

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

科 別：化學科

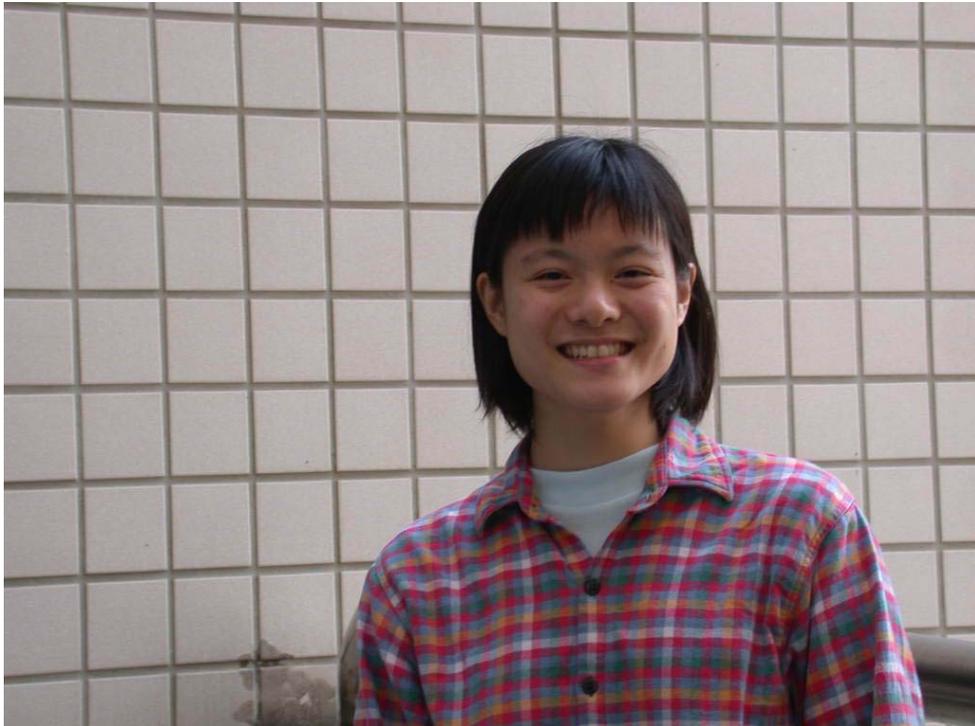
作品名稱：很錳的顏色

得獎獎項：柯達公司攝影獎

學 校：高雄市立小港高級中學

作 者：羅映筑、李采芹

作者簡介



< 羅映筑 >

我是一個來自高雄，就讀小港高中，今年三年級,最喜歡的科目是化學及英文。從國中時期對化學就有濃厚的興趣，在高一時非常努力的考上了中山大學的化學資優，因為對實驗很感興趣,而開始在學校作實驗，為了高二的專題研究，因此開始和學校的化學老師一起討論題目，這個題目是我的專題題目，由於指導老師覺得作得不錯，在去年五月代表學校參加高雄區科展得到第三名，並且參與這次的國際科展，希望有不錯的成績。

作者簡介



< 李采芹 >

我從小就在南部成長，因為家住在海邊，所以喜歡和大自然接觸，自然界存在的疑問，就像自然界有無數的珍寶，等待我們去發掘，小時候就喜歡科學方面的書籍，想要從裡面找出答案，從小就很希望自己能有機會參加科展，不要再只是知道別人的研究成果，要自己動手去證實，這樣才會有成就感，這次實驗，讓我學到很多的新知識，更培養我的耐心，讓我知道遇到問題不能退縮，要堅持到最後，問題總會解決的。

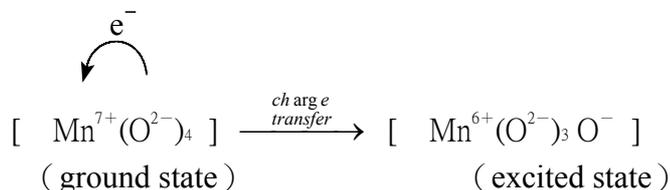
The Strange Color

Abstract

We have discussed some electronic configurations and atomic spectrums in chemistry class. Although there were a few beautiful spectrums in textbook, but it's difficult to understand. So we made a simple spectroscope by ourselves to observe spectrums of different light source and color solution. After some observation we have found some problems below:

- (1) Why the spectrum of color solution is band spectrum, but the spectrum of permanganate ion (MnO_4^-) like line spectrum?
- (2) MnO_4^- (deep purple) and Mn^{2+} (pink), their color are different very much. Is it because of the lone existence and binding with oxygen atom of manganese ion?
- (3) Additionally CrO_4^{2-} (yellow), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (orange), Cr^{3+} (deep blue), Are their color's difference same as MnO_4^- and Mn^{2+} ?

In order to solve it, we started to do the research. We tested different methods much time to record. Finally, we found a good method. That's placed a grating in front of the digital camera lens to take single slit diffraction spectrum pictures in the dark space. Additionally we used spectrophotometer to measure the visible light absorption spectrum. We compared and matched with single slit diffraction spectrums and visible light absorption spectrums. Then we found the intense color of MnO_4^- due to charge transfer in reference book.



How about color's difference between CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} group and MnO_4^- , Mn^{2+} group? We guess they had the same result. We can find the λ_{max} of CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ is larger than Cr^{3+} from the absorption spectrum. But the observation from naked eyes was inverse.

This is owing to our vision is more sensitive to blue color.

Refer Table 1.

很錳的顏色

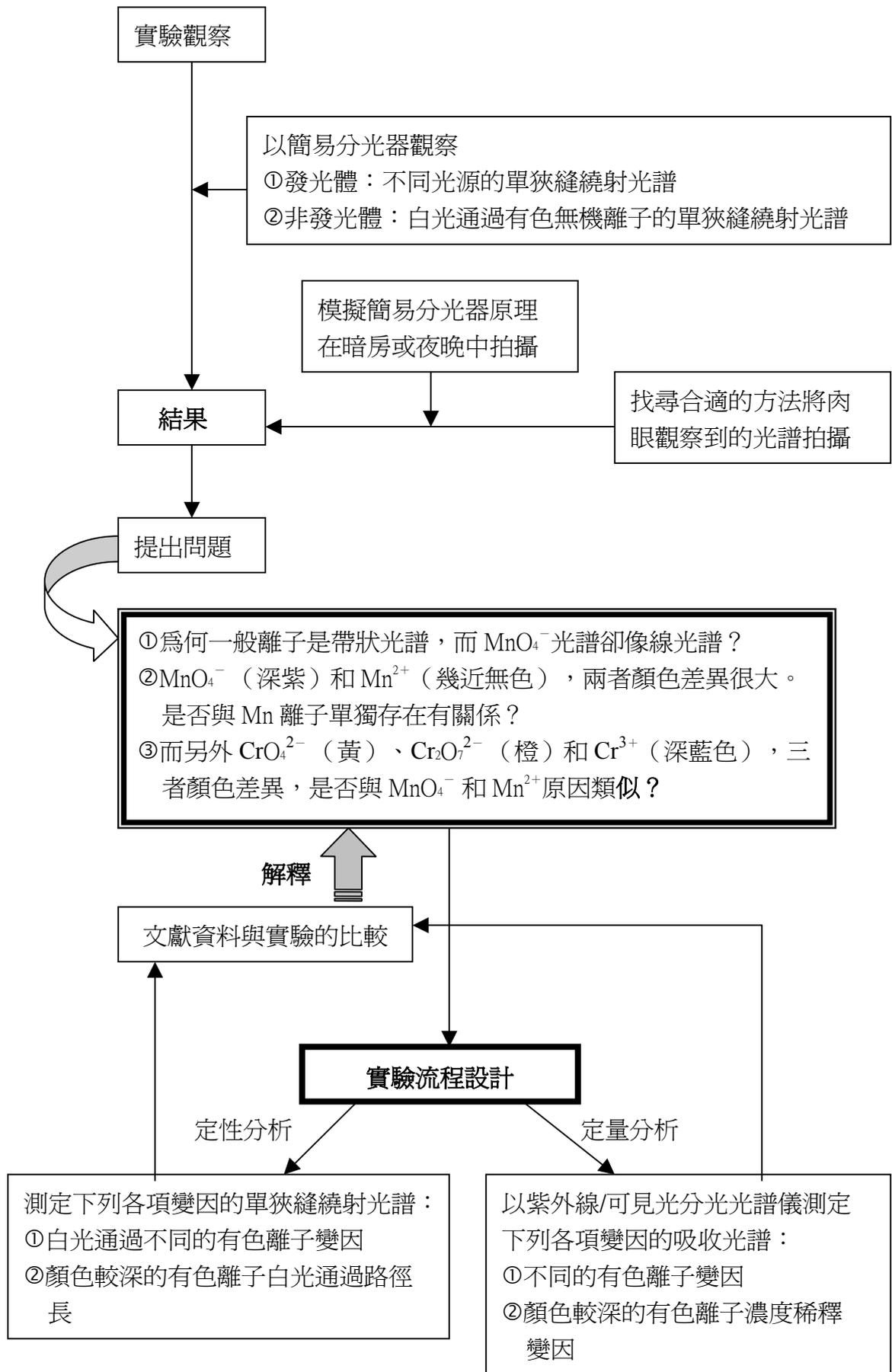
中文摘要

高二上學期化學第一章，就討論到電子組態及原子光譜，雖然課本上有美麗的光譜插圖，但是觀念還是覺得十分抽象。所以老師爲了提高我們學習的興趣，在實驗課中教我們自製簡易分光器，實際去觀賞各種光源及有色溶液的光譜，觀賞過程我們發現下列的問題：（1）爲何一般離子是帶狀光譜，而 MnO_4^- 光譜卻像線光譜？（2） MnO_4^- （深紫）和 Mn^{2+} （幾近無色），兩者顏色差異很大。是否與 Mn 離子是否單獨存在有關係？（3）而另外 CrO_4^{2-} （黃）、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ （橙）和 Cr^{3+} （深藍色），三者顏色差異，是否與 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 原因類似？爲了尋找這些答案，於是開始了這個題目研究的過程。這期間我們花了很多時間與方法，嘗試將肉眼觀察到的影像，在自設的簡單暗房中，將光柵卡在數位相機的鏡頭前，以腳架或翻拍架拍攝下來。另外我們也應用到高三上學期平衡常數測定實驗中比色法的觀念，以及物理學上單狹縫繞射的觀念，使課本中的理論與實驗研究相互結合！最後我們藉分光光譜儀測定各有色溶液的可見光吸收光譜，再去定量分析這些有色溶液的顏色深淺，並查閱相關的文獻資料。最後發現 MnO_4^- 應該是一種電荷傳遞的遷移，所引起特別深顏色的現象。



至於 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 三者顏色比較上是否和 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 一樣的情形？我們推測應該也是如此！初見 Cr^{3+} 有很深的顏色時，的確嚇了一跳，不過最後我們還是從它們的可見光吸收光譜中發現： CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在 λ_{max} 的吸光度比 Cr^{3+} 還要大！但是爲何肉眼觀察到的 Cr^{3+} 顏色會比較深？那是因爲我們視覺上對藍綠色比較敏感的緣故！

請參考表一。



一、研究動機

高二上學期我們學到電子組態及原子光譜時，老師帶我們做了一個以簡易分光器（圖一）觀察各種光源的光譜實驗。當我們看到那光彩奪目美麗的光譜，令人興奮著迷之際，我們發現了一個特殊奇特的現象，那就是我們以白光通過有顏色的無機離子，如藍色的 Cu^{2+} 、綠色的 Ni^{2+} 、紫色的 MnO_4^- 溶液，觀察出 MnO_4^- 的光譜和其他離子的光譜不一樣。一般有色離子是帶狀光譜，而紫色的 MnO_4^- 接近線光譜。於是很想一探究竟，是怎樣的特殊原因導致這個超猛的顏色（ MnO_4^- 顏色很深，要稀釋到恰當的濃度才能觀察）。這研究的過程我們花了很多時間去克服如何將這些簡易分光器觀察到的光譜，實地拍攝下來。另外我們也測了這些有色離子可見光區的吸收光譜，嘗試去歸納、解釋這些現象！



圖 1：簡易分光器

（左邊為市售的，右邊為自製的）

二、研究目的

- （一）以簡易分光器觀察並探討不同光源的單狹縫繞射光譜。
- （二）以簡易分光器觀察和探討：
 - 1、各種有顏色的無機離子之可見光譜。
 - 2、利用高中課本實驗中的比色法，比較光通過溶液時，溶液深淺造成的顏色深淺對光譜有何影響？
- （三）以可見光吸收光譜儀進一步定量分析各種有色離子的光譜。
並與簡易分光器觀察到的光譜相互印證比較。
- （四）以可見光吸收光譜儀分析有色離子濃度稀釋時的可見光譜
- （五）找尋 MnO_4^- 以簡易分光器觀察到的光譜與眾不同的原因。

三、研究過程與方法：

- （一）以簡易分光器觀察並探討不同光源的單狹縫繞射光譜。
 - 1、以簡易分光器觀察下列各光源的單狹縫繞射光譜。
 - 2、單狹縫繞射光譜的拍攝方法：
下列各光源分別以預先割好一個的單狹縫黑色的厚紙張裹住，以光柵(530 line/mm)剪成大小適合相機鏡頭的圓，並套在相機鏡頭上，在暗房或夜晚拍攝。

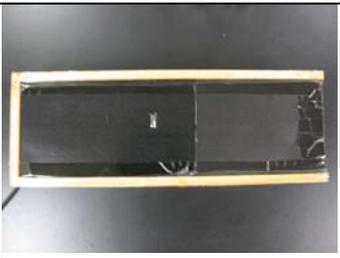
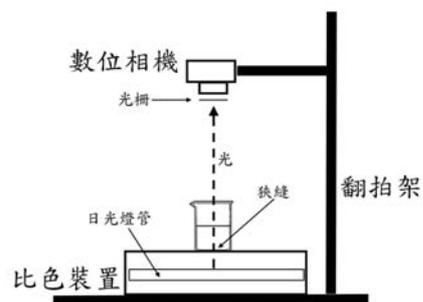
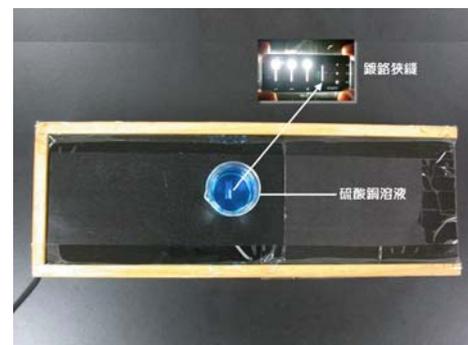
| 光源 | 照片 | 光源 | 照片 |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 太陽檯燈 |  | 小夜燈 (紅色燈泡) |  |
| 捕蚊燈 |  | 發光二極體 (紅光) |  |
| 冷光夜燈 |  | 日光燈 |  |

圖 2：各種光源

(二) 模仿簡易分光器觀察拍攝各種有顏色的無機離子之可見吸收光譜，單狹縫繞射光譜的拍攝方法：



圖二：單狹縫繞射光譜拍攝裝置圖



以上圖裝置觀察下表中的各種有色離子溶液的可見光譜。

表二：

| 無機化合物 | 有色離子 | 濃度 | 溶液體積 |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|---------|--------------------------|
| 水 | | | 30ml |
| KMnO ₄ | MnO ₄ ⁻ | 0.025M | 50ml、25ml、20ml、15ml、10ml |
| | | 0.0125M | 10ml |
| NiSO ₄ | Ni ²⁺ | 0.15M | 30ml |
| Co(NO ₃) ₂ | Co ²⁺ | 0.1M | 30ml |
| K ₂ CrO ₄ | CrO ₄ ²⁻ | 0.1M | 30ml |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 0.1M | 30ml |
| CuSO ₄ | Cu ²⁺ | 1.0M | 30ml |
| Fe(NO ₃) ₃ | Fe ³⁺ | 0.25M | 30ml |
| Cr(NO ₃) ₃ | Cr ³⁺ | 0.1M | 50ml、25ml、20ml、15ml、10ml |

(三) 以吸收光譜儀進一步定量分析各種有色離子的光譜。

以吸收光譜儀測出下列各種 0.1M 的有色離子光譜：

MnO₄⁻、Mn²⁺、CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻、Cr³⁺、FeSCN²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Cu²⁺。

【註】FeSCN²⁺溶液的製備^[10]：



(四) 以吸收光譜儀分析有色離子濃度稀釋時的可見光譜

以吸收光譜儀測出下列各種有色離子不同濃度可見光譜：

(稀釋合宜的濃度，使其吸光度在 0~2)

表三：

| 有色離子 | 濃度 (M) |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| MnO ₄ ⁻ | 1.00×10 ⁻³ 、5.00×10 ⁻⁴ 、2.50×10 ⁻⁴ 、1.25×10 ⁻⁴ 、1.00×10 ⁻³ |
| CrO ₄ ²⁻ | 5.00×10 ⁻² 、2.50×10 ⁻² 、1.25×10 ⁻² 、6.25×10 ⁻³ 、3.12×10 ⁻³ |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 0.100、2.5×10 ⁻² 、1.0×10 ⁻³ |
| Ni ²⁺ | 0.1、7.50×10 ⁻² 、3.75×10 ⁻² |

四、研究結果與討論

(一) 以簡易分光器觀察不同光源的單狹縫繞射光譜，結果如下圖所示。

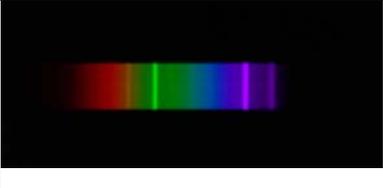
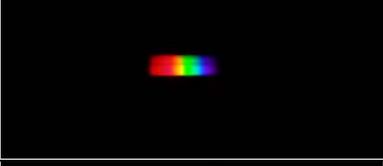
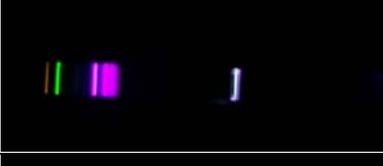
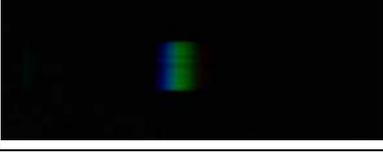
| 光源 | 光的顏色 | 單狹縫繞射光譜 |
|---------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 太陽檯燈 | 白色 |  |
| 日光燈 | 白色 |  |
| 小夜燈 (紅色燈泡) | 紅色 |  |
| 發光二極體 (紅光) | 紅色 |  |
| 捕蚊燈 | 紫色 |  |
| 冷光夜燈 | 綠色 |  |

圖 4：不同光源的單狹縫繞射光譜

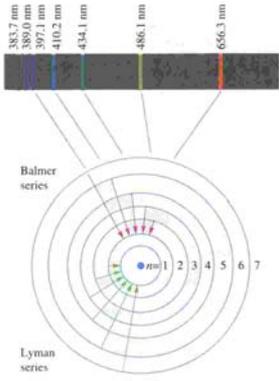
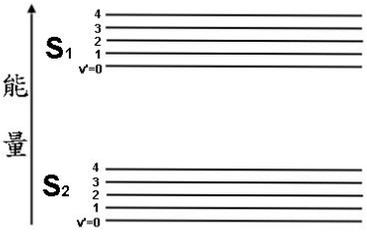
1、文獻資料的查詢

先由文獻資料的查詢，應用理論去分析實驗的結果和兩者的相互比較。

(1) 原子光譜與分子光譜原理比較：

表四：原子光譜與分子光譜原理比較

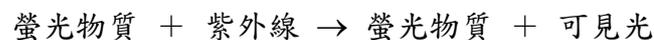
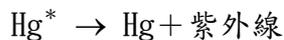
| | 原子光譜 | 分子光譜 |
|------|---------------------------------------------|----------|
| 發光原理 | 氣體原子以熱或電激發它的電子到激發態，當回到低能量狀態時，將多餘的能量以光的形式放出。 | 氣體分子亦相同。 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 能階構造 | 原子有自己獨特的能階構造，可發出自己獨特的放射光譜。【9】  | 分子也有自己獨特的能階構造，可發出自己獨特的吸收光譜。 但除了電子，還有原子核的運動：轉動與振動也可能受激發 ν ：不同的振動能階  |
| 光譜特性 | 較簡單 不連續光譜（或稱線光譜） | 較複雜 不連續光譜或連續光譜（或稱帶狀光譜） （光相互重疊） |
| 應用 | 焰色試驗鑑定原子 | 吸收光譜鑑定分子 |

2、發光原理【1、8】：

(1) 日光燈：

長玻璃管放入一小滴水銀（有時灌入 Ar 或 N₂），通電後高速電子撞擊到氣體原子，而將其電子激發後回到基態而放光（紫外線），如在水銀燈管壁塗上一層螢光物質，則會將紫外光轉變成可見光，同時把 Hg 原子的線光譜轉變成螢光物質的連續光譜，成為合適的照明工具。



(2) 太陽燈管原理：

針對人類肉眼色感最佳的紅、綠、藍三波長，所開發出來的一種接近自然光的高發光效率燈管。

(3) 小夜燈：

電流通過鎢絲產生電阻使發熱而發出光各種顏色的熾熱光。

照明工業所製照的光源，其光色大部份皆可通稱為白色，若詳加觀察比較，可發現這些白色複合光其實都略微偏藍或黃、紅色。例如蠟燭或白熾燈泡產生較多長波的光(橙紅色光)而使其整體光色略呈暖黃。

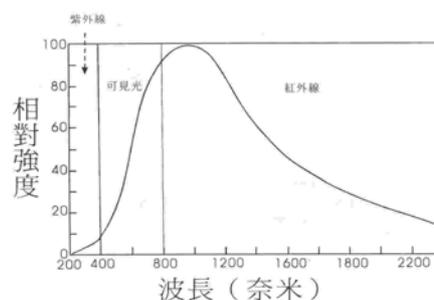


圖 5：電燈泡的放射光譜【8】

(4) 發光二極體

P 型及 N 型半導體連接一起成爲兩極，在 P-N 接面上施加電壓，電子被激發至導帶，回到價帶將多餘的能量以光的形式放出，發出的光是單色光。

(5) 捕蚊燈原理

水銀燈塗上發紫外線的螢光劑，所以放出藍光以及 80% 以上的紫外線。

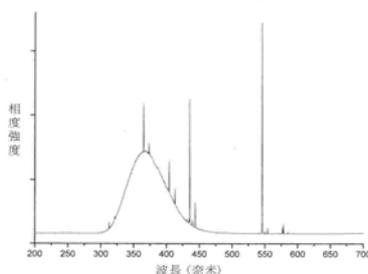


圖 6：捕蚊燈的放射光譜^[8]

(6) 冷光夜燈

把螢光材料夾在兩極之間，通電後而發光，因螢光材料激發至激態，回到基態時將多餘能量以光的形式放出來。

3、根據單狹縫繞射所得光譜，我們將相同顏色的發光光源放在一起相互比較：

表五：不同光源的單狹縫繞射光譜的比較

| 光源 | 光的顏色 | 單狹縫繞射光譜特性 |
|-------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 太陽檯燈 | 白色 | <ul style="list-style-type: none"> • 都是連續光譜 • 太陽檯燈有幾個顏色的光（紅、綠、藍）亮度特別大。 |
| 日光燈 | 白色 | <ul style="list-style-type: none"> • 日光燈只有綠、藍光稍微亮一點，大部分各顏色的光亮度都很均勻。 |
| 小夜燈 | 紅色 | <ul style="list-style-type: none"> • 小夜燈爲紅光成分較多的多種顏色之連續光譜。 |
| 發光二極體 | 紅色 | <ul style="list-style-type: none"> • 發光二極體爲單一色光的帶狀光譜。 |
| 捕蚊燈 | 紫色 | <ul style="list-style-type: none"> • 大部分是線光譜，但在紫光區有一段帶狀光譜。這可以和圖 6 做比較。 |
| 冷光夜燈 | 綠色 | <ul style="list-style-type: none"> • 藍綠紅的帶狀光譜，但光譜波長範圍較窄。 |

(二) 比較單狹縫繞射理論和我們實際上以簡易分光計觀察到的光譜：

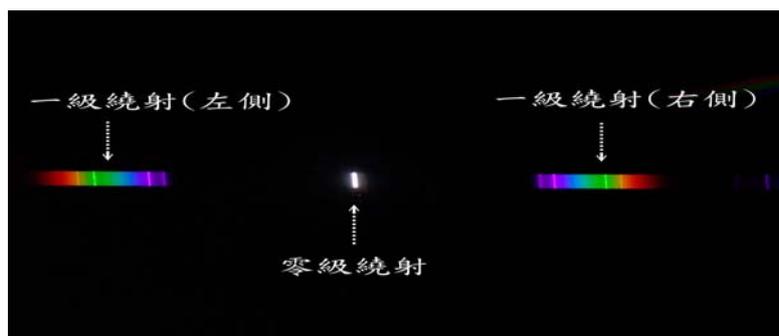


圖 7：日光燈單狹縫繞射圖

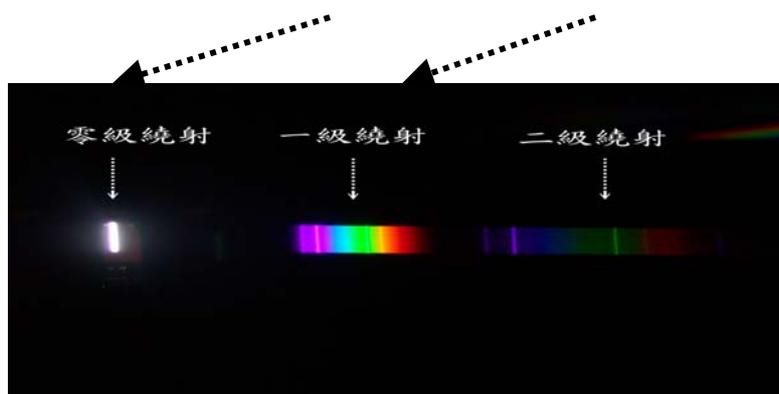


圖 8：日光燈單狹縫繞射圖二

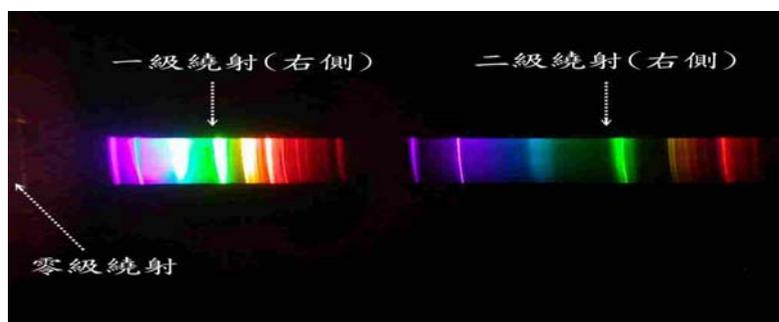


圖 9：太陽燈單狹縫繞射圖

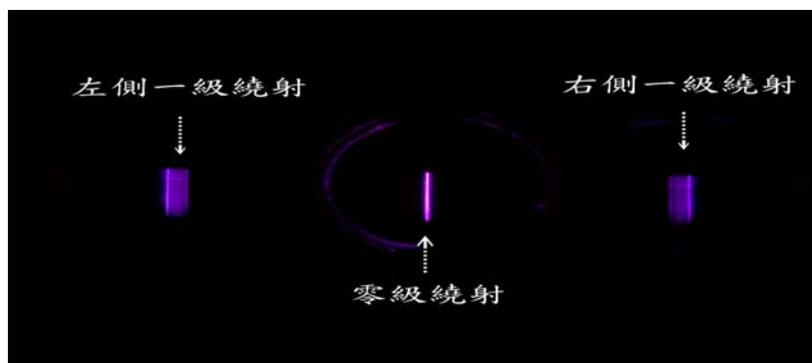


圖 10：白光透過錳酸鉀溶液的單狹縫繞射圖

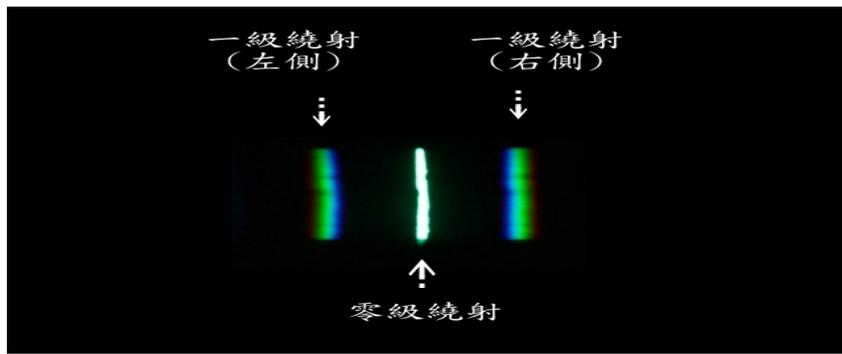


圖 11：冷光夜燈的單狹縫繞射圖



圖 12：發光二極體（紅光）的單狹縫繞射圖

1、單狹縫繞射原理^[4]

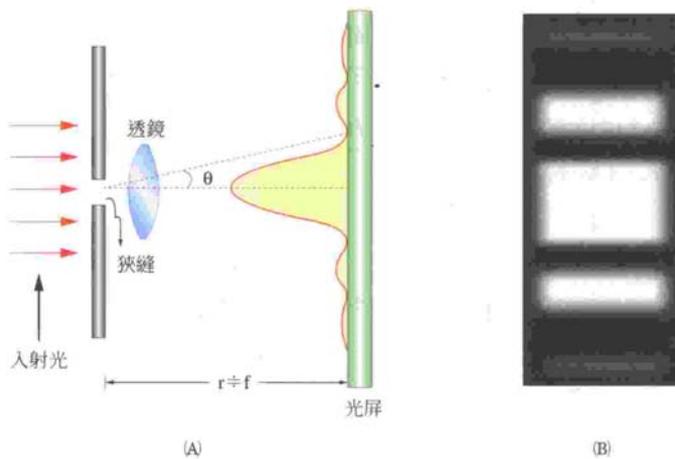


圖 13：(A) 夫朗何斐單狹縫繞射（未依比例）(B) 光屏上的繞射圖樣

2、由圖 13 (B) 知單波長光源單狹縫繞射圖樣

- (1) 中央亮紋最亮，愈偏離中央的亮紋愈來愈暗。
- (2) 左右亮紋的寬度皆相同，中央亮紋寬度是左右亮紋的兩倍。

3、根據以上所得光譜，得到的下列規則性：

- (1) 所有光源經單狹縫繞射後，所得光譜形狀左右對稱。
- (2) 亮紋寬度：

①多色光：中央亮紋很細，兩側亮紋經光柵分光後較寬，且離中央亮紋愈近的亮紋愈窄，離中央亮紋狹縫愈遠的亮紋愈寬。

<例>日光燈、太陽檯燈、冷光夜燈、白光穿透過錳酸鉀溶液

②單色光：中央亮紋與兩側亮紋寬度相同。

<例>發光二極體（紅光）

(3) 紫光波長小離中央（狹縫）較近，紅光波長大離狹縫較遠。

這現象若我們將波長大小，帶入下列單狹縫繞射理論中的公式中，可以得到滿意的答案。

第 m 亮帶中線位置 y_m ：

$$y_m = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda r}{a}, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

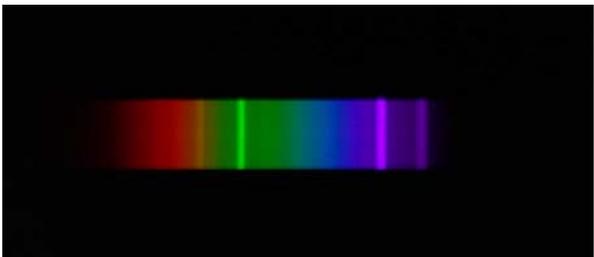
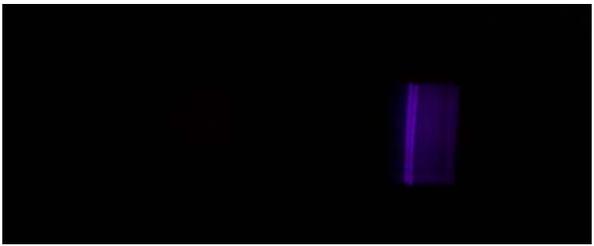
a ：單狹縫寬度， r ：光屏距狹縫距離， λ ：光的波長

$\Rightarrow \lambda$ 愈小， y_m 愈小； λ 愈大， y_m 愈大。

(4) 離狹縫愈近的亮紋愈亮，離狹縫愈遠的亮紋愈暗。

(三) 以簡易分光器觀察和探討：

1、各種有色離子的單狹縫繞射光譜：

| 無機化合物 | 有色離子 | 濃度 | 溶液體積 | 單狹縫繞射光譜 |
|-------------------|-------------------------------|--------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 水 | | | 30ml |  |
| KMnO ₄ | MnO ₄ ⁻ | 0.025M | 50ml |  【註】MnO ₄ ⁻ 顏色很深，透光甚少，需調整為較小的濃度，才利於觀察。 |

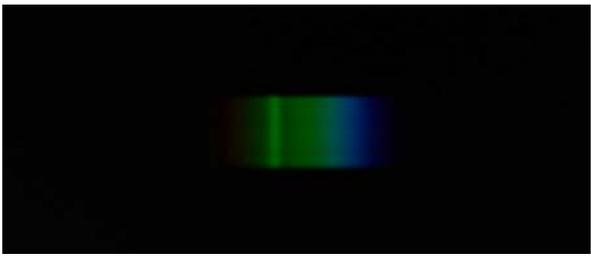
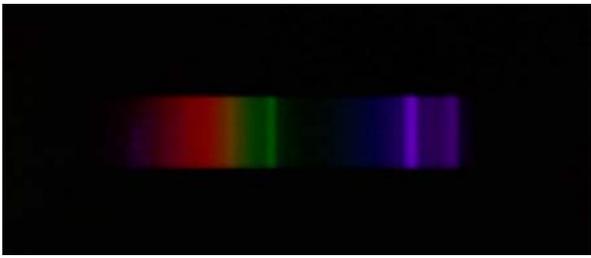
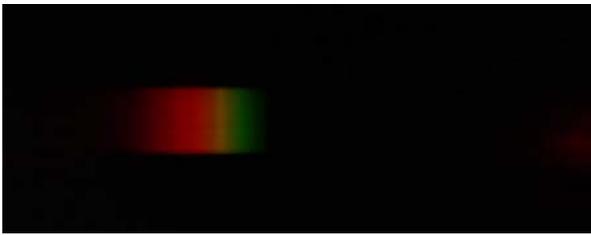
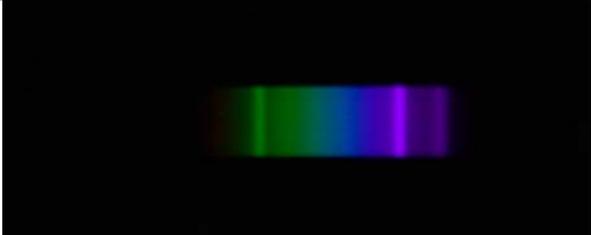
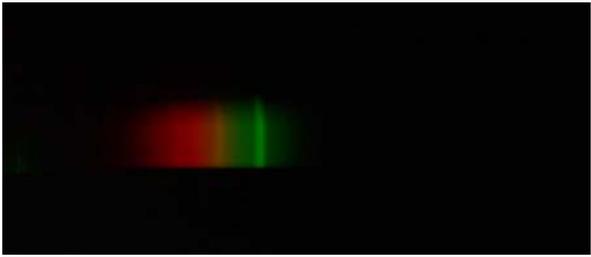
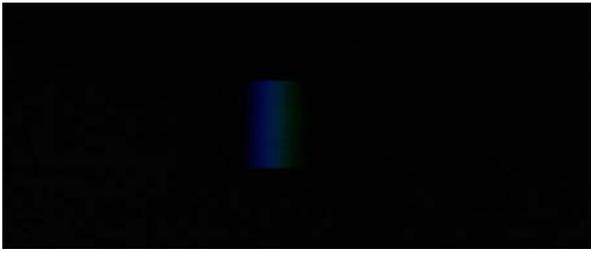
| | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NiSO_4 | Ni^{2+} | 0.15M | 30ml |  |
| $\text{Co(NO}_3)_2$ | Co^{2+} | 0.1M | 30ml |  |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | 0.1M | 30ml |  |
| CuSO_4 | Cu^{2+} | 1M | 30ml |  【註】 Cu^{2+} 顏色很淡，透光甚多，需調整為較大的濃度，才利於觀察。 |
| $\text{Fe(NO}_3)_3$ | Fe^{3+} | 0.25M | 30ml |  |
| $\text{Cr(NO}_3)_3$ | Cr^{3+} | 0.1M | 30ml |  |

圖 14：各種有色離子的單狹縫繞射光譜

1、高中實驗課本利用比色法原理測溶液濃度的原理

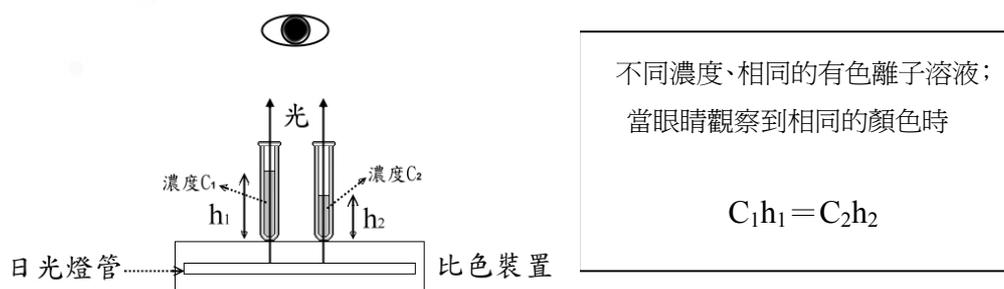


圖 15：比色原理

2、原先我們設計在相同濃度下，觀察並比較光線（日光燈的白光）通過有色的無機離子溶液，最後剩餘的光線經單狹縫繞射所得的光譜。結果發現有些離子顏色很深（如 MnO_4^- 、 Cr^{3+} ），光線通過後吸光太大，沒有剩餘的光線可觀察；所以必須稀釋到恰當的濃度才可以觀察到它的單狹縫繞射光譜。相對的有些有些離子顏色很淺（如 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} ），光線幾乎全數通過，所得光譜和水沒有兩樣；所以必須配置較高的濃度才可以觀察到它的單狹縫繞射光譜。

3、所有有色離子溶液的單狹縫繞射光譜，和水做定性上的比較。很明顯

- (1) 它們都有一小段的光譜不見了，即光線通過有色離子溶液後，有色離子吸收了白色光的某一段波長的光，最後觀察到的就是它剩下來的光。
- (2) 顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液光譜範圍特別窄，最初還誤以為是線光譜。因為顏色較深，當光線通過溶液後，吸收了白色光的波長範圍相當大的一段的光，最後觀察到它所剩下來的光就少之又少，幾乎像線光譜。

(四) 光通過不同深度的溶液，所得的單狹縫繞射光譜：

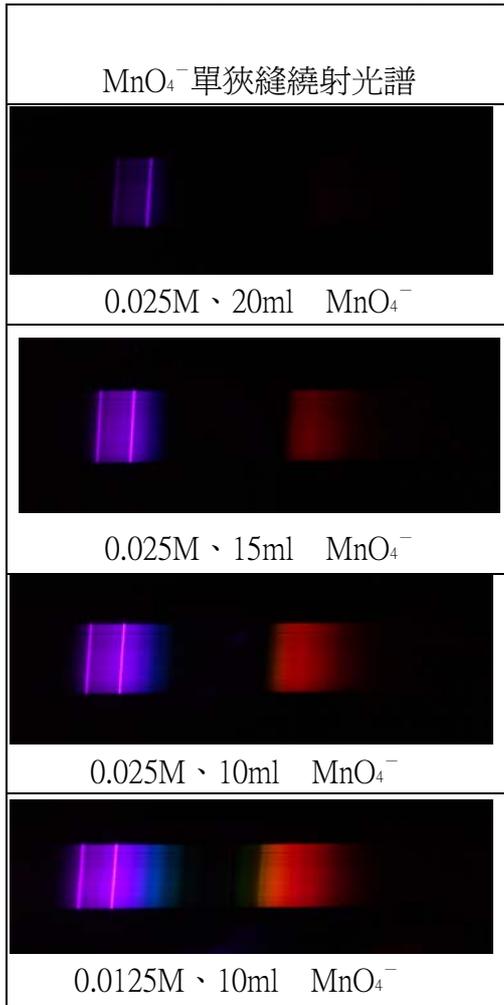


圖 16

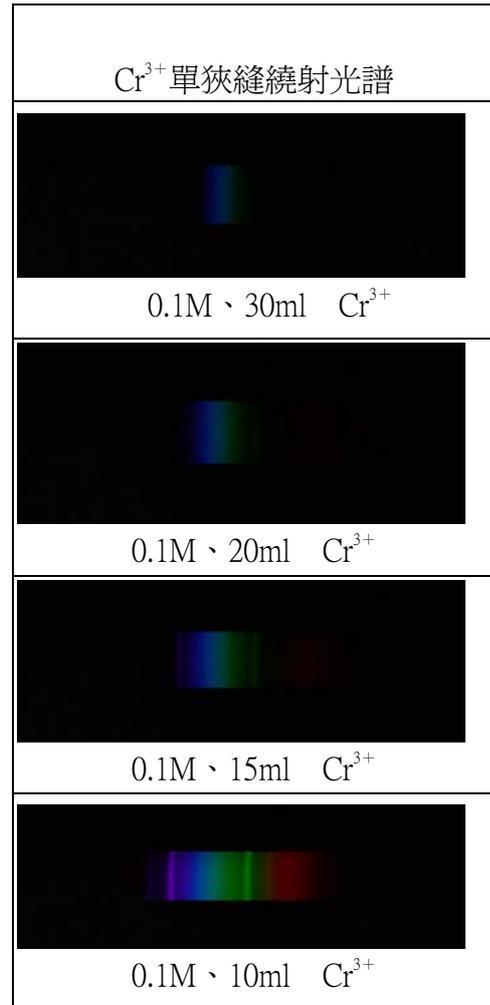


圖 17

圖 16：光通過不同深度或濃度的 MnO_4^- 溶液所得的單狹縫繞射光譜

圖 17：光通過不同深度或濃度的 Cr^{3+} 溶液所得的單狹縫繞射光譜

1、光通過顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液時，將溶液體積減少（和濃度稀釋的意義相同，讓光通過溶液時遇到有色粒子變少）所得的單狹縫繞射光譜，其帶狀光譜的波長範圍都是愈來愈寬。

| 溶液 | 溶液體積減少時的帶狀光譜變化 |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| MnO_4^- | 紫色 → 紫色 + 紅色 → 紫、藍色 + 紅色 (1 段) (2 段) (2 段) |
| Cr^{3+} | 藍色 → 藍色 + 綠色 (1 段) (2 段) |

(五) 各種有顏色的無機離子溶液



圖 18



圖 19

圖 18：Mn 離子的顏色比較，當形成酸根時 (MnO_4^-) 顏色很深， Mn^{2+} 顏色很淺。

圖 19：Cr 離子的顏色比較，當形成酸根時 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 CrO_4^{2-}) 顏色很亮，但 Cr^{3+} 顏色也很深。



圖 20：各種有顏色的無機離子，相同濃度下的顏色深淺

(六) 以吸收光譜儀進一步定量分析各種有色離子的光譜。

1、 KMnO_4

| 曲線 | 濃度 (M) | 吸收峰 (nm) | A (吸光度, ABS) |
|----|-----------------------|----------|--------------|
| 1 | 1.00×10^{-3} | 527 | 3.700 |
| | | 542 | 3.688 |
| 2 | 5.00×10^{-4} | 525 | 2.324 |
| | | 545 | 2.248 |
| 3 | 2.50×10^{-4} | 525 | 1.273 |
| | | 545 | 1.232 |
| 4 | 1.25×10^{-4} | 525 | 0.656 |
| | | 545 | 0.636 |

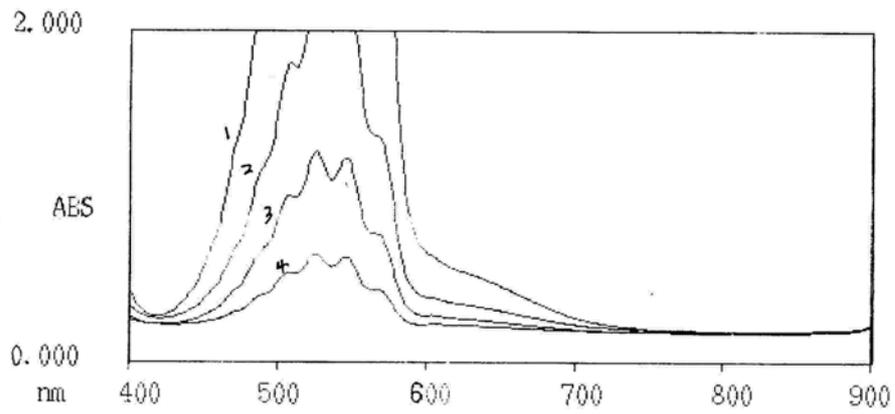


圖 21：不同濃度下的 MnO_4^- 吸收光譜

2、 MnCl_2

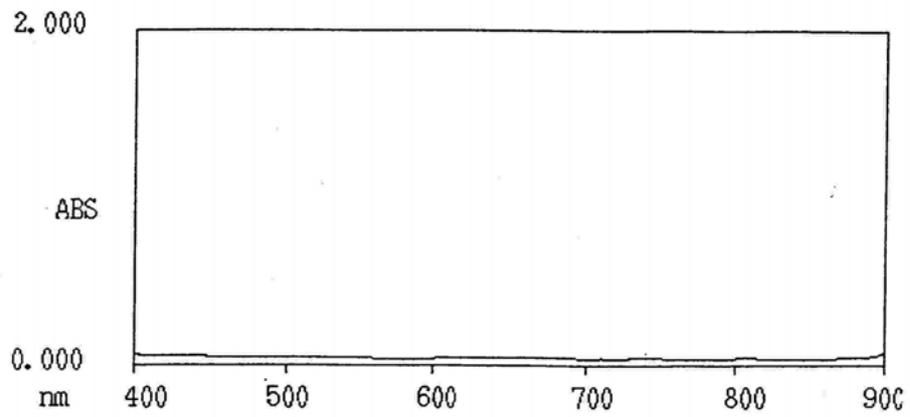


圖 22：0.1M Mn^{2+} 的吸收光譜
($\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$, 0.045 ABS)

3、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

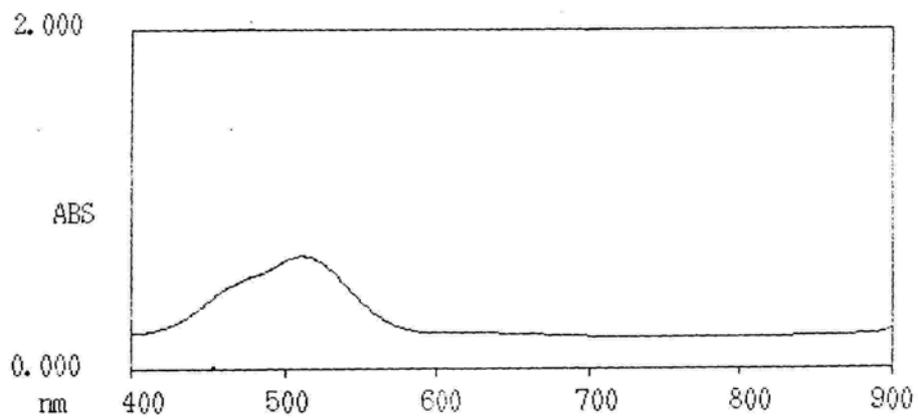


圖 23：0.1M Co^{2+} 的吸收光譜
($\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$, 0.666 ABS)

4、 K_2CrO_4

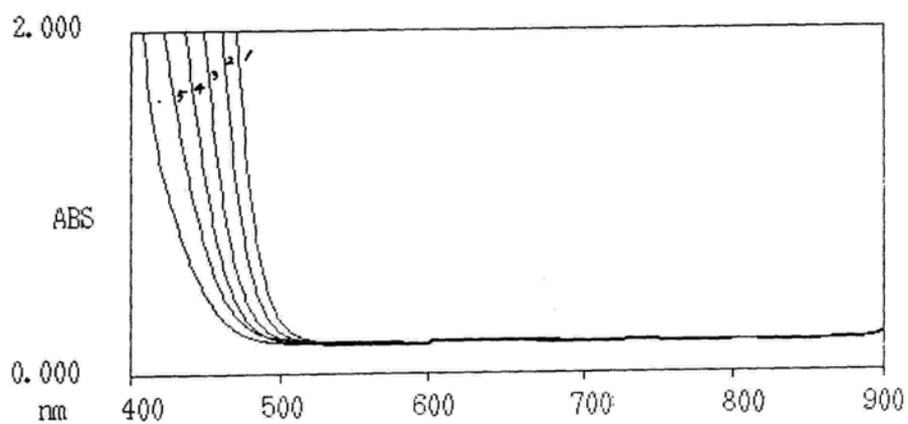


圖 24：不同濃度下 CrO_4^{2-} 的吸收光譜

| 曲線 | 濃度 (M) | 吸收峰 (nm) | A (吸光度, ABS) |
|----|-----------------------|----------|--------------|
| 1 | 5.00×10^{-2} | 414 | 3.701 |
| | | 442 | 3.728 |
| | | 450 | 3.699 |
| 2 | 2.50×10^{-2} | 442 | 3.595 |
| 3 | 1.25×10^{-2} | 421 | 3.301 |
| 4 | 6.25×10^{-3} | 410 | 3.179 |
| 5 | 3.12×10^{-3} | — | — |

5、 $K_2Cr_2O_7$

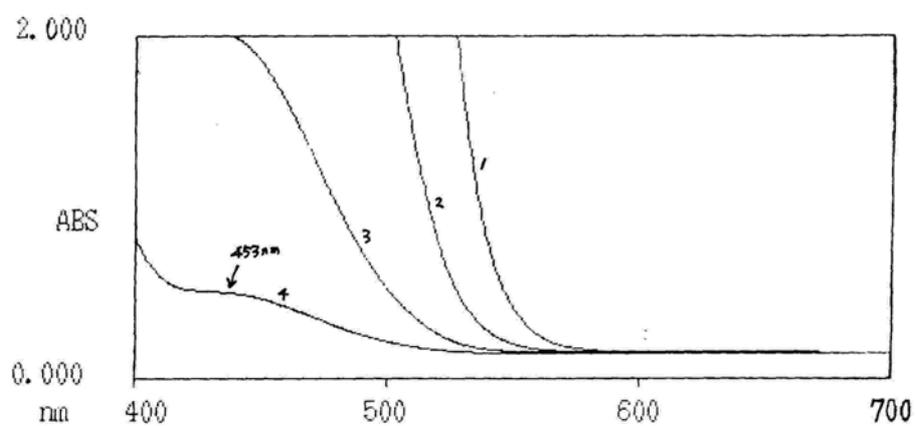


圖 25：不同濃度下 $Cr_2O_7^{2-}$ 的吸收光譜

| 曲線 | 濃度 (M) | 吸收峰 (nm) | A (吸光度, ABS) |
|----|--------|----------|--------------|
| 1 | 0.10 | 509 | 3.878 |
| | | 427 | 3.878 |
| 2 | 0.025 | 468 | 3.880 |
| | | 443 | 3.874 |
| | | 434 | 3.869 |
| | | 418 | 3.878 |
| 3 | 0.001 | 453 | 0.455 |

6、NiSO₄

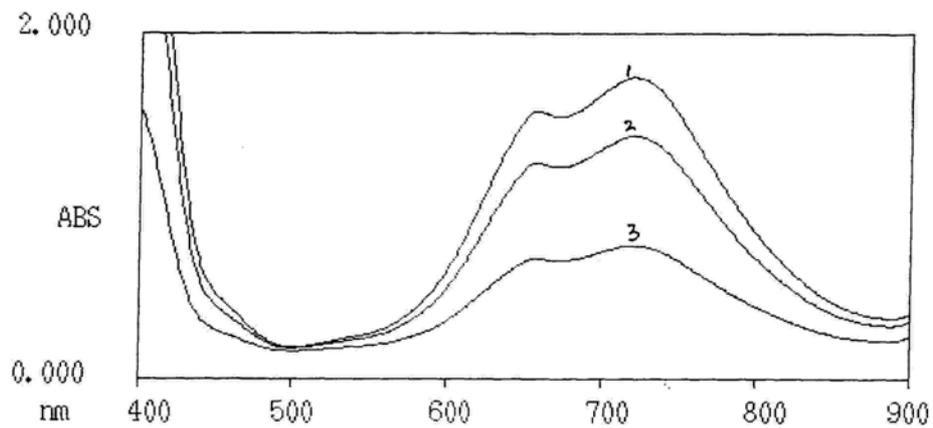


圖 26：不同濃度下 Ni²⁺ 的吸收光譜

| 曲線 | 濃度 (M) | 吸收峰 (nm) | A (吸光度, ABS) |
|----|-----------------------|----------|--------------|
| 1 | 0.1 | 657 | 1.546 |
| | | 721 | 1.745 |
| 2 | 7.50×10^{-2} | 657 | 1.248 |
| | | 721 | 1.405 |
| 3 | 3.75×10^{-2} | 657 | 0.699 |
| | | 721 | 0.776 |

7、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

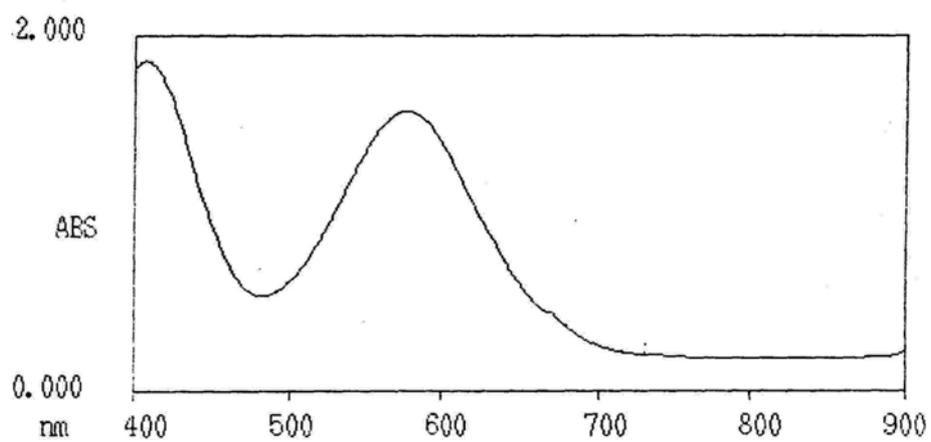


圖 27：0.1M Cr^{3+} 的吸收光譜
($\lambda=407$ nm , 1.856 ABS ; 575nm , 1.573 ABS)

8、 CuSO_4

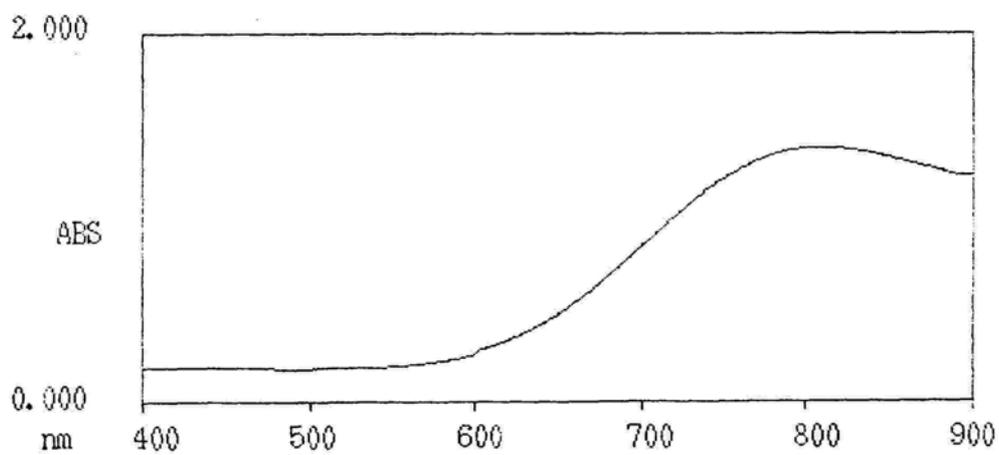


圖 28：0.1M Cu^{2+} 的吸收光譜
($\lambda_{\text{max}}=808$ nm , 1.380 ABS)

9、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

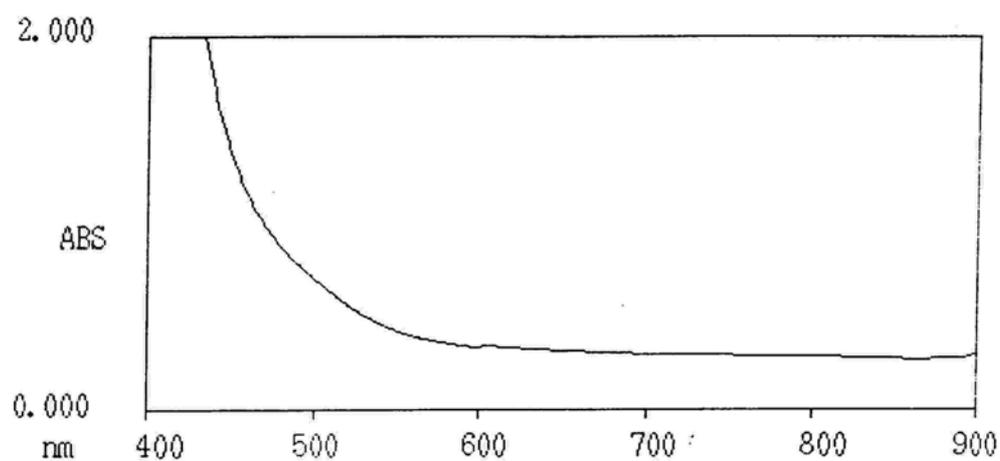


圖 29：0.1M Fe^{3+} 的吸收光譜
($\lambda_{\text{max}} = 511 \text{ nm}$ ，0.666 ABS)

10、 FeSCN^{2+}

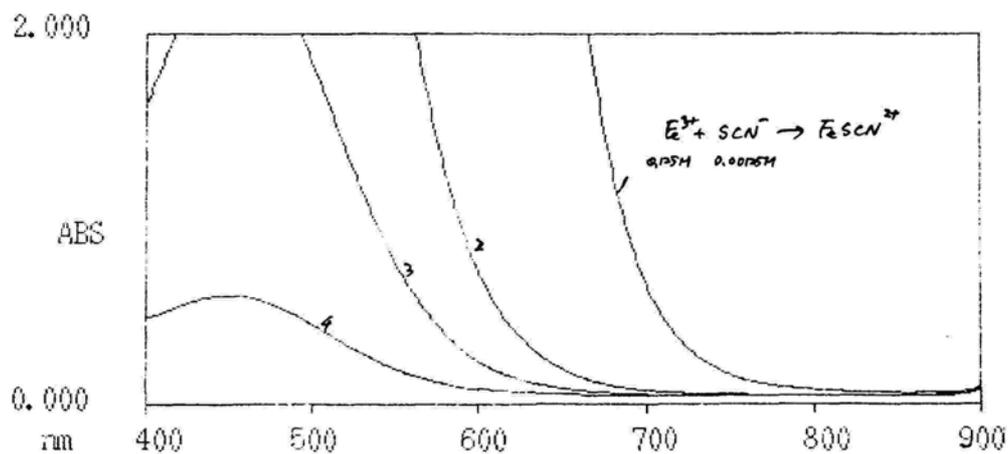


圖 30：不同濃度下 FeSCN^{2+} 的吸收光譜
($\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ ，3.708 ABS)

1、金屬錯離子在紫外線和可見光的吸收光譜原理【5】

金屬錯離子在紫外線和可見光的吸收涉及下列一到多種能階的遷移：

| 種能階的遷移 | 莫耳吸光率 | 例 |
|--------|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 配位基的激發 | 1 ~ 200 | <p>過渡金屬離子受溶劑或配位基影響大</p> <p>d 軌域能量分裂的能量(Δ)受配位基的強弱影響： $I^- < Br^- < SCN^- < OH^- < NH_3 < o-phen < NO_2^- < CN^-$</p> |
| 金屬的激發 | | La、Ac 系涉及 f 軌域電子（會受到外層電子的遮蔽）的遷移，而得到較窄的吸收帶。 |
| 電荷的轉移 | > 10000 | Fe 與 1,10-phenanthroline 的錯合物 |

【註】電荷的轉移（Charge-transfer）：

它是金屬和配位基之間發生電子轉移的現象，及一種內部的氧化還原作用（通常是配位基具有高的電子親合力，金屬具低氧化態，配位基被氧化，金屬被還原），也是導致金屬錯離子顏色較深的原因。通常這種現象常發生在第一列過渡元素的金屬。

2、歸納以上，400—700nm 各有色離子的吸收光譜，得到下列結果：

表六：有色離子的吸收光譜

| 有色離子 | 顏色 | 濃度 (M) | 吸收峰 (nm) | A (吸光度, ABS) | 吸光區【附錄一】 |
|-------------------------------|------|-----------------------|----------|--------------|----------|
| MnO ₄ ⁻ | 深紫 | 1.00×10 ⁻³ | 527 | 3.700 | 綠 |
| | | | 542 | 3.688 | |
| | | 5.00×10 ⁻⁴ | 525 | 2.324 | |
| | | | 545 | 2.248 | |
| | | 2.50×10 ⁻⁴ | 525 | 1.273 | |
| | | | 545 | 1.232 | |
| | | 1.25×10 ⁻⁴ | 525 | 0.656 | |
| | | | 545 | 0.636 | |
| Mn ²⁺ | 近乎無色 | 0.1 | 608 | 0.045 | 橙 |

| | | | | | | |
|----------------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| CrO ₄ ²⁻ | 黃 | 5.00×10 ⁻² | 414 | 3.701 | | |
| | | | 442 | 3.728 | | |
| | | | 450 | 3.699 | | |
| | | 2.50×10 ⁻² | 442 | 3.595 | | |
| | | 1.25×10 ⁻² | 421 | 3.301 | | |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ | 橙 | 2.5×10 ⁻² | 6.25×10 ⁻³ | 410 | 3.179 | |
| | | | 3.12×10 ⁻³ | — | — | |
| | | | 0.100 | 509 | 3.878 | |
| | | | 427 | 3.878 | | |
| | | | 468 | 3.880 | | |
| Cr ³⁺ | 深藍 | 0.1 | 443 | 3.874 | 紫黃 | |
| | | | 434 | 3.869 | | |
| | | | 418 | 3.878 | | |
| | | | 453 | 0.455 | | |
| | | | 407 | 1.856 | | |
| Fe ³⁺ | | 0.1 | 603 | 0.346 | | |
| FeSCN ²⁺ | 血紅 | 註 | 438 | 3.708 | 紫 | |
| Cu ²⁺ | 藍 | 0.1 | 808 | 1.380 | 紅 | |
| Ni ²⁺ | 綠 | 0.1 | 657 | 1.546 | 紅 | |
| | | | 721 | 1.745 | | |
| | | | 7.50×10 ⁻² | 657 | | 1.248 |
| | | | 721 | 1.405 | | |
| | | | 3.75×10 ⁻² | 657 | | 0.699 |
| 721 | 0.776 | | | | | |
| Co ²⁺ | 紅 | 0.1 | 511 | 0.666 | 綠 | |

【註】FeSCN²⁺溶液的製備^[10]：



(1) 相同濃度下吸收峰探討：

- ① 吸收峰的吸光度特別大的有：MnO₄⁻、CrO₄²⁻、Cr₂O₇²⁻、FeSCN²⁺。
而相同濃度下吸光度的比較（即莫耳吸收率ε）：



- ② 吸光度在λ_{max}特別小的有：Fe³⁺、Mn²⁺

(2) 吸收峰的形狀：

- ① 有寬有窄：Cu²⁺很寬。
② CrO₄²⁻有兩個吸收峰。
③ MnO₄⁻、Ni²⁺吸收 上有兩個以上的小吸收峰。

(3) 有色離子的 λ_{\max} 都在可見光的範圍內，唯獨 Cu^{2+} 的 λ_{\max} 不在這範圍內，不過它的吸收峰約從 600nm 延伸至 λ_{\max} ($=808\text{nm}$)。

(4) 濃度稀釋時：

① 整個吸收峰的吸光度降下來，在吸收峰的波谷兩邊明顯地快降為 0 或為 0，這可以和前面實驗所得結果（光通過顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液時，將溶液體積減少所得的單狹縫繞射光譜，其帶狀光譜的波長範圍都是愈來愈寬）相互印證。

② 實驗中濃度稀釋時大部分整個吸收峰的吸光度都降了下來，但 λ_{\max} 並不會改變，但是 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 則會受到影響，因為它們存在下列的平衡：



不論是 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 濃度稀釋時，平衡都向左移動，都是利於 CrO_4^{2-} 的形成，但是這兩者的濃度都因稀釋而變小，而且從原先單一成分的粒子，變成 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 兩者共存。

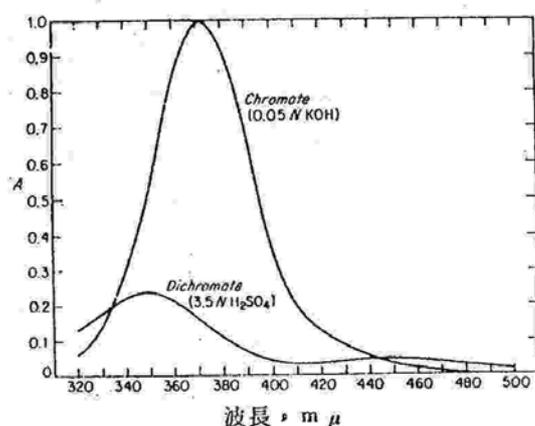


圖 31：鉻酸根與二鉻酸根水溶液的吸收光譜

由上圖已知的光譜和我們實驗來比較， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 稀釋的光譜曲線來看較為明顯， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 稀釋時曲線下降，但此時亦產生另一個較低的吸收峰 ($\lambda = 453\text{nm}$)，即 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 第二個吸收峰。

(4) Fe^{3+} 和 FeSCN^{2+} 光譜的比較：

Fe^{3+} 加入 SCN^- 變成 FeSCN^{2+} ，顏色突然加深， λ_{\max} 移動，吸收峰變大。這是不同配位基 (H_2O 和 SCN^-) 對金屬錯合物 d 軌域能量分裂的能量 (Δ) 的影響，也影響到它們的顏色。

(5) 有色離子當光通過時所吸收的光和其所顯現的顏色互為互補光。

五、結論

(一) 實驗初步階段以簡易分光器觀察

1、發光體：

觀察不同光源（有日光燈、太陽檯燈、小夜燈、發光二極體、捕蚊燈、冷光夜燈）的單狹縫繞射光譜。

(1) 得到的放射光譜

表七：

| 光源 | 光的顏色 | 單狹縫繞射光譜特性 | |
|-------|------|-----------------------|----------------------|
| | | 種類 | 特性 |
| 太陽檯燈 | 白色 | 帶狀光譜 | 有幾個顏色的光（紅、綠、藍）亮度特別大。 |
| 日光燈 | 白色 | 帶狀光譜 | 大部分各顏色的光亮度都很均勻。 |
| 小夜燈 | 紅色 | 帶狀光譜 | 紅光成分較多的多種顏色之連續光譜。 |
| 發光二極體 | 紅色 | 帶狀光譜 | 單一色光的帶狀光譜。 |
| 捕蚊燈 | 紫色 | 大部分是線光譜，但在紫光區有一段帶狀光譜。 | |
| 冷光夜燈 | 綠色 | 帶狀光譜 | 藍綠紅的光譜，但波長範圍較窄。 |

【註】原子光譜為不連續光譜又稱線光譜，分子光譜為連續光譜又稱帶狀光譜。

(2) 發光體的放射光譜，具有下列的規則性：

①所有光源經單狹縫繞射後，所得光譜形狀左右對稱。

②亮紋寬度：

多色光：中央亮紋很細，兩側亮紋經分光後較寬，且離中央愈近的亮紋愈窄，離中央愈遠的亮紋愈寬。

<例>日光燈、太陽檯燈、冷光夜燈、白光穿透過錳酸鉀溶液

③紫光波長小離中央（狹縫）較近，紅光波長大離狹縫較遠。

④離中央愈近的亮紋愈亮，離中央愈遠的亮紋愈暗。

2、非發光體：

白光通過有色無機離子，被離子吸收一部份的光（用來激發離子中的電子），放出互補光經單狹縫繞射所得的光譜。所得結果如下：

(1) 些離子顏色很深（如 MnO_4^- 、 Cr^{3+} ），光線通過後吸光太大，沒有剩餘的光

線

可觀察；所以必須稀釋到恰當的濃度才可以觀察到它的光譜。相對的有些離子顏色很淺（如 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} ），光線幾乎全數通過，所得光譜和水沒有兩樣；所以必須配製較高的濃度才可以觀察到它的光譜。

(2) 所有有色離子溶液的單狹縫繞射光譜，和水做定性上的比較。很明顯可觀察到①它們都有一小段的光譜不見了，即被吸收掉的光線。

②顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液光譜範圍特別窄，最初還誤以為是線光譜。因為顏色較深，當光線通過溶液後，吸收了白光中一段波長範圍相當大的光，最後觀察到它所剩下來的就少之又少，幾乎像線光譜。【圖 32】

(3) 光通過顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液時，將溶液體積減少（和濃度稀釋的意義相同，讓光通過溶液時遇到有色粒子變少）所得的帶狀光譜，其波長範圍都是愈來愈寬。而紫色的 MnO_4^- 溶液逐漸分為藍、紅兩段（藍 + 紅 = 紫），深藍的 Cr^{3+} 溶液也逐漸分為藍、綠兩段。

(二) 以吸收光譜儀進一步定量分析各種有色離子的光譜。

(1) 相同濃度下吸收峰探討：

① 吸光度在吸收峰特別大的有： MnO_4^- 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 FeSCN^{2+} 。

而相同濃度下吸光度的比較（即莫耳吸收率 ϵ ）：



② 吸光度在吸收峰特別小的有： Fe^{3+} 、 Mn^{2+}

(2) 吸收峰的形狀：

① 有寬有窄： Cu^{2+} 很寬。

② CrO_4^{2-} 有兩個吸收峰。

③ MnO_4^- 、 Ni^{2+} 有兩個以上的吸收峰。

(3) 有色離子的 λ_{max} 都在可見光的範圍內，唯獨 Cu^{2+} 的 λ_{max} 不在這範圍內，不過它的吸收峰約從 600nm 延伸至 λ_{max} （=808nm）。

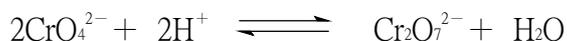
(4) Fe^{3+} 和 FeSCN^{2+} 光譜的比較：

Fe^{3+} 加入 SCN^- 變成 FeSCN^{2+} ，顏色突然加深， λ_{max} 移動，吸收變大。這是不同配位基（ H_2O 和 SCN^- ）對金屬錯合物 d 軌域能階分裂的能量 (Δ) 的影響，也影響到它們的顏色。

(5) 濃度稀釋時：

① 整個吸收峰的吸光度降下來，在吸收峰的波谷兩邊明顯地急速降到 0，這可以和前面實驗所得結果（光通過顏色較深的 MnO_4^- 、 Cr^{3+} 溶液時，將溶液體積減少讓光通過的路徑縮短，所得的單狹縫繞射光譜，其帶狀光譜的波長範圍都是愈來愈寬）相互印證。

② 實驗中濃度稀釋時大部分整個吸收峰的吸光度都降了下來，但 λ_{max} 並不會改變，可是 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 則會受到影響，因為它們存在下列的平衡：



不論是 CrO_4^{2-} 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 濃度稀釋時，平衡都向左移動，都是利於 CrO_4^{2-} 的形成，但是這兩者的濃度都因稀釋而變小，而且從原先單一成分的粒子，變成 CrO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 兩者共存。

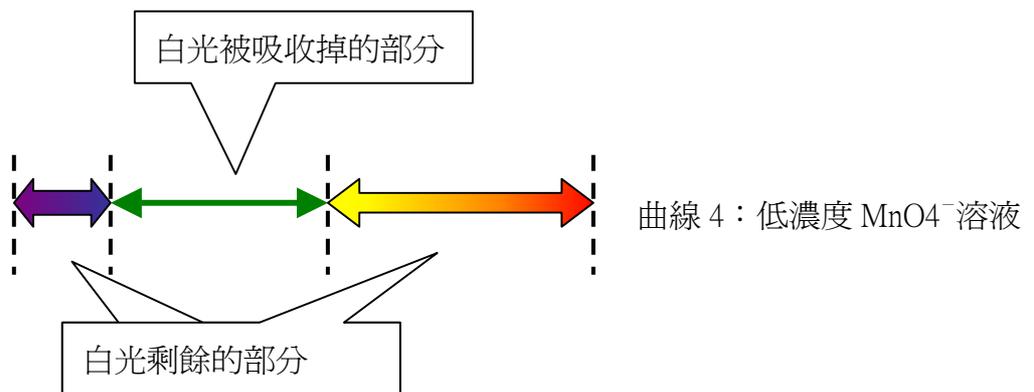
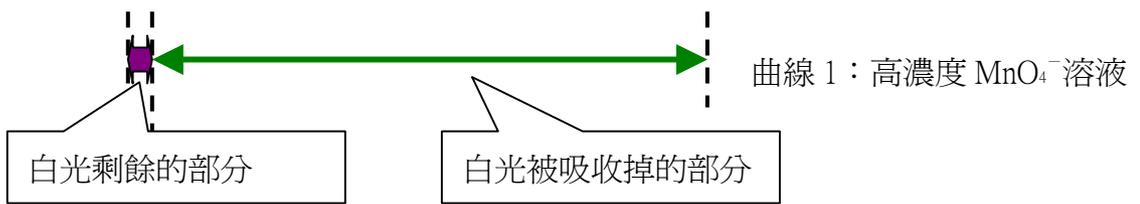
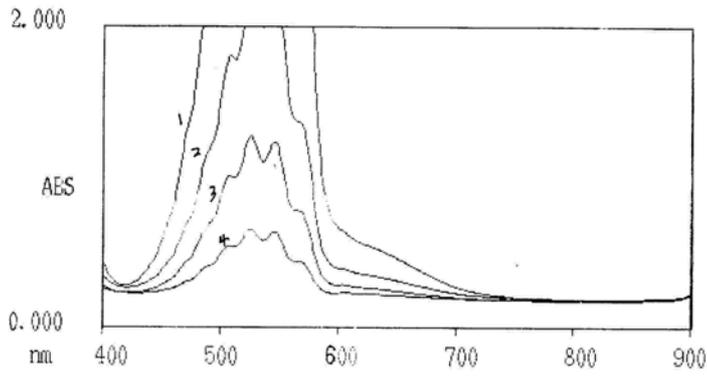


圖 32

(6) 爲何 MnO_4^- 顏色特別深？原先我們由文獻資料^[5]去判斷，它應該是一種電荷傳遞的現象。但是研究到最後的階段，我們找到了寶貴的資料^[3]，確定它就是因電荷傳遞形成特別深的顏色。



| 離子 | MnO_4^- | CrO_4^{2-} | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 結構 | $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Mn} \\ / \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)^-$ | $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cr} \\ / \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)^{2-}$ | $\left(\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Cr} & \text{Cr} \\ / \backslash & / \backslash \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \end{array} \right)^{2-}$ |

(7) CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 三者顏色比較是否和 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 一樣的情形？雖然文獻資料沒查到這方面的資料，但是我們推測應該也是如此！在研究過程中，我們初見 Cr^{3+} 有很深的顏色時，的確嚇了一跳，不過最後我們還是從它們的可見光吸收光譜中發現： CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在 λ_{max} 的吸光度比 Cr^{3+} 還要大！但是爲何肉眼觀察到的 Cr^{3+} 顏色會比較深？那是因爲我們視覺上對藍綠色比較敏感的緣故^[1]！

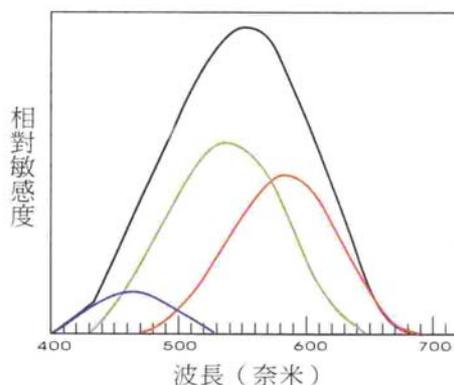


圖 33：紅、綠、藍三種錐狀神經的敏感曲線

六、參考資料：

- (一) 余岳川 生活與化學 2 眾光文化事業有限公司 pp 67-147 (2002)
- (二) 李匡邦、許東明、何東英 光譜化學分析 國立編譯館
pp 6-7、pp 206-260 (民國 84 年)
- (三) E.A.V. Ebsworth, David W.H. Rankin, Stephen Cradock,
Structural Methods in Inorganic Chemistry (2nd ed.) , pp 274 (1991)
- (四) 連坤德、陳忠志、吳永和 高級中學選修物理[上] 翰林出版社
pp 160-167 (民國 90 年)
- (五) D. T. Sawyer, W.R. Heineman, J. M. Beebe, Chemistry Experiments For Instrumental Methods 眾光文化事業有限公司, pp215-221 (1984)
- (六) 高潼祥、儲三陽(75年) 物質色光和電子構造 科學月刊 11月號 pp 839-845
- (七) 邱承美 儀器分析原理(3rd ed.) 科文出版社 p 33 (民國 68 年)
- (八) <http://www.holjact.com/fl.htm>
- (九) J. P. Birk Chemistry 歐亞書局, p 218 (1994)
- (十) 楊寶旺、方泰山等, 高級中學化學實驗第二冊手冊 (九版) 國立編譯館
p.4 (民國 83 年)

七、附錄：

- (一) 可見光部分的波長及其所能透過的顏色^[1,7]

| 波長 (nm) | 顏色 | 互補色 |
|---------|-----|-----|
| 400-450 | 紫 | 黃-綠 |
| 450-480 | 藍 | 黃 |
| 480-490 | 綠-藍 | 橙 |
| 490-500 | 藍-綠 | 紅 |
| 500-560 | 綠 | 紫 |
| 560-575 | 黃-綠 | 藍紫 |
| 575-590 | 黃 | 藍 |
| 590-625 | 橙 | 綠-藍 |
| 625-750 | 紅 | 藍綠 |

評語

本件展品試以簡易分光儀及吸收光譜儀，從觀測有色溶液光譜了解成因，有創意也符合高中學生程度，唯在基本觀念上正確性較差，未予入選，但彩色照片甚佳，推薦為柯達南區獎。