

草酸溶液除鐵銹化學反應及 三草酸鐵(Ⅲ)錯離子光化學反應之研究

高中組化學科第三名

高雄市立高雄高級中學

作者：陳信宏、陳炳仁、楊子孟
指導教師：柳信榮

一、研究動機

在高中化學第三冊第十二章錯合物中提到「草酸溶液除去鐵銹時，形成可溶性錯離子 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 」，又從「藍印術」資料得悉，鐵鹽在還原劑存在且受日光照射時，可發生氧化還原反應，因此引起我們對草酸除鐵銹反應及 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 照射光能是否有光化學反應，產生研究的興趣。

二、研究目的

1. 驗證草酸溶液除鐵銹化學反應之主要生成物。
2. 經由實驗推測鐵銹的主要成份為 FeO 與 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 之複合物。
3. 經由實驗了解比爾定律（Beer's Law）及分光光度計，光譜的應用。
4. 利用氧化還原反應與滕氏藍生成反應的基本原理來研究 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 之光化學反應。
5. 利用化學動力論的基本理論，設計實驗，研究 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 之光化學反應的動力學，增進對光化學反應之認識達到學以致用的目的。

三、研究過程方法（所有步驟均省略）

第一部分：草酸溶液除鐵銹化學反應之研究

(一) 實驗器材及試藥：

1. 器材：試管、燒杯、玻棒、刮勺、稱量紙、量筒、量瓶、分析天平、電磁攪拌器、溶液滴管、離心機、比色管、分光光度計、燈泡（250W）、溶液照光裝置、pH計、培養皿。
2. 試藥： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaOH , FeO , Fe_2O_3 , $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH , HCOOH 。

(二)實驗方法：

甲實驗：滕氏藍與普魯士藍之生成反應

實驗甲—1 鐵鹽、亞鐵鹽分別與赤血鹽、黃血鹽反應之定性觀察

結果：

試劑 \ 溶液	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	生成深藍色沈澱	溶液呈黃褐色，置久亦不沈澱
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	最初白色逐漸變淺藍色，最後變藍色	生成深藍色沈澱

實驗甲—2 滕氏藍、普魯士藍在酸中、鹼中溶解情形之觀察

結果：1.滕氏藍、普魯士藍均不溶於 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 。

2.滕氏藍、普魯士藍均溶於 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，且溶液呈黃褐色。

乙實驗：草酸除鐵銹溶液中物種的確認

實驗乙—1 鐵銹與赤血鹽、黃血鹽反應之定性觀察

結果：在生銹螺絲和生銹鐵環上滴 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 或 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 均產生深藍色物質。

實驗乙—2 草酸除鐵銹溶液中 $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ 、 $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ 離子的測定（本實驗在暗室中進行）。

結果：

試劑 \ 溶液	草酸除鐵銹溶液
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	溶液顏色由淡黃綠色轉變成為黃綠色，靜置後顏色不改變
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	溶液由淡黃綠色轉變成為帶有少許寶藍色，靜置後藍色逐漸變深

實驗乙—3 氧化鐵、氧化亞鐵與草酸、赤血鹽反應之定性觀察

結果：

步驟 \	Fe_2O_3	FeO
步驟1 量，溶液顏色	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ 量減少，溶液呈淡黃綠色	FeO 量減少，溶液呈無色
步驟2 顏色	紅棕色	黑色
步驟3 加赤血鹽	溶液生藍色沈澱	溶液生藍色沈澱

實驗乙—4 光對草酸除鐵銹溶液的影響（本實驗在暗室中進行）

結果：1.草酸除鐵銹溶液照250W強光30分後，溶液呈濁狀，靜置一段時間底部有淡黃色沈澱，溶液變澄清。

2.取1.之試劑加入0.1M $K_3Fe(CN)_6$ 1ml，測其穿透率，發現較未照光前低，沈澱消失，溶液呈藍色，應是滕氏藍濃度增加，顯示 $Fe_{(aq)}^{2+}$ 濃度增加。

丙實驗：不同的酸去除鐵銹的探討

實驗丙—1 pH值不同之 $Na_2C_2O_4$ 溶液除鐵銹效果定性觀察

結果：1.0.2M $Na_2C_2O_4$ 的pH值=7.35，並無法去除鐵銹。

2. $Na_2C_2O_4$ 加HCl，pH值小於4時效果較佳；加NaOH，pH值較高沒有除銹效果。

實驗丙—2 草酸除鐵銹效果定性觀察

結果：1. $H_2C_2O_4$ 的濃度0.2M pH=1.08、0.4M pH=0.83、0.6M pH=0.68、0.8M pH=0.56、1.0M pH=0.41等除銹效果皆良好。

2.草酸可除鐵銹的觀念可確立，但聯想到是否其他酸可以除銹達到相同的效果，故進行丙—3實驗。

實驗丙—3 同濃度不同的酸除鐵銹效果定性觀察

結果：

1.0M的酸	pH值	除 鐵 銹 效 果
H_2SO_4	0.14	鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液無色
HNO_3	0.31	少量鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液黃褐色
CH_3COOH	2.38	少量鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液無色
$H_2C_2O_4$	0.38	鐵銹消失，螺絲表面無氣泡，溶液黃綠色
HCl	-0.04	鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液淡黃色
H_3PO_4	1.06	鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液無色
HCOOH	2.14	少量鐵銹剝落，螺絲表面有大量氣泡，溶液無色

實驗丙—4 除銹後螺絲再生銹之定性觀察

結果：1.除 $H_2C_2O_4$ 以外，其他酸在除銹後，使得螺絲再生銹速率極快，量也很多，應是 H^+ 可以加速鐵生銹。

2.以 $H_2C_2O_4$ 除銹後之螺絲，表面不易生銹，但照理 $H_2C_2O_4$ 也是會解離 H^+ 加速鐵生銹，可是為何會有此現象，所以我們進行了丙—5實驗。

實驗丙—5 鐵釘、生銹鐵釘與草酸反應的定量實驗

結果：1.生銹之鐵釘

編號	浸入草酸前	浸入草酸後	增減重量
1	2.6076g	2.6061g	- 0.0015g
2	2.6089g	2.6063g	- 0.0026g
3	2.6048g	2.6024g	- 0.0024g

2.未生銹之鐵釘

編號	浸入草酸前	浸入草酸後	增減重量
1	2.5853g	2.5866g	+ 0.0013g
2	2.5768g	2.5780g	+ 0.0012g
3	2.5797g	2.5812g	+ 0.0015g

3.以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 除銹後之鐵釘取出後，表面有一層附着物，可能是 FeCO_3 和 FeC_2O_4 使重量有微量增加，且可以阻止鐵與 H^+ 繼續反應。

第二部分：[$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$]³⁻錯離子光化學反應之研究

(一)實驗器材及試藥：

1.器材：試管、燒杯、玻棒、刮勺、稱量紙、量筒、量瓶、分析天平、電磁攪拌器、移液滴管、離心機、比色管、分光光度計、燈泡：500W、250W、200W、100W、60W、40W、20W、紫外線燈管15W、20W、溶液照光裝置、pH計、培養皿、有色玻璃紙、照度計。

2.試藥： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 。

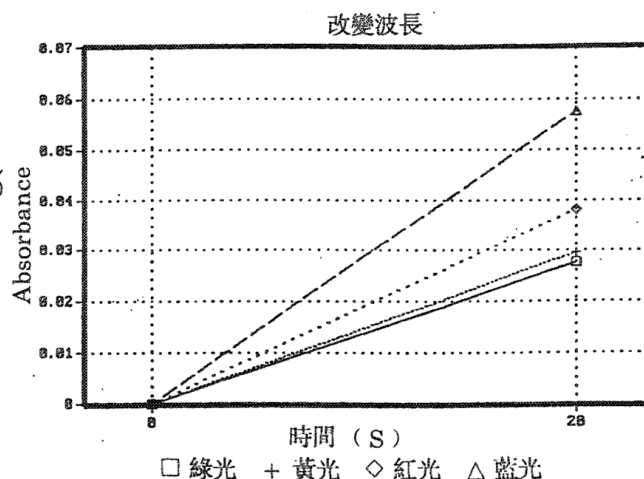
(二)實驗方法：

丁實驗：不同能量的光對[$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$]³⁻光化學反應之影響

結果：

組別 色光	1	2
紅	91.6	91.2
黃	93.4	94.0
綠	93.8	93.8
藍	87.6	86.4
背景紅光	97.0	97.2
數據表穿透率T(%)		

照光前
T = 97.2%

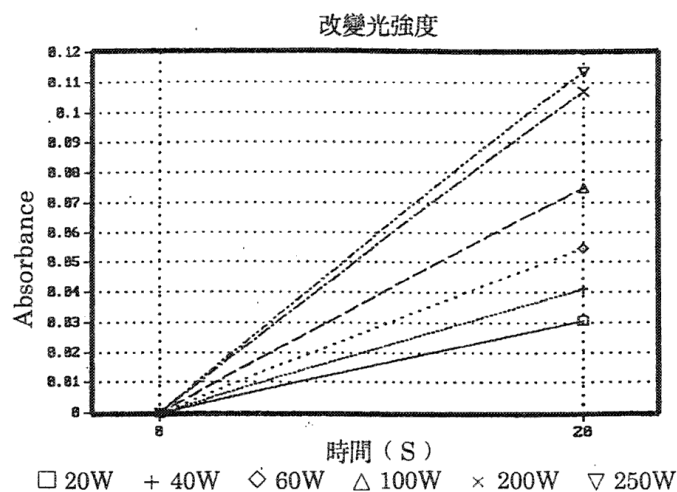


戊實驗：不同功率之光源對 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應的影響

結果：

組別 瓦數	1	2
20W	93.2	94.4
40W	91.0	91.6
60W	88.2	88.0
100W	84.2	86.1
200W	78.2	77.6
250W	77.0	74.8
數據表穿透率T		

照光前
T = 97.2%



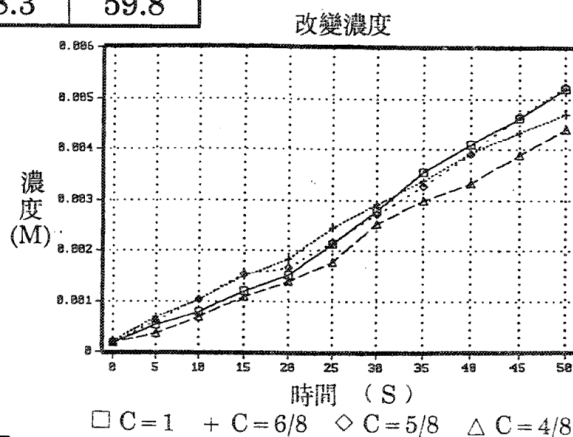
己實驗：升高溫度能否引起 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 錯離子內的氧化還原反應

結果：

試管	組別	1	2
加熱	1.不照光	97.0	97.1
	2.照光30秒	59.4	61.1
不加熱	3.不照光	96.8	97.0
	4.照光30秒	58.3	59.8

庚實驗： $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 之
濃度對其光化
學反應速率之
影響

結果：1.



2.標準溶液：穿透率 $T=87.3\%$ $A:0.0589857$

辛實驗： $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應之動力學研究

原理：1.比爾定律（Beer's Law）： $A=abc$ 之應用

$$A_1 = a_1 b_1 c_1, \quad A_2 = a_2 b_2 c_2$$

a 為吸光係數，與濃度、光徑長度及入射光強度無關。在同一光源時 a 視為常數， b 為比色管內徑長度視為相同， $\therefore A_1/A_2 = C_1/C_2$

2. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應之速率方程式表示法：

(1)由庚實驗知， $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應與其濃度無關，則該光化學反應速率與光強度的關係可表示如下：

$$\frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \phi I_a^n, \quad \phi \text{ 是光化學反應效率常數 (quantum efficiency), } I_a \text{ 表被吸收光的強度。}$$

(2) $\frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \phi I_a^n$ ，式中當光源強度足夠，則 I_a 等於 I_0 ， I_0 表入射光強度。

(3)若我們假設使用的燈泡均為點光源，而有固定的光強度用 I 表示，則 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 溶液表面距離點光源 r 處 $I_a = I_0 = \frac{I}{r^2}$ ，

$$\therefore \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \phi \left[\frac{1}{r^2} \right]^n$$

(4)將 $\frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \phi \left[\frac{1}{r^2} \right]^n$ 兩端取對數後可得關係式如下：

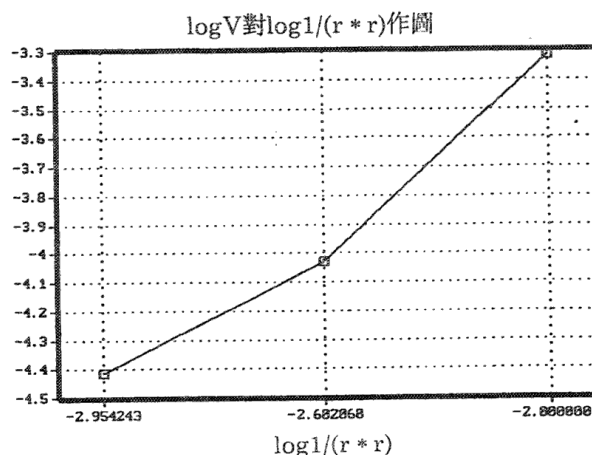
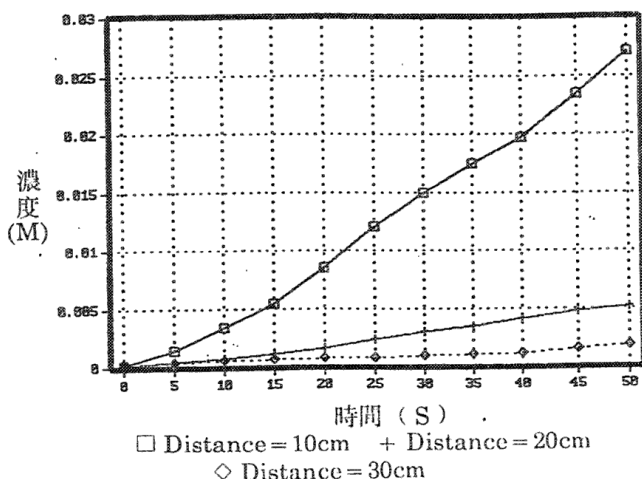
$$\log \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = (\log \phi + n \log I) + n \log \frac{1}{r^2}$$

(5)利用 $\log \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t}$ 對 $\log \frac{1}{r^2}$ 作圖可以求 n 值（ n 值即斜率）。

(6)利用 $\log \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t}$ 對 $\log I_a$ 作圖，若已知 I_a ，亦可求 n 值。

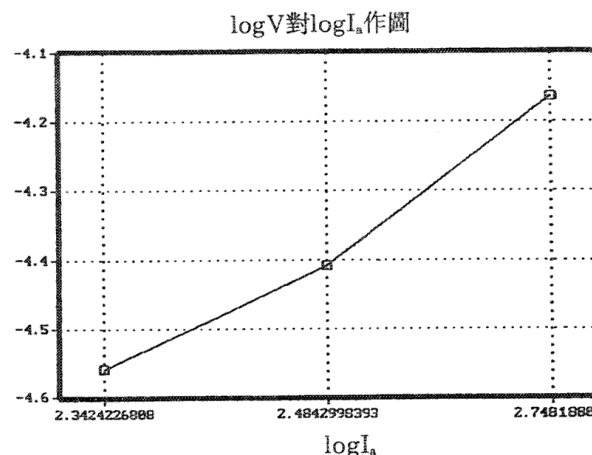
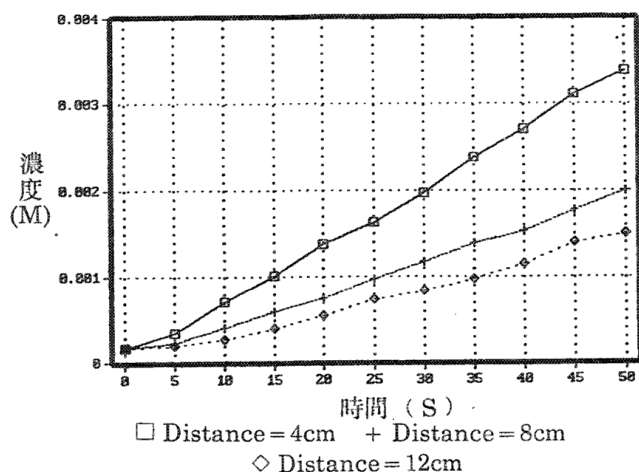
實驗辛-1 使用鎢絲燈光源測定光化學之反應速率

結果： n 值有1.15、1.12、1.00、1.14、1.09、1.18。



實驗辛-2 使用紫外光光源測定光化學反應之反應速率

結果：n值有1.06、0.92、1.03、0.93、1.00、1.01。



丑實驗：[Fe(C₂O₄)₃]³⁻光化學反應的應用—藍印術

結果：產生藍印術的圖形—原本放置鑰匙等不透光處仍為淡黃色（ $k_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和[Fe(C₂O₄)₃]³⁻的顏色），照光處呈藍色（滕氏藍）。

癸實驗：光譜測定

結果：略。

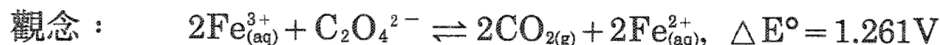
四、總結論

1. 鐵銹的主要成份除了Fe₂O₃ · nH₂O，應該含有微量FeO。
2. 由光譜測定得知草酸溶液除鐵銹反應確實有[Fe(C₂O₄)₃]³⁻生成。
3. 由光譜測定得知[Fe(C₂O₄)₃]³⁻被照光後吸收藍色光、紫外光，確實有光化學反應發生。
4. [Fe(C₂O₄)₃]³⁻錯離子的氧化還原反應不因溫度改變而影響。
5. [Fe(C₂O₄)₃]³⁻之濃度不會影響其光化學反應速率。

6.使用一定光源，改變照射距離和時間來研究 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應動力學：

$$\text{學：} \frac{\Delta [\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \phi I_a^n, n \text{ 值近似 } 1, \text{ 故此關係式爲一級反應。}$$

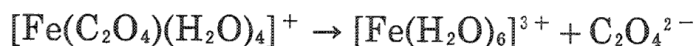
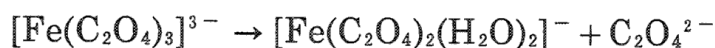
7. $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應是錯離子的氧化還原反應，由還原電位 E° 值的觀念：



$$\because \Delta E^\circ > 0$$

\therefore 此反應可以自然發生。因此當 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 吸收光能後， $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 被活化，發生光分解反應，產生 Fe^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，繼而引起 Fe^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 間的氧化還原反應。

8. 因 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 爲雙牙基，所以 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 Fe^{3+} 螯形結合（Chelation）形成穩定配位數爲6之錯離子，因此推測 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 光化學反應可能是：



五、參考資料

1. 高一基礎理化上冊 p.48~p.49
2. 高中化學第三冊 p.89
3. 高中化學實驗手冊第三冊 p.31~p.33
4. 化學實驗下冊，雷敏宏等編，高立圖書有限公司 p.175~p.176
5. 中山自然科學大辭典第五冊化學 p.121~p.122
6. 分析化學，關山仲等編譯，藝軒圖書出版社印行 p.447~p.495

評語

能從課本所學與「藍印術」的實際應用聯想而求了解草酸溶液除鐵銹之化學反應，並進而探討草酸鐵錯離子的光化學反應，研究範圍廣泛而且深入，參展學生對所執行之各項實驗均能了解其內容及原理，甚可嘉勉。唯對數據處理、有效數字等尚待改進，對普魯士藍及滕氏藍爲同一物也未說明是白璧之瑕。