

製備碘化亞銅與其一系列反應的回饋與疑問

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學

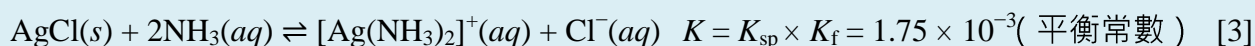
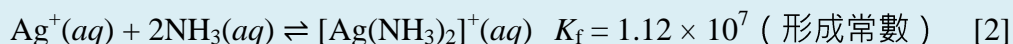
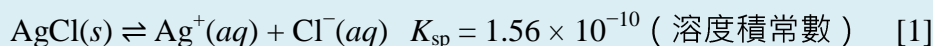
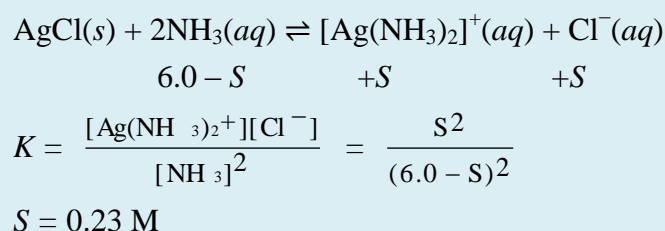
教育部高中化學學科中心

schemistry0120@gmail.com

於《臺灣化學教育》期刊創刊號之「高中化學教學疑難問題」專欄中，本人撰寫有關硫酸銅溶液與碘化鉀的反應生成白色碘化亞銅 (CuI) 的沈澱，及其在「沈澱反應」與「電子組態」等教學單元的意義，獲得不少高中化學老師們的正面回饋，頗感欣慰。但也有老師希望我進一步說明「為何碘化亞銅 (CuI) 能溶於硫代硫酸鈉溶液，而碘化銀 (AgI) 卻不溶

所示。

AgCl 於 6.0 M 氨水中之溶解度計算過程如下：



於硫代硫酸鈉溶液，必須以氰化鈉 (NaCN) 才能溶解之？」

「高中化學教學疑難問題」專欄就是提供老師們討論的平台，很高興第一期即有回響而且提出疑問，這就是本專欄期待看到的，希望老師們持續關切本專欄並參與討論。針對上述疑問，本人答覆如下。

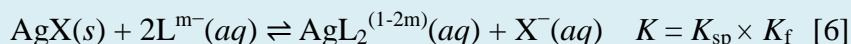
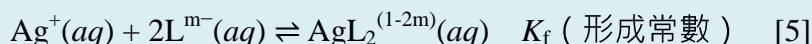
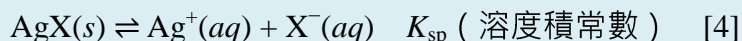
■ 平衡常數與溶解度

以氯化銀 (AgCl) 溶於 6.0 M 氨水為例，在 25°C 下，相關反應的常數如式[1]、[2]和[3]

經過計算，得 AgCl 的溶解度 (S) 為 0.23 M。依一般規定，S > 0.1 M 即為可溶，故氯化銀 (AgCl) 能溶於濃氨水。

含氯離子的式[1]、[2]和[3]擴大含鹵素離子，如 AgCl 擴大為 AgX (X = Cl、Br、I)，這些反應式擴大如式[4]、[5]和[6]所示。

在 25°C 下，銀離子 (Ag⁺) 在 6.00 M 氨水中的形成常數 (K_f) 為 1.12 × 10⁷。各種鹵化銀 (AgX) 的溶度積常數 (K_{sp})、鹵化銀與氨水反應而形成銀氨錯離子 ([Ag(NH₃)₂]⁺) 的平衡常數 (K) 以及鹵化銀在氨水的溶解度



■ CuI 和 AgI 在 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的溶解度

在 25°C ，CuI 和 AgI 在 $1.00 \text{ M } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的

溶解度積常數 (K_{sp})、它們與 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反應而形成錯離子的形成常數 (K_f) 和平衡常數 (K) 以及

(S) 如表 1 所示。

表 1 的溶解度顯示 AgCl 溶於 6.00 M 氨水，AgBr 和 AgI 氨水難溶於 6.00 M 氨水；這些溶解度大小並不相同，其排列順序為 $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgI}$ 。

在 25°C 下，AgI ($K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-16}$) 在 3.00 M 的氨水、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 CN^- 中的形成常數 (K_f) 及其反應的平衡常數 (K) 以及鹵化銀在氨水的溶解度 (S) 如表 2 所示。

表 2：碘化銀的各種常數和溶解度

配基	K_f	$K = K_{\text{sp}} \times K_f$	$S \text{ (M)}$
NH_3	1.12×10^7	1.68×10^{-9}	1.2×10^{-4}
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2.89×10^{13}	4.33×10^{-3}	0.18
CN^-	1.26×10^{21}	1.89×10^5	1.5

表 2 的溶解度顯示 AgI 難溶於 3.00 M 的氨水和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，AgI 可溶於 3.00 M 的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 CN^- ；這些溶解度大小並不相同，其排列順序為 $\text{CN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{NH}_3$ 。

表 3：碘化銀的各種常數和溶解度

MI	K_{sp}	K_f	$K = K_{\text{sp}} \times K_f$	$S \text{ (M)}$
CuI	5.0×10^{-12}	5.0×10^{13}	2.5×10^2	15.8
AgI	1.5×10^{-16}	2.89×10^{13}	4.33×10^{-3}	0.058

表 1：鹵化銀的各種常數和溶解度

AgX	K_{sp}	$K = K_{\text{sp}} \times K_f$	$S \text{ (M)}$
AgCl	1.56×10^{-10}	1.75×10^{-3}	0.23
AgBr	7.7×10^{-13}	8.6×10^{-6}	0.017
AgI	1.5×10^{-16}	1.7×10^{-9}	2.5×10^{-4}

溶解度 (S) 如表 3 所示。

由表 3 可看出 CuI 在 $1.00 \text{ M } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的溶解度遠大於 AgI，此結果再度印證第一期所提「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。」

■ 參考資料

1. Daniel C. Harris · Quantitative Chemistry Analysis · W. H. Freeman and Company NY.
2. 浙江大學普通化學教研組，普通化學，高教出版社。