

硫酸銅晶體的結構探討：內容更正和進階探討

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

所示。

■ 更正啟事

本人於《臺灣化學教育》第三期撰寫之文章〈硫酸銅晶體的結構探討〉，近期上課與學生分享時，學生提出一些問題，本人當場意識到我犯了嚴重錯誤，因此趕緊寫這篇更正版，以免誤導讀者，甚至造成引用者發生更嚴重的問題。以下是更正後內容和進階探討，請各位指教。

■ 無水和五水合硫酸銅晶體和粉末的外觀

無水硫酸銅 (CuSO_4 , copper(II) sulfate anhydrous) 粉末的顏色呈無色，如圖 1 所示。五水合硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, copper(II) sulfate pentahydrate) 晶體呈現藍色，而粉末狀則呈現藍綠色，如圖 2

圖 1：無水硫酸銅 (CuSO_4) 粉末 (右) 及其粉末滴加水後 (左) 的外觀 (圖片來源：由左而右，

[https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_sulfate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_sulfate)，
[https://simple.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_sulfate](https://simple.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_sulfate))



圖 2：五水合硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 晶體 (左) 及其粉末 (右) 的外觀 (圖片來源：由左而右，

[https://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_sulfate](https://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_sulfate)



e ·

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(II\)-sulfate-pentahydrate-sample.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-pentahydrate-sample.jpg))

■ 內容更正：五水合硫酸銅晶體的結構

一、第三期的原文描述到：結合兩個硫酸銅的硫酸根誤植為上下各 1 個，如圖 3 所示。這樣的結構會導致硫酸銅 (CuSO_4) 所帶的結晶水之個數是錯誤的。計算其結晶水如下：

1. 原圖：以圖 3 的左半邊的銅離子 (Cu^{2+}) 來看，它的上下方各有 1 個硫酸根 (SO_4^{2-})，但其中的一個硫酸根與其他銅離子共用。因此，此處的銅離子的硫酸根個數為 1，符合五水合硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 晶體化學式中 $\text{Cu}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 1 : 1$ 。此外，此一銅離子的周圍有 4 個配位鍵結的水分子 (H_2O)，完全屬於這個銅離子。
2. 原圖的延伸。以圖 3 的整張圖來看，位於中間上下各有 1 個水分子，它們與結構的左右兩邊以氫鍵結合在一起。此 2 個水分子中，左方的銅離子分到 1 個水分子，加上 4 個配位鍵結的水分子，共計 5 個水分子，「似乎」符合「五水合」這個名稱。然而，錯誤就是發生在此！因為晶體會往四周延伸，因此延伸至左右的部份又有四個水分子，與這兩個結構以氫鍵結合在一起，這四個水分子以黃色表示，如圖 4 所示。這樣一來，每個銅離子再分到 1 個水分子，水分子的總個數是 6

個而非 5 個，硫酸銅晶體化學式將是 $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。因此，圖 4 之結構圖也是錯的。

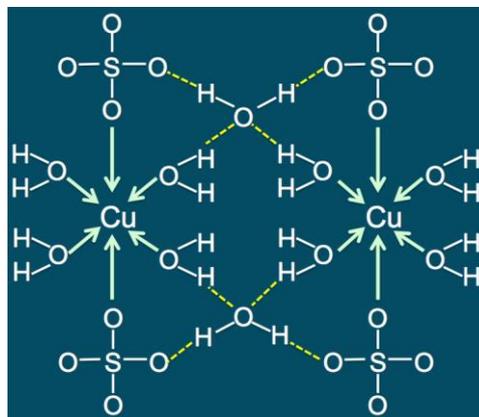


圖 3：第三期原文描述的五水合硫酸銅晶體之結構圖（左），這張圖的結構式不正確。

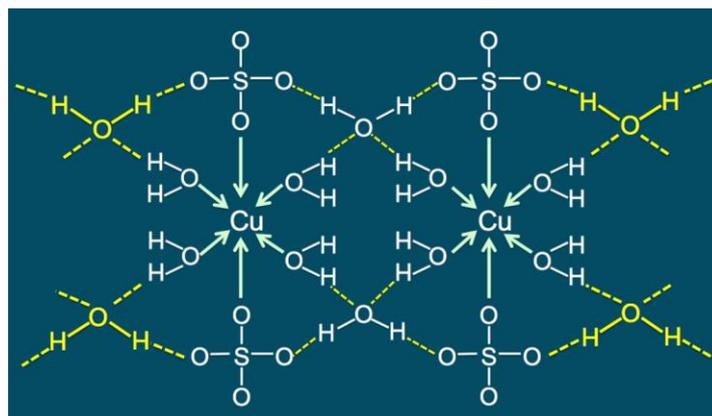


圖 4：延伸後的五水合硫酸銅晶體之結構圖（右），這張圖的結構式仍然不正確。

二、更正：結合兩個硫酸銅的結晶水應只有 1 個。硫酸銅晶體的化學式與所帶結晶水個數的計算如下：

1. 以圖 5 的來看，銅離子與硫酸根結合的結晶水個數與圖 3 相同。再者，銅離子的周圍有 4 個配位鍵結的水分子，所有的結晶水屬於這個銅離子。
2. 更正說明：只有 1 個水分子與左右兩個結構以氫鍵結合在一起，左右各分到 $\frac{1}{2}$

個水分子。與圖 4 相似，將晶體往四周延伸，如圖 6 所示，因此延伸至左右的部份將又有 1 個水分子與兩個結構以氫鍵結合在一起，這樣一來，每個銅離子將再分到 $\frac{1}{2}$ 個水分子，加上前述 $\frac{1}{2}$ 個水分子，共 1 個水分子。再者，銅離子有 4 個配位鍵結的水分子和以氫鍵結合的 1 個水分子，得到水分子的總個數是 5 個，符合硫酸銅晶體的化學式： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

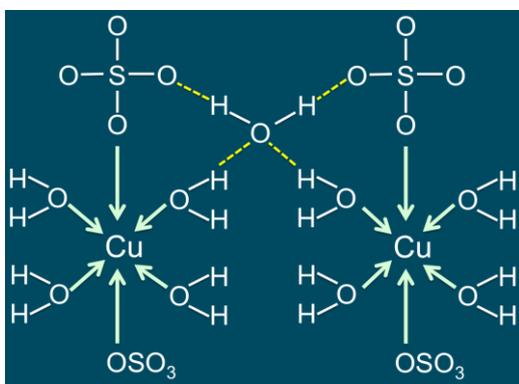


圖 5：更正後的部分結構圖，這張圖的結構式不完整。

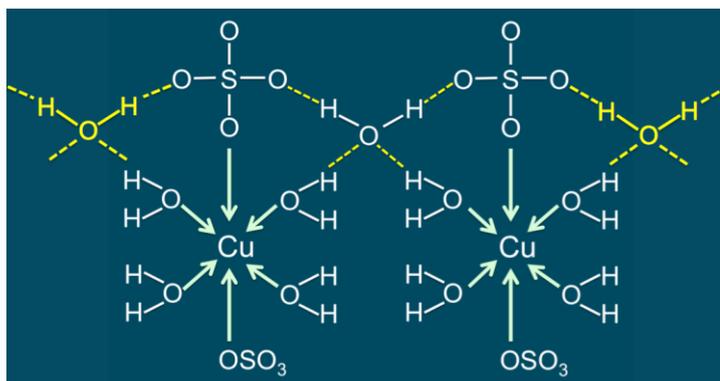


圖 6：更正後五水合硫酸銅晶體延伸的結構圖，這張圖的結構式才正確。

■ 內容更正：五水合硫酸銅晶體受熱失去結晶水的過程

一、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶體加熱至 102°C 時

1. 第三期的原文描述到：與銅離子配位且不與其他配位基生成氫鍵的水分子，先脫離 2 個 H_2O 而生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，如圖 7 (左) 所示。
2. 更正說明：圖 7 (左) 兩旁上方的兩個水分子 (H_2O 被框住的上方兩個紅框) 在延伸結構圖中，與圖 4 相同，其實兼具配位鍵與氫鍵，與下方兩個水分子僅具配位鍵，兩種水分子的鍵結是不同的，因此不會在相同的溫度 (102°C) 同時失去。應該是結構式下方的兩個水分子僅具配位鍵，如圖 7 (右) 所示。失去的這 4 個水分子，分屬兩單元的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶體，每一單元平均失去 2 個 H_2O ，所以化學式為 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

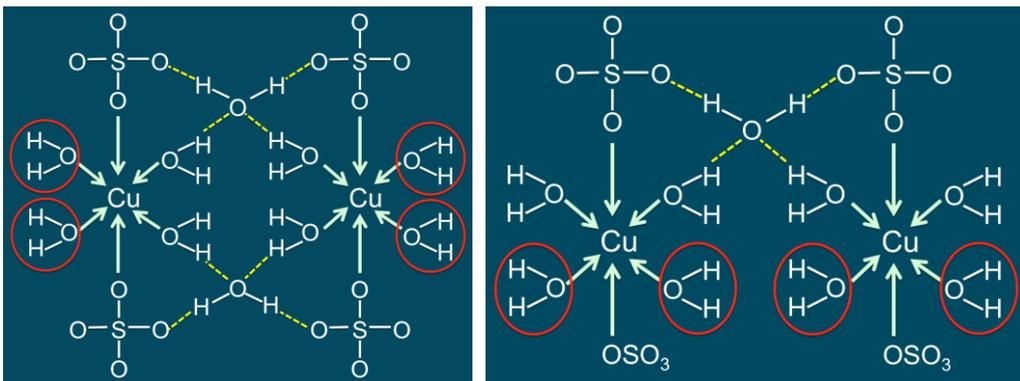


圖 7: 加熱至 102°C 失去的結晶水(左·原文), 加熱至 102°C 失去的結晶水(右·更正)

二、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶體加熱至 113°C 時

1. 第三期的原文描述到：與銅離子配位且與其他配位基生成氫鍵的水分子，隨之脫離 2 個 H_2O 而生成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，如圖 8 (左) 所示。
2. 更正說明：在 113°C 時，失去的應該是兼具配位鍵與氫鍵的水分子，也就是中間的 4 個 H_2O (被紅框框住者)，如圖 8 (右) 所示。失去的這 4 個水分子，分屬兩單元的 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶體，每一單元平均失去 2 個 H_2O ，所以化學式為 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

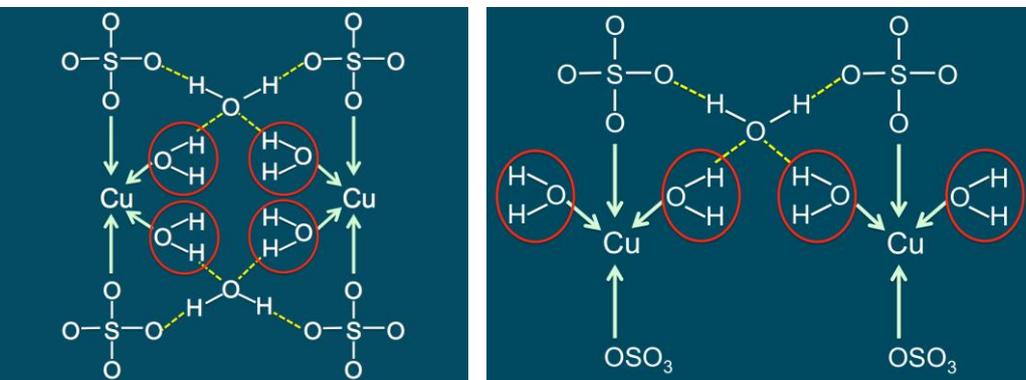


圖 8: 加熱至 113°C 失去的結晶水(左·原文), 加熱至 113°C 失去的結晶水(右·更正)

三、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶體加熱至 258°C 時

1. 第三期的原文描述到：與硫酸根離子生成氫鍵的水分子，隨之脫離 1 個 H_2O 而生成不帶有結晶水的白色硫酸銅 (CuSO_4)，如圖 9 (左) 所示。
2. 更正說明：加熱至 258°C 時，失去的是以氫鍵結合兩個硫酸銅晶體的水分子 (被紅框框住者)，如圖 9 (右) 所示。失去這個 H_2O 後，化學式就從 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 變為 CuSO_4 ，也就是沒有結晶水、白色的硫酸銅。

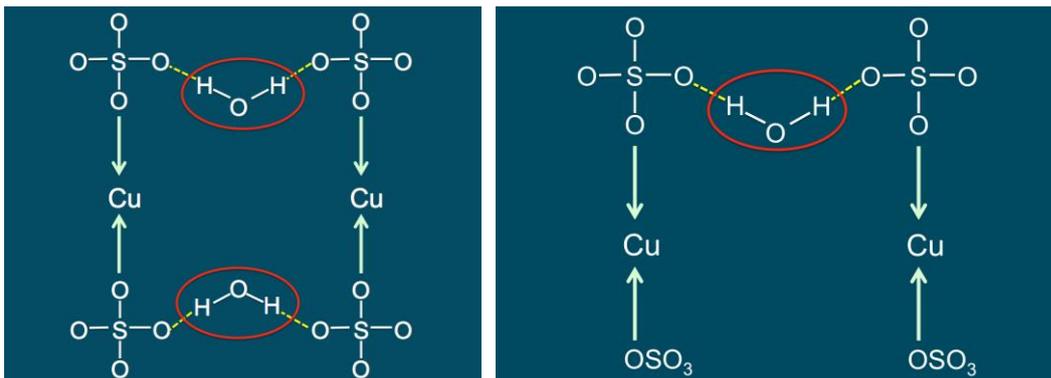


圖 9：加熱至 258°C 失去的結晶水（左，原文），加熱至 258°C 失去的結晶水（右，更正）

■ 進階探討

上述的更正圖示之說明為 2D 平面，不易看出並瞭解此化合物的結晶立體結構。下面以結晶學的 3D 立體圖示，進階地探討無水硫酸銅和五水合硫酸銅的球棒模型（ball and stick model）和原型結構（prototypical structure）以及單位晶格（unit cell）內的各原子的數目。

一、無水硫酸銅晶體的結構及其單位晶格

讓我們從 3D 球棒模型和原型結構來看無水硫酸銅晶體的結構。圖 10（左）為無水硫酸銅 3D 球棒模型，圖 10（右）則為 3D 原型結構，兩圖內的長方體代表無水硫酸銅的單位晶格。其硫酸根（ SO_4^{2-} ）與銅離子（ Cu^{2+} ）個數計算如下：

1. 單位晶格中有 4 個硫酸根；
2. 銅離子的個數，計算如下：
 - (1) 立方體的 8 個頂點為銅離子屬於此單位晶格的銅離子個數為 $8 \times \frac{1}{8} = 1$ 個，
 - (2) 立方體的 4 個邊上各有 1 個銅離子，屬

於此單位晶格的銅離子個數為 $4 \times \frac{1}{4} = 1$ 個。

(3) 立方體的 2 個面上各有 1 個銅離子，屬於此單位晶格的銅離子個數為 $2 \times \frac{1}{2} = 1$ 個。

(4) 內部有 1 個銅離子屬於此單位晶格。

(5) 銅離子總個數 = $1 + 1 + 1 + 1 = 4$ 。

3. 從 1 和 2 可得，銅離子個數：硫酸根個數 = $\text{Cu}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} = 4 : 4 = 1 : 1$ ，符合無水硫酸銅的化學式 CuSO_4 。

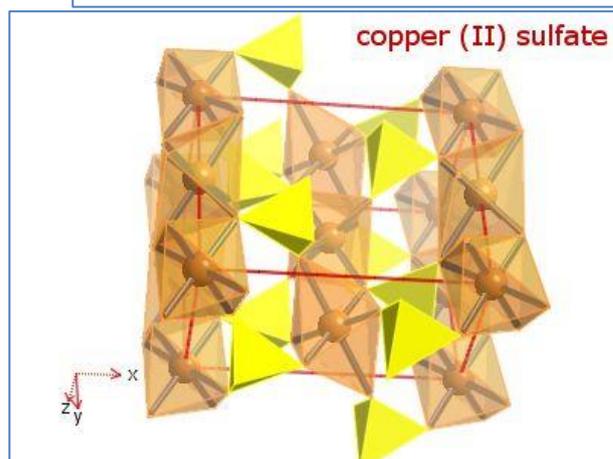
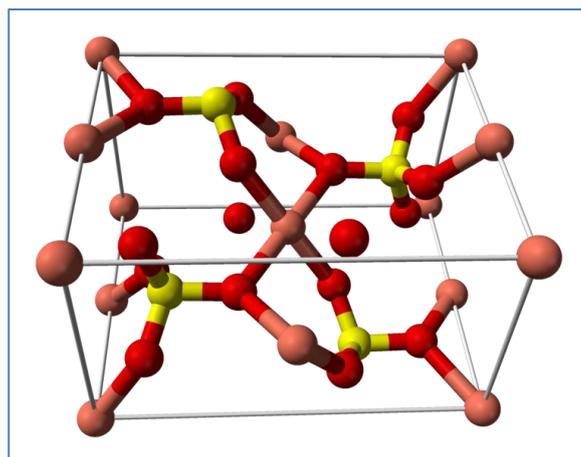


圖 10：無水硫酸銅晶體的 3D 球棒模型（左）和 3D 原型結構（右）。左圖中的黃色圓球代表硫原子，紅色圓球代表氧原子，

橘紅色圓球代表銅離子。右圖中的黃色四面體代表硫酸根，棕色八面體的中央圓球代表銅離子。

(圖片來源：由左而右，

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(II\)-sulfate-unit-cell-3D-balls.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-unit-cell-3D-balls.png)，

http://www.webelements.com/compounds/copper/copper_sulphate.html)

二、五水合硫酸銅晶體的結構及其單位晶格

讓我們從 3D 球棒模型和 3D 原型結構來看五水合硫酸銅晶體的結構。圖 11 (左) 為五水合硫酸銅 3D 球棒模型，圖內的長方形代表五水合硫酸銅晶體結構的重複單位，圖 11 (右) 則為 3D 原型模型，圖內的長方體代表五水合硫酸銅的單位晶格。以下分別以 3D 球棒模型與 3D 原型結構計算五水合硫酸銅晶體各原子的個數。

以圖 11 (左和中，中圖為左圖的局部放大) 球棒模型的長方形而言，此圖中的黃色圓球代表硫原子，紅色圓球代表氧原子，灰色圓球代表氫原子，橘紅色圓球代表銅原子。其硫酸根 (SO_4^{2-})、銅離子 (Cu^{2+}) 及水分子 (H_2O) 個數計算如下：

1. 長方形中有 2 個硫酸根；
2. 銅離子的個數，計算如下：
 - (1) 長方形的 4 個頂點為銅離子，屬於此長方形的銅離子個數為 $4 \text{ 個} \times \frac{1}{4} = 1 \text{ 個}$ ，
 - (2) 長方形的中心有 1 個銅離子，
 - (3) 由上得知，銅離子總個數 $= 1 + 1 = 2$ 。
3. 水分子的個數，計算如下：
 - (1) 長方形的 4 個頂點為銅離子，每個銅離

子各有 4 個配位的水分子，合計有 16 個水分子，屬於此長方形的水分子個數為 $16 \text{ 個} \times \frac{1}{4} = 4 \text{ 個}$ ，

- (2) 長方形中心的銅離子，其 4 個配位的水分子屬於此長方形，
 - (3) 長方形中另有 2 個水分子屬於此長方形，
 - (4) 由上得知，水分子總個數 $= 4 + 4 + 2 = 10$ 。
4. 從 1、2 及 3 可得，重複單位的長方形中，銅離子個數：硫酸根個數：水分子個數 = $\text{Cu}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 2 : 10 = 1 : 1 : 5$ ，符合五水硫酸銅的化學式 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

以圖 11 (右) 原型結構內表示單位晶格的長方體而言，這兩圖的黃色四面體代表硫酸根，紅色八面體的中央圓球代表銅離子，灰黑色折狀物代表水分子。其硫酸根 (SO_4^{2-})、銅離子 (Cu^{2+}) 及水分子 (H_2O) 個數計算如下：

1. 長方體中有 8 個硫酸根 (黃色) 在邊上，屬於此單位晶格的硫酸根個數為 $8 \text{ 個} \times \frac{1}{4} = 2 \text{ 個}$ ；
2. 銅離子 (紅色) 的個數，計算如下：
 - (1) 長方體的 8 個頂點為銅離子，屬於此單位晶格的銅離子個數為 $8 \text{ 個} \times \frac{1}{8} = 1 \text{ 個}$ ，
 - (2) 長方體的兩個面上各有 1 個銅離子，屬於此單位晶格的銅離子個數為 $2 \text{ 個} \times \frac{1}{2} = 1 \text{ 個}$ ，
 - (3) 由上得知，銅離子總個數 $= 1 + 1 = 2$ 。
3. 長方體內水分子 (灰黑色折狀物) 的個數，計算如下：

- (1) 於長方體的 8 個頂點之銅離子，每個銅離子各有 4 個配位的水分子，合計有 32 個水分子，屬於此長方體的水分子個數為 $32 \text{ 個} \times \frac{1}{8} = 4 \text{ 個}$ 。
- (2) 於長方體的兩個面上之銅離子，每個銅離子各有 4 個配位的水分子，合計有 8 個水分子，屬於此長方體的水分子個數為 $8 \text{ 個} \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 個}$ 。
- (3) 於長方體的兩個面上另有 4 個水分子，屬於此長方體的水分子個數為 $4 \text{ 個} \times \frac{1}{2} = 2 \text{ 個}$ 。
- (4) 由上得知，水分子總個數 = $4 + 4 + 2 = 10$ 。
4. 從 1、2 及 3 可得，銅離子個數：硫酸根個數：水分子個數 = $\text{Cu}^{2+} : \text{SO}_4^{2-} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 2 : 10 = 1 : 1 : 5$ ，符合五水硫酸銅的化學式 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

的黃色四面體代表硫酸根，紅色八面體的中央圓球代表銅離子，灰黑色折狀物代表水分子。

(圖片來源：由左而右，

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(II\)-sulfate-pentahydrate-c-axis-xtal-2007-CM-3D-balls.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-pentahydrate-c-axis-xtal-2007-CM-3D-balls.png),
http://www.webelements.com/compounds/copper/Cu-1_SO4-1_OH2-5.html)

■ 參考資料

1. James E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 3rd Edition.
2. 無機元素化學 (2010)，第二版，科學出版社。
3. Copper(II)-sulfate-unit-cell-3D-balls, Wikimedia,
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(II\)-sulfate-unit-cell-3D-balls.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-unit-cell-3D-balls.png).

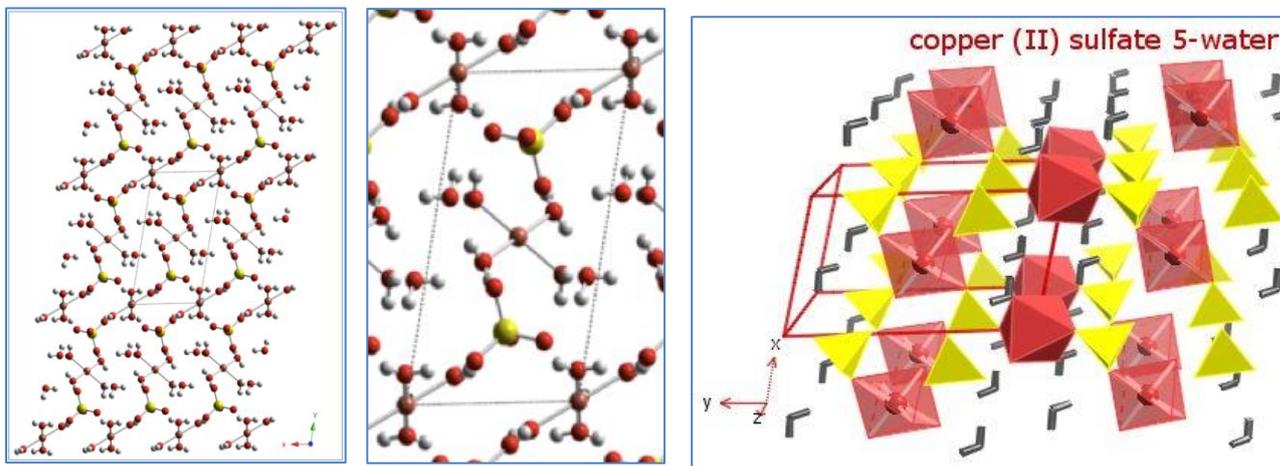


圖 11：五水合硫酸銅晶體的 3D 球棒模型 (左和中，中圖為左圖的局部放大) 和 3D 原型結構 (右)。左和中圖的黃色圓球代表硫原子，紅色圓球代表氧原子，灰色圓球代表氫原子，橘紅色圓球代表銅離子。右圖

4. Copper: copper sulphate, Webelements,
http://www.webelements.com/compounds/copper/copper_sulphate.html.
5. Results, How Are the Crystals Judged? 2016 Wisconsin Crystal Growing Contest,
http://xray.chem.wisc.edu/WICGC_2016.html.
6. Copper: copper sulphate pentahydrate,

Webelements,

http://www.webelements.com/compounds/copper/Cu-1_SO4-1_OH2-5.html.

7. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper\(II\)-sulfate-pentahydrate-c-axis-xtal-2007-C](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Copper(II)-sulfate-pentahydrate-c-axis-xtal-2007-C).