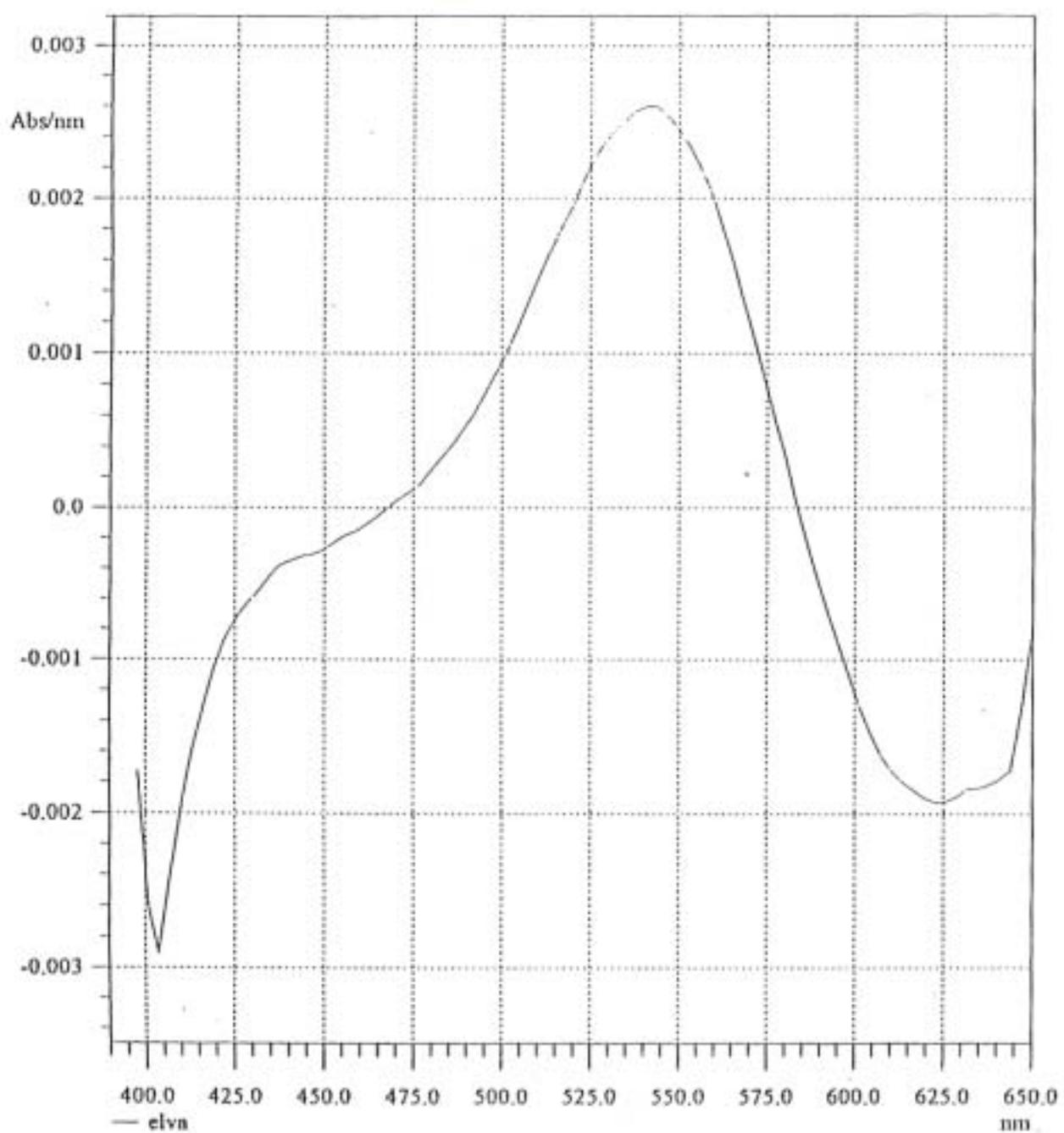
態  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  存在。而鎳氨錯離子之顏色與銅氨錯離子相似，在可見光區有一個寬大吸收峰，經第一次微分，可得到較尖銳吸收峰(請參閱圖譜九)，但在紫外光區卻有四個明顯的吸收峰(請參閱圖譜十)，其情況和銅氨錯離子相似



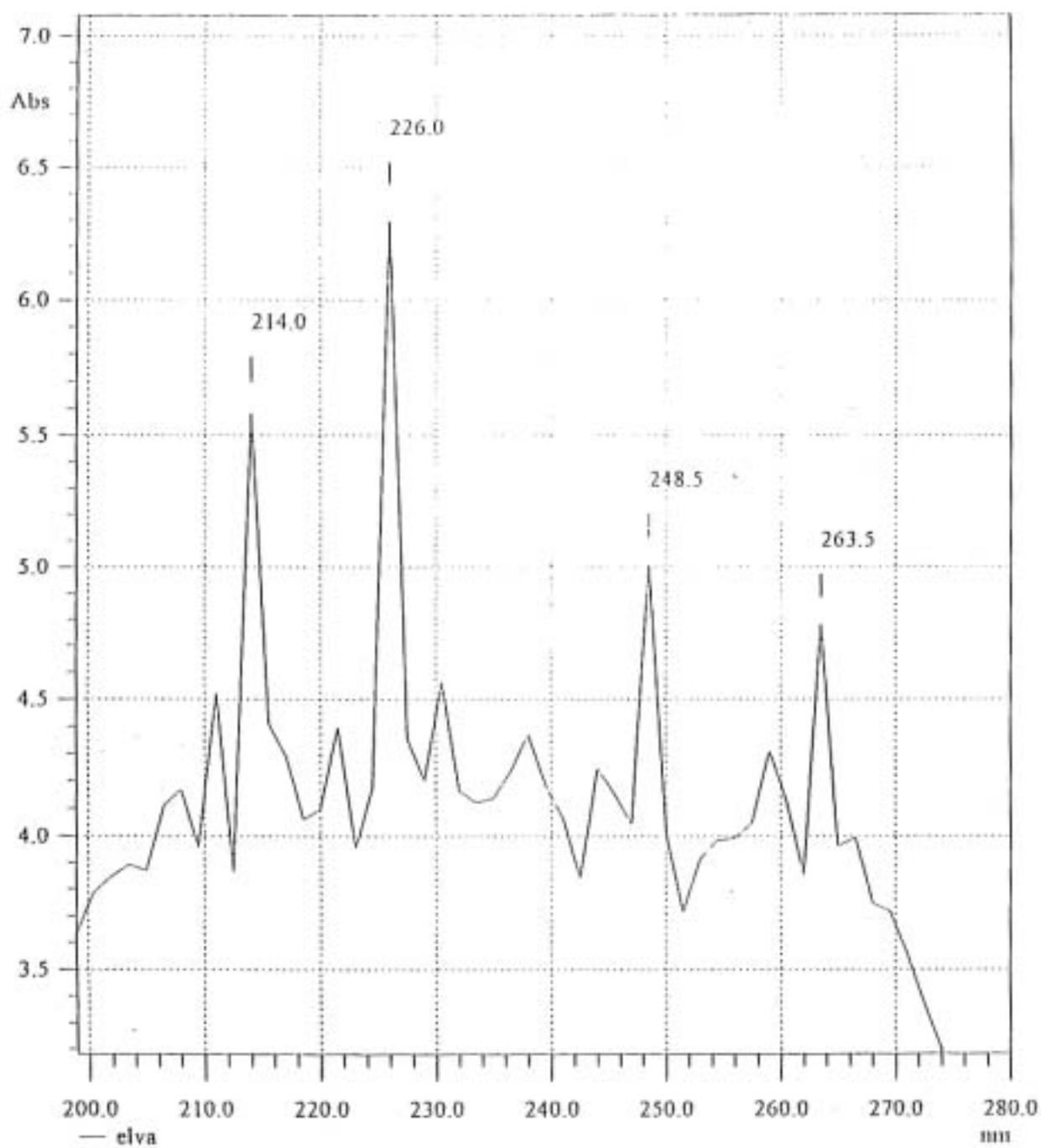
圖譜七



圖譜八



圖譜九



圖譜十

## 玖、參考資料

- 一、 GBC , MANUAL FOR ATOMIC ABSORPTION , P9-5 , COPPER
- 二、 陳壽南, 定量分析 , 九版 , 台北, 三民書局, P68 ~ P69 , 80 年
- 三、 曹美妍 譯 , 定量分析 , 二版 , 台北, 合記圖書, P229 ~ P245 ,  
P612 ~ P615 , 69 年
- 四、 陳陵援 , 儀器分析 , 六版 , 台北, 三民書局 , P62 ~ P70 , P287  
~ P296 , 78 年
- 五、 王應瓊 , 儀器分析 , 三版 , 台北, 中央圖書, P71 ~ P77 , P351  
~ P354 , 77 年
- 六、 賀孝雍譯 , 儀器分析 , 修訂版 , 台北, 曉園出版社, P215 ~  
P228 , P795 ~ P801 , 80 年