

製備碘化亞銅與其一系列反應

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學
教育部高中化學學科中心
schemistry0120@gmail.com

臺北市立第一女子高級中學周芳妃老師的「花裙子實驗」與本人兩年多前開發的「化學百寶箱」中的示範實驗，都涉及硫酸銅溶液與碘化鉀的反應。反應過程，顏色明顯變成紅棕色而且溶液變混濁；接著加入硫代硫酸鈉溶液後，紅棕色逐漸褪去，混濁顏色原預期呈白色（即碘化亞銅，CuI），但卻看到灰黑或灰白色，若不小心滴入過量硫代硫酸鈉溶液，溶液竟然變成無色澄清！過程中到底發生哪些反應？本人曾接獲多位老師的詢問，也已逐一回答，但想必仍有更多老師尚不知其所以然。這次藉著《臺灣化學教育》期刊的發行，於「高中化學教學疑難問題」專欄，將個人所知詳加敘述，供老師們參考。內容若有誤謬之處，也歡迎來信指正，使此一有趣的實驗能呈現真實面貌。

以下就是製備碘化亞銅的實驗步驟，並進行一系列的相關實驗。

■ 問 1：如何製備碘化亞銅？

1. 準備一杯 0.1 M 的 50 mL 硫酸銅溶液，如圖 1.1。
2. 以刮勺取少量碘化鉀晶體加入硫酸銅溶液中，攪拌，反應結果如圖 1.2 所示，記錄與說明如下：

記錄：溶液由淺藍色變成紅棕色混濁。

說明：溶液呈紅棕色，推測生成 I_3^- 。將硫酸銅溶液（註）倒入試劑瓶中，加入碘化鉀之後，再加入少許正己烷，搖盪，觀察有何現象發生。反應結果如圖 1.3 所示，左瓶為原有之硫酸銅溶液，中瓶為加入碘化鉀之後，溶液變色並呈混濁現象，右瓶為加入正己烷之後，搖盪、靜置，上層呈紫色，表示生成碘分子（ I_2 ）。這些反應如式[1]和[2]所示：

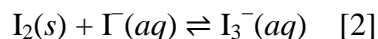
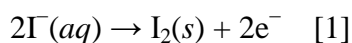


圖 1.1



圖 1.2

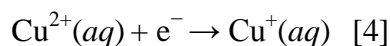
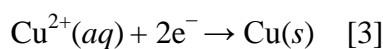


圖 1.3

即碘離子 (I^-) 氧化形成碘分子 (I_2)， I_2 再與 I^- 反應生成 I_3^- (紅棕色)。

註：此處硫酸銅溶液濃度為 0.01 M，使顏色變化容易觀察。

氧化還原反應必定同時發生，在式[1]中所述為氧化反應，表示必有另一反應物進行還原反應，此處應該是由銅離子 (Cu^{2+}) 扮演還原反應的角色，其可能反應有二，如式[3]和[4]所示：



燒杯中並未見到金屬銅的生成，故推測應該是進行反應[4]，也就是由這個反應製備出亞銅離子 (Cu^+)。



圖 2.1

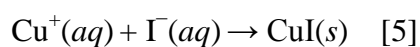


圖 2.2



圖 2.3

反應[1]中的 I^- 與反應[4]生成的 Cu^+ 結合形成 CuI 沈澱，但因存在紅棕色的 I_3^- ，故無法看出 CuI 沈澱的顏色，化學反應如式[5]所示：



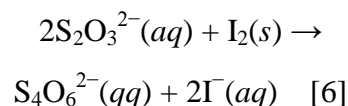
■ 問 2：氯化亞銅沈澱是什麼顏色？

1. 準備一瓶 1 M 的硫代硫酸鈉溶液，如圖 2.1 所示。
2. 以滴管吸取硫代硫酸鈉溶液，逐滴滴入問 1 之燒杯中，一邊滴一邊攪拌，記錄與說明如下。

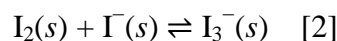
記錄：紅棕色逐漸褪去，如圖 2.2 所示。

說明：硫代硫酸鈉與碘分子 (I_2) 進行以下之

氧化還原反應，如式[6]所示：



因為碘分子 (I_2) 耗去，反應[2]向左進行，所以紅棕色逐漸褪去。

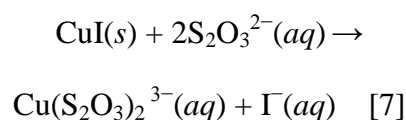


若是沈澱呈灰白色或灰黑色，表示其中仍有碘晶體 (黑色) 存在，持續加入硫代硫酸鈉溶液，直到沈澱物呈白色，如圖 2.3 所示。

■ 問 3：若快速滴入硫代硫酸鈉溶液，則白色沈澱會消失。為什麼？

說明：在「溶解度積」的教學單元中，都會提及以下一段話：氯化銀沈澱能溶於濃氨水，而溴化銀與碘化銀沈澱不溶；溴化銀沈澱能溶於硫代硫酸鈉溶液，而碘化銀沈澱不溶；碘化銀沈澱能溶於氰化鈉溶液。

白色沈澱消失，如圖 2.3 所示，顯然生成可溶於水的物質，應該就是形成錯離子，其反應如式[7]所示：



碘化銀沈澱不溶於硫代硫酸鈉溶液，為何亞銅離子 (Cu^+) 能溶？銅與銀皆為 11 族（或 1B 族）元素，銅位於第四週期，銀位於第五週期，故銀離子與碘離子鍵結比銅離子與碘離子鍵結有較大的共價性，需更強的配基才能使碘化銀溶解，而碘化銅共價性較小，以硫代硫酸鈉作為配基即可溶解碘化銅。

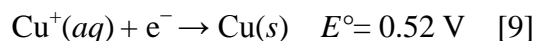
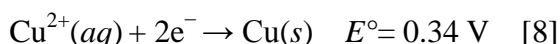
■ 教學上的應用

1. 於溶解度規則表之教學，可進行碘化亞銅沈澱的示範實驗。
2. 第一列過渡元素的電子組態，常強調 Cr 與 Cu 為符合 d 軌域半填滿或全填滿較穩定，所以 Cr 的價軌域電子組態為 $3d^5 4s^1$ 而非 $3d^4 4s^2$ ，Cu 的價軌域電子組態為 $3d^{10} 4s^1$ 而非 $3d^9 4s^2$ ，老師要求學生記下來。藉此示範實驗，可印證 Cu 的電子組態為何是 $3d^{10} 4s^1$ 。

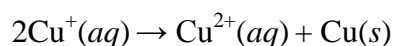
說明：過渡元素的鹽類常有不同顏色，是因其 d 軌域尚未填滿，電子於 d 軌域躍遷時，會吸收或放出可見光。由於碘化亞銅為白色沈澱，顯示亞銅離子 (Cu^+) 的 3d 軌域為全填滿狀態，亦即其價軌域電子組態為 $3d^{10}$ ，由此回推，原先 Cu 的電子組態為 $3d^{10} 4s^1$ ，因此其沉澱物與鋅離子 (Zn^{2+}) 相似，不吸收與放出可見光而呈白色。

3. 高中化學實驗室為何很少看到甚或看不到亞銅離子的相關鹽類？

說明：銅離子與亞銅離子的標準還原電位如式[8]和[9]所示：



由式[8]和[9]兩式得式[10]：



$$\Delta E^\circ = 0.18 \text{ V} \quad [10]$$

$\Delta E^\circ > 0$ ，表示這是自發性反應，也就是在水溶液中，亞銅離子會進行自身氧化還原反應，故實驗室難以保存含亞銅離子的相關鹽類。在此特別說明，在氣態時，亞銅離子的安定性是大於銅離子。