

有趣的化學實驗(四)——水之光分解(2)：

光致無機錯合物水溶液之氧化還原反應

魏和祥

私立淡江大學化學系

上一期所介紹的水之光分解，是以半導體 TiO_2 做成的光電池進行水之電解。此處介紹的是以化學氧化還原反應做水之光分解產生氫氣的化學實驗。

本實驗的主要原理是利用對可視光（一般太陽光）具有吸收性質之無機錯合物，吸光時電子從基態躍遷至激發態，此時此錯合物具有電子接受及釋放的特性，若在其附近有一對能接受電子（Acceptor）與供電子（donor）的化合物存在，則無機錯合物因吸光所帶的能量（即電子激發狀態）可移交給這對化合物，再由該化合物將電子傳遞給一觸媒，可將水溶液中的氫離子（ H^+ ）還原成氫氣（ H_2 ）。如此之反應是無電極的水之光分解反應。

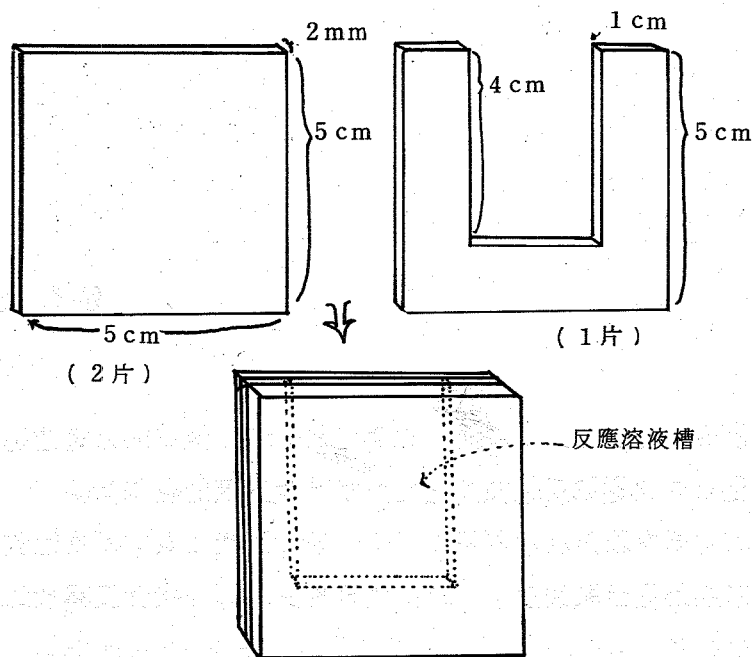
【準備工作】

(1) 試藥：Ru 錯合物；即 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （可以自己合成，或從藥品商購得，實驗需要量不多，1g就夠）， $\text{MV}^{2+}\text{Cl}_2^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （MV：Methyl Viologen，可以購自藥品商）， $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （EDTA：Ethylene diamine tetra acetate）， H_2PtCl_6 ，Polyvinylpiloriton（PVP）樹脂，酒精等。

(2) 金白膠狀溶液之製備：此溶液用做觸媒。首先將 H_2PtCl_6 17毫克及PVP樹脂160毫克溶於25毫升的水與25毫升酒精的混合液，再移至蒸餾瓶加熱回流約1小時，溶液會從黃色變成黑褐色，如此金白膠狀溶液即製備告成。

(3) 反應槽之製備：為了方便觀察本實驗產生的氫氣，可用一般家庭用之幻燈機的

裝置，照光投射到螢幕上觀察氫氣泡的冒出。因此反應槽之設計也用一般幻燈片大小的壓克力板做成的。如圖一所示之順序製造。壓克力板厚度為 0.2 公分，（市面上可買到），寬長各約 5 公分，三片。按圖組合，以環氧樹脂接著劑當黏劑。完工後要檢查水槽是否會漏水。



圖一 光化學反應槽之製作

【實驗操作】

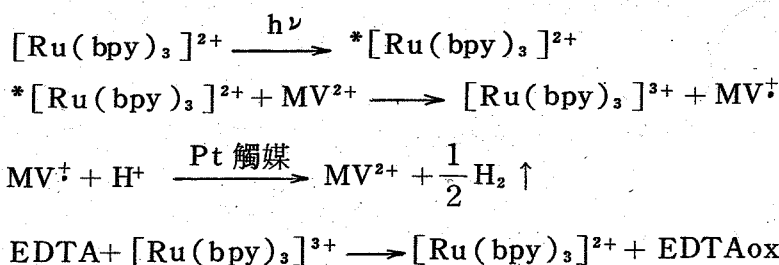
調製下列各水溶液：(A) $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 水溶液 0.2 mol/l ($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，分子量：372.24)，(B) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} \text{Cl}_2^- \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分子量：748.62) 0.001 mol/l ，(C) $\text{MV}^{2+} \text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分子量：311.17) 0.05 mol/l 。

分別取(A)溶液 2.5 ml，(B)溶液 0.5 ml，(C)溶液 1.0 ml，再與 1.0 ~ 3.0 ml 的 H_2PtCl_6 膠狀溶液混合（總共溶液量約為 5.0 ~ 7.0 ml）。然後用注射筒取 2.4 ml，注入壓克力反應槽內。再打開燈源，照光。數分鐘後溶液呈淡藍色。隨之，氫氣開始產生，從螢幕上可以觀察到。但，在實驗時要注意，A、B、C 及白金膠狀溶液混合之後，馬上要照光，不可以放置太久，否則以後再照光都無法產氫氣。另外，在反應之前，最好能先將反應槽之空氣趕掉（可用氮氣吹洗即可）。若在觀察到溶液呈淡藍色之後，依然無氫氣產生時，可以再加一些金白溶液（約 0.2 ml）。實驗後要好好沖洗手掌，以

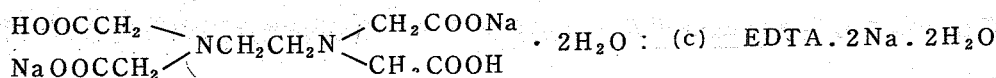
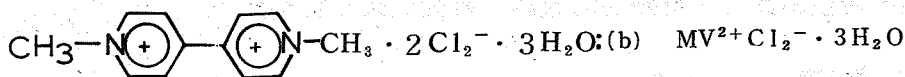
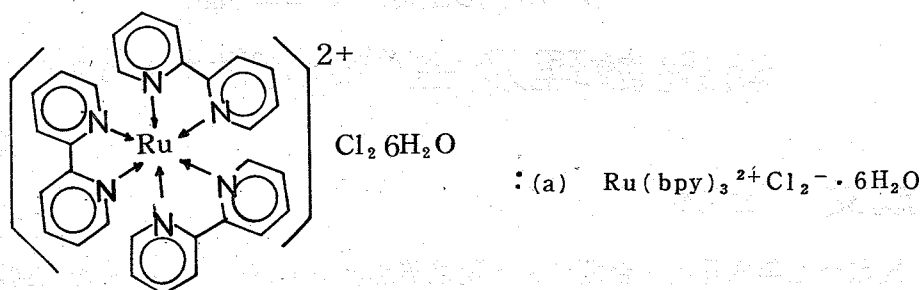
防藥害。

【解說】

本實驗之化學反應包括光化學及氧化還原之反應，其反應過程如下：

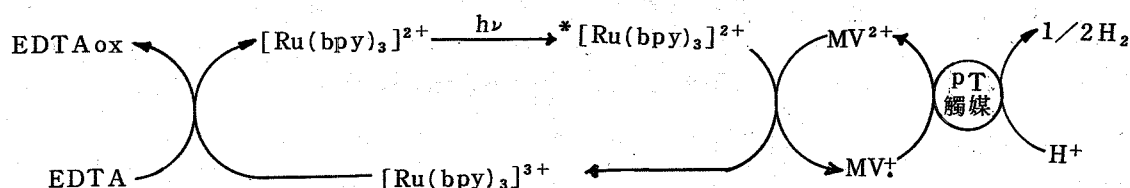


(此處以*符號代表激發狀態，各反應成分之結構式，參看圖二)。首先鈦(Ru)錯合物被照光激發，將電子傳給 MV^{2+} 形成 $\text{MV}^{\cdot+}$ ，而溶液呈藍色，隨之EDTA被氧化，而氫離子被還原成氫氣放出。當EDTA被氧化時，會產生二氧化碳。因此溶液冒出的氣泡就有氫氣與二氧化碳。為了更方便瞭解，這些反應之過程由圖三來表示更為明白。金白觸媒在整個反應中是很重要的成分，為使提高效率，其製備法及開發他種觸媒，是今後待研究的課題之一。另外，化學方法上， $\text{EDTA} \rightarrow \text{EDTAox}$ 的氧化反應，最好能



圖二 本實驗有關試藥分子構造

以 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2$ 來代替，因此讓水產生氧氣的觸媒之探索，也是重要研究課題之一。



圖三 氫氣生成反應系

(摘自現代化學 1984 年元月號及 N. Toshima, M. Kuriyama, Y. Yamada, H. Hirai, Chem. Lett., 1981, 793。)

給讀者函：最近建國中學高二同學林敬堯等六位同學對本刊 71 期的化學實驗——振盪反應，很感興趣，與筆者在淡江大學化學系共同實驗，親自觀察成功的實驗，相處甚歡。在此敬告其他讀者，若要進行這項實驗，化學藥品的純度很要緊，尤其過氧化氫，過氯酸及澱粉（可溶性）等。

中研院第十五屆 新選數理及生物組院士簡介

編輯室

吳成文（生物組）

民國廿七年六月生，台北市人，現為美國紐約石溪州立大學藥理系講座教授。

他一直追求的是正常細胞及癌細胞在基本生理上的差異，尤其是基因控制調節的詳細機理，希望由此可了解癌症的起因，研究成果相當不錯。

彭汪嘉康（生物組）

民國廿一年九月生，江蘇蘇州人，現為美國衛生總署國家癌症研究所細胞遺傳學及癌症學組主任。

她是這次候選人中唯一的女性，也是繼吳健雄、黃周汝吉之後，第三位女性院士，她是世界聞名的細胞遺傳學及血液學家。