

微量化學實驗：小綠綠晶體 與藍印術微量實驗

■ 實驗目的

- 一、以微量實驗進行三草酸錯鐵(III)化鉀晶體的合成反應，認識錯合反應與離子沉澱反應，進而學習操作養晶技術。
- 二、使用三草酸錯鐵(III)化鉀養晶的微量廢液，經由系列反應，涵蓋了光化反應、氧化還原反應、離子沉澱反應等，也達到實驗減廢的功能。
- 三、使用微量離心管 (Eppendorf) 為簡易定量工具，幫助學生精確量取微量體積的溶液，也達到實驗減量的目的。
- 四、以微量實驗的設計為本，也結合化學與藝術創作的實驗設計，完成藍印術的創作，使學生體驗學習化學的精采與樂趣。

■ 課程內容

- 一、認識小綠綠晶體與藍印術的原理及實驗操作。



- 二、討論綠色化學十二原則與微量實驗原則。



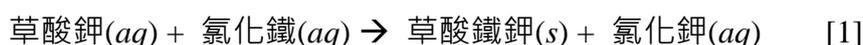
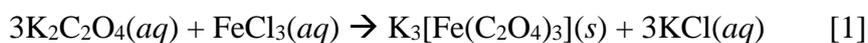
(參考：綠色化學 (Green Chemistry) —拯救地球的未來。

<http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=49978>)

■ 原理和概念

一、草酸鐵鉀晶體的合成反應

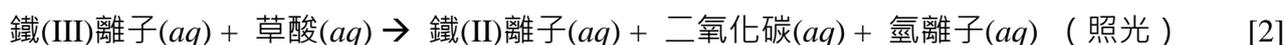
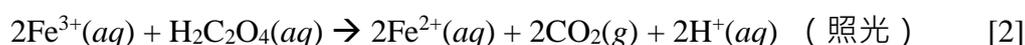
鐵離子是地殼中含量第二豐的金屬元素；植物中含有的草酸根離子是一種配位基，可以結合許多種金屬離子而形成錯合物。草酸鉀與氯化鐵兩者皆為易溶於水的鹽類，若將足量的草酸鉀與氯化鐵混合後，將發生錯合反應而產生綠色的三草酸錯鐵(III)離子 (trisoxalatoferate(III))。反應產物的飽和溶液中可結晶析出三草酸錯鐵(III)化鉀 (potassium trisoxalatoferate(III)) 的綠色晶體，簡稱為草酸鐵鉀 (potassium ferrioxalate)。由於綠色晶體外觀晶瑩剔透，本文中就將之暱稱為“小綠綠晶體”。上述飽和溶液中析出草酸鐵鉀固體的反應，如式[1]所示：



二、藍印術的反應

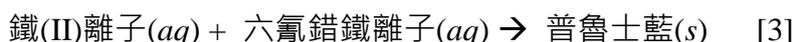
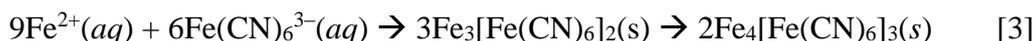
(一) 草酸鐵鉀的氧化還原反應

草酸鐵鉀中的草酸根離子，除了擔任配位基之外，本身也是溫和的還原劑。如果將草酸鐵鉀放置在酸性條件下，草酸根離子會形成草酸分子而失去配位基功能，只剩下還原劑功能，造成草酸鐵鉀變質，其錯合物結構瓦解，鐵(III)離子就被自由釋出。接著，鐵(III)離子與草酸分子就開始發生氧化還原反應，使鐵(III)離子與草酸分子反應形成鐵(II)離子和二氧化碳。由於此反應也是光催化反應，照光使反應速率大增，使草酸鐵鉀加速變質，因此草酸鐵鉀必須隔離光線與酸性物質來收藏，才能延長保存的時間。上述鐵(III)離子與草酸分子發生氧化還原反應，如式[2]所示：



(二) 普魯士藍沉澱的形成

草酸鐵鉀在酸性條件變質之後，逐漸產生鐵(II)離子。若鐵(II)離子與六氰錯鐵化鉀 (potassium ferricyanide, 鐵氰化鉀, 俗名為赤血鹽) 相遇，形成深藍色的滕氏藍 (Turnbull's blue) 固體，或稱為普魯士藍 (Prussian blue) 固體。利用晒圖製版印刷的技術，就可以做出藍底白線條的圖案，此稱為藍印術 (cyanotype process)。上述鐵(II)離子與六氰錯鐵離子發生的沉澱反應，如式[3]所示：



■ 器材與試劑

每組用量：2.0 M 草酸鉀 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液 1.5 mL、2.0 M 氯化鐵 (FeCl_3) 溶液 0.5 mL、2.0 M 六氰錯鐵化鉀 (俗名為赤血鹽)，1.5 mL、2.0 % 醋酸 1.5 mL、微型滴管 (容量約 1.5 mL) 3 支、微量塑膠離心管 (容量精確 1.5 mL)，3 支、濾紙 (9 cm) 裝入透明 PP 塑膠袋中 每次 1 套、紙巾 每次 1 張、玻璃或塑膠樣品瓶 (容量約 3.0 mL)，1 支、細字黑色油性筆 1 支，器材照片如圖 1 所示：



圖 1：本實驗的主要器材 (左)，具有精確刻度的微量離心管 (右)。

■ 實驗步驟

一、草酸鐵鉀晶體的合成反應

1. 使用微量離心管作為簡易定量工具，分別量取 0.5 mL 的 2.0 M FeCl_3 和 1.5 mL 的 2.0 M $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。將 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液與 FeCl_3 溶液混合於樣品瓶中，產生綠色液體。此反應條件可形成稍微過飽和的草酸鐵鉀溶液，如圖 2 所示。將小瓶子輕搖幾下之後，靜置。



圖 2： $K_2C_2O_4$ 與 $FeCl_3$ 的混合：左為 $FeCl_3$ 溶液，右為 $K_2C_2O_4$ 溶液（左）；錯合反應產生綠色的 $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ 離子（右）。

2. 將樣品瓶放置於無光線處（例如抽屜），或是用紙包覆遮光。先將溶液靜置於室溫約 5~10 分鐘，再改冰水浴約 10 分鐘，等候草酸鐵鉀晶體析出，如圖 3 所示。觀察本文中暱稱為“小綠綠晶體”的固體，如圖 4 所示。



圖 3：草酸鐵鉀的結晶過程：冰水浴約 10 分鐘（左）；草酸鐵鉀晶體的析出（右）。



圖 4：晶瑩剔透的綠色草酸鐵鉀晶體，本文中暱稱為“小綠綠晶體”。

二、藍印術的實作

(一) 準備藍印配方的原料

先將 3 支微量小滴管中分別裝入 2.0 M 赤血鹽、2.0 % 醋酸、及小綠綠飽和溶液（步驟一結晶後剩下的草酸鐵鉀飽和溶液），如圖 5 所示。



圖 5：藍印配方的原料：左為赤血鹽溶液，中為醋酸溶液，右為草酸鐵鉀飽和溶液。

(二) 直接藍印法

1. 取 1 支空的微量離心管，在此離心管中分別加入 10 滴的 2.0 M 赤血鹽和 10 滴的 2.0 % 醋酸，壓下蓋子輕搖數下，使液體混合均勻。
2. 尋找室內比較暗的地方，再打開離心管的蓋子，繼續滴入 10 滴小綠綠飽和溶液，再壓下蓋子輕搖數下，使液體混合均勻，此時出現黃綠色或淡藍綠色液體，這就是藍印配方。
3. 維持在室內比較暗的地方操作，在 1 張濾紙上用微量滴管滴下藍印配方，進行創意作圖。
4. 將完成藍染作圖的濾紙放到室外，或是室內有陽光的地方，依晴天或陰天的光線強度不同，曝曬時間約 5 ~40 分鐘。當濾紙出現深藍色，即可停止曝曬。曝曬過程如圖 6 所示。

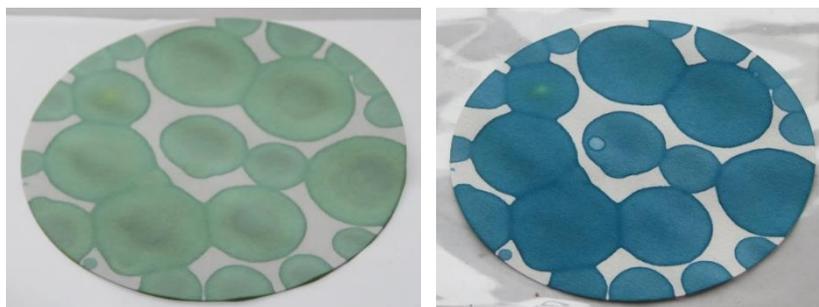


圖 6：藍印作圖的曝曬：開始曝曬時的圖案顏色 (左)；可停止曝曬時的圖案顏色 (右)。

5. 準備一盆水，將藍印作圖曝曬完成的作品直接放入水盆，在水盆中浸洗約 10 秒，洗去殘留藥水，勿使濾紙破損。
6. 以紙巾將濾紙上的水吸乾，就完成藍印作品。作品清洗與乾燥過程，如圖 7 所示。



圖 7：藍印作圖的清洗過程：在水盆中浸洗約 10 秒（左）；用紙巾吸掉濾紙水份（右）。

(三) 晒圖藍印法

1. 先取一個透明小塑膠袋，先在塑膠袋內裝入 1 枚濾紙作為作圖尺寸參考。使用黑色油性筆在塑膠袋表面上畫一些圖案，完成作圖後須將濾紙取出，此塑膠袋為後續步驟的遮光罩，如圖 8 所示。

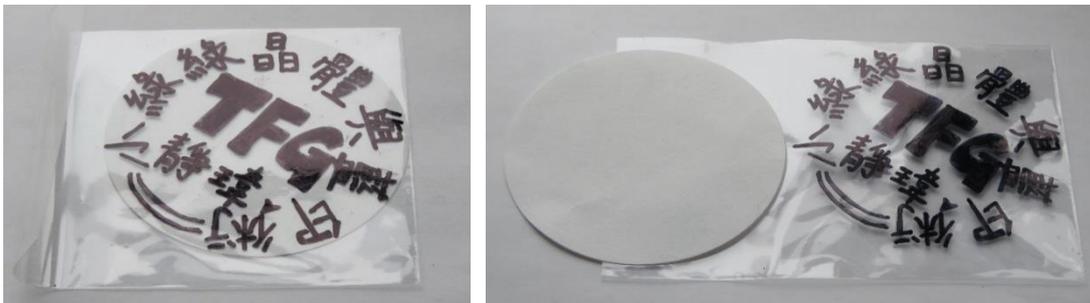


圖 8：遮光罩的製作：使用黑色油性筆在塑膠袋上畫圖（左）；完成作圖後取出濾紙（右）。

2. 使用微量離心管分別量取 0.75 mL 的 2.0 M 赤血鹽和 0.75 mL 的 2.0 % 醋酸，放入遮光罩的塑膠袋，輕柔塑膠袋，使液體混合均勻，如圖 9 左所示。
3. 尋找室內比較暗的地方，再將草酸鐵鉀（“小綠綠晶體”）溶液 0.75 mL 於塑膠袋中，輕柔塑膠袋，得到混合均勻的晒圖藍印染料，此時液體顏色為黃綠色或淡藍綠色，如圖 9 右所示。



圖 9：晒圖藍印法的印料製作：先將赤血鹽與醋酸混合（左）；尋找室內比較暗的地方，再加入草酸鐵鉀（小綠綠）溶液（右）。

4. 維持在室內比較暗的地方操作，將一張濾紙小心放入遮光罩的袋內，將整套東西平放桌上，下方墊放一張紙巾。當溶液浸滿濾紙後，將多餘的液體從袋口排到紙巾裡，如圖 10 所示。



圖 10：晒圖濾紙浸泡印料：將一張濾紙小心放入遮光罩的袋內（左）；將多餘的液體從袋口排到紙巾裡（右）。

5. 將整組塑膠袋套件放到室外，或是室內有陽光的地方，依晴天或陰天的光線強度不同，曝曬時間約 5~40 分鐘。當濾紙出現深藍色，袋內也有明顯二氧化碳氣泡，即可停止曝曬。其曝曬過程，如圖 11 左所示。
6. 準備較寬大的盆子裝水，整個遮光罩東西都放在盆中。先在遮光罩袋內裝很多水，然後在水中小心輕撥袋內的濾紙，讓濾紙可以慢慢滑出袋外，勿使濾紙破損。再將濾紙放在塑膠袋表層用以保護濾紙，一起放在盆中，用水輕輕淋洗約 10 秒，洗去殘留藥水，如圖 11 右所示。以紙巾將濾紙上的水吸乾，就完成藍印作品。



圖 11：晒圖藍印成品的曝曬與清洗方式：即將停止曝曬的成品外觀，袋內也有明顯二氧化碳氣泡（左）；清洗成品時，袋內也裝水讓濾紙可以慢慢滑出袋外，勿使濾紙破損（右）。

(四) 合併兩種藍印法創意作品

在同一張濾紙上，可以合併使用直接藍印法與晒圖藍印法的技術，得到深淺不一的藍色圖紋以及白色線條圖案。發揮創意進行作品設計，結合化學與藝術創作的實驗設計，體驗學習化學的精采與樂趣。

■ 廢棄物處理和安全注意事項

1. 本實驗“小綠綠晶體”合成所得到晶體或其剩餘飽和溶液，都必須儲存在遮光瓶中，可長期收存，隨時可再取出用於「藍印術」實驗。“小綠綠晶體”的乾燥方法如下：小綠綠晶體放置於紙巾上，以少量酒精淋洗濾紙上晶體。將晶體再放到新紙巾上，輕壓使其乾燥。“小綠綠晶體”可單獨用鋁箔紙包裝收藏。
2. 本實驗中藍印術完成的美術作品可以長期室溫保存，或當一般垃圾廢棄處理。本實驗的藍色染料(普魯士藍)是文具鋼筆的墨水成分，因此本實驗清洗作品過程類似美術課的清洗畫筆工作，清洗剩餘的顏料水可以直接稀釋排放。

註：依據 GHS 化學品全球調和制度，普魯士藍沒有危害數據資料，請參閱：
<http://ghs.osha.gov.tw/CHT/intro/search.aspx>。

■ 結果與討論

日期：_____；時間：_____；組別：____；學號：_____；姓名：_____

運用不同的藍印方法所得到的創意作品或照片，張貼於下面。

(一) 直接藍印法

(二) 晒圖藍印法

(三) 合併兩種藍印法創意作品

■ 問題

1. 為何草酸錯鐵(III)化鉀必須隔離光線與酸性物質來收藏，以延長保存的時間？

答：

2. 養晶時使用冰水浴，此一步驟可以說明，草酸鐵鉀在水中溶解度和溫度的關係為何？

答：

3. 晒圖藍印法操作步驟中，當溶液浸滿濾紙後，為何須將多餘的液體從袋中排出？

答：

4. 晒圖藍印法曝曬過程中，濾紙會呈現深藍色，且會產生氣泡，試問該氣泡為何種氣體？

答：

5. 三草酸錯鐵(III)化鉀的合成中，原理涉及金屬錯合反應，其中草酸根為常見的雙牙基；請根據三草酸錯鐵(III)化鉀的化學式 $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ，判斷其中心金屬鐵(III)離子的配位數為何？並試列舉三種常見的金屬配基。

答：

實驗設計：周芳妃¹、李盈萱²、陳靜瑋¹，¹臺北市立第一女子高級中學、²臺北市立中山女子高級中學

資料來源：資料來源：《臺灣化學教育》(<http://chemed.chemistry.org.tw/>)，第十四期。