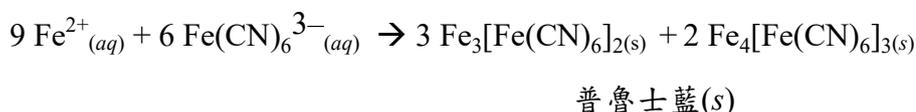
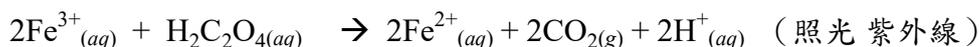
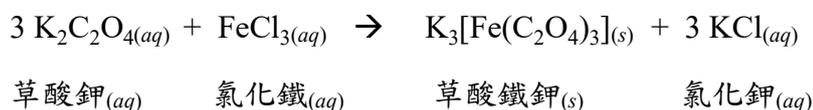


合成普魯士藍與藍曬圖實驗

一、實驗目的

- 1、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，進而學習養晶技術。
- 2、使用三草酸錯鐵(III)化鉀養晶的溶液，經由一系列反應，涵蓋了光化反應、氧化還原反應、離子沉澱反應等。
- 3、結合化學與藝術創作的實驗設計，完成藍曬圖的創作，使學生體驗學習化學的精采與樂趣。

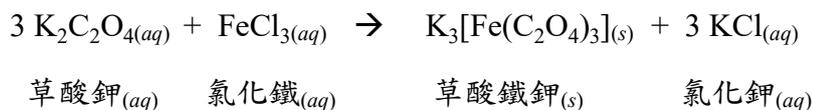
二、實驗方程式:



三、實驗原理:

1、草酸鐵鉀晶體的合成反應

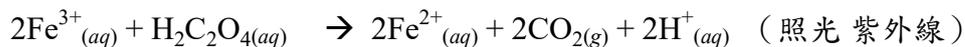
鐵離子是地殼中含量第二的金屬元素；植物中含有的草酸根離子是一種配位基，可以結合許多種金屬離子而形成錯合物。草酸鉀與氯化鐵兩者皆為易溶於水的鹽類，若將足量的草酸鉀與氯化鐵混合後，將發生錯合反應而產生綠色的三草酸錯鐵(III)離子 (trisoxalatoferate(III))。反應產物的飽和溶液中可結晶析出三草酸錯鐵(III)化鉀 (potassium trisoxalatoferate(III)) 的綠色晶體，即為草酸鐵鉀 (potassium ferrioxalate)。上述飽和溶液中析出草酸鐵鉀固體的反應，如式[1]所示：



2、藍晒圖的反應

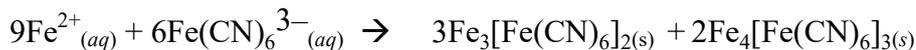
A. 草酸鐵鉀的氧化還原反應

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(紫外線)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：



B. 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，此稱為藍晒圖 (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：



普魯士藍(s)

藍曬法 (Cyanotype)，因為它必須以陽光照射，並以最終呈現藍色影像而得名。由於成份裡頭含有「氰」，所以一般也叫它為氰版。氰版藍曬法可以說是我們目前最容易學習的非銀鹽攝影工藝了。

四、器材與藥品

2.0 M 草酸鉀 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液、2.0 M 氯化鐵 (FeCl_3) 溶液、2.0 M 六氰錯鐵化鉀 (俗名為赤血鹽) 溶液、醋酸2滴、濾紙 (9 cm)、透明 PP 塑膠袋中、閃爍瓶1支、黑色油性筆 1支

* 2.0 M 草酸鉀 ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液：(1.84克草酸鉀 + 5毫升蒸餾水)

* 2.0 M 氯化鐵 (FeCl_3) 溶液：(1.63克氯化鐵 + 5毫升蒸餾水)

* 2.0 M 六氰錯鐵化鉀(赤血鹽)溶液：(1.64克赤血鹽 + 2.5毫升蒸餾水)

五、實驗步驟：

(A)草酸鐵鉀晶體的合成反應

- 1.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，將小瓶子輕搖幾下之後，靜置。
- 2.將樣品瓶放置於器材櫃內(避免照光)，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。



FeCl_3 溶液



$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液



草酸鐵鉀 混合液



赤血鹽溶液

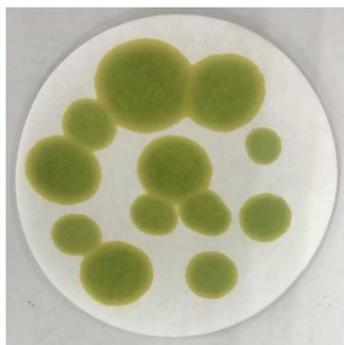
(B)、藍曬圖的實作

* 準備藍曬配方的原料

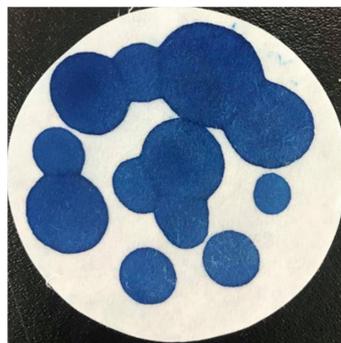
準備三種溶液 2.0 M 赤血鹽、醋酸及草酸鐵鉀溶液（步驟A結晶後剩下的草酸鐵鉀飽和溶液）

(C)直接晒圖法

- 1.取 1 個閃爍瓶，分別加入 10 滴的 2.0 M 赤血鹽和 1 滴的醋酸，輕搖數下，使液體混合均勻。
- 2.滴入 10 滴草酸鐵鉀飽和溶液，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，這就是藍曬圖原料配方(避免照光)。
- 3.維持在室內比較暗的地方操作，使用滴管將上述混合液體滴在濾紙上(作圖如下)。
- 4.將濾紙以吹風機吹乾(避免照光)
- 5.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 10~20 分鐘。當濾紙出現深藍色，即可停止曝曬。



照光前(淺綠色)



照光後(深藍色)

6.準備一盆水，將藍曬作圖曝曬完成的作品直接放入水盆，在水盆中浸洗約 30 秒，洗去殘留藥水，勿使濾紙破損。

7.以衛生紙將濾紙上的水吸乾，再以吹風機吹乾濾紙，就完成藍曬作品。

(D) 藍曬圖印法

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。



藍曬遮光罩



藍晒圖成品



2.取一個閃爍瓶，以滴管分別量取1 mL 的 2.0 M 赤血鹽和1滴醋酸。

3.尋找室內比較暗的地方，再將草酸鐵鉀溶液 1 mL 於閃爍瓶中，搖晃均勻，此時液體顏色為黃綠色。

4.維持在室內比較暗的地方操作，使用滴管將上述混合液體滴滿濾紙上

5.將濾紙以吹風機吹乾(避免照光)

6.將濾紙放入繪圖的塑膠袋

7.將整組塑膠袋套件陽光的地方，依晴天或陰天的光線強度不同，曝曬時間約 10 ~20 分鐘。當濾紙出現深藍色，即可停止曝曬。

8.準備一盆水，將藍曬作圖曝曬完成的作品直接放入水盆，在水盆中浸洗約30秒，洗去殘留藥水，勿使濾紙破損。

9.以衛生紙將濾紙上的水吸乾，再以吹風機吹乾濾紙，就完成藍曬作品。

10.以上述的方法可以準備一件白色T恤 自己設計印上來曬圖



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？
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？
3. 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？
4. 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。