

以濾紙色層分析法研究

鐵族氯化物錯離子之穩定性 高中組化學科第三名

省立臺南第一高級中學

作者：郭炳宏、陶瑞明

指導教師：張鑽銘、張湘洲

一、研究動機

高中化學東華本實驗 35「離子交換樹脂分離法」中，以 $12M\ HCl$ 溶解含 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 之鹽，使成氯化物錯離子 $FeCl_6^{3-}$ 、 $CoCl_4^{2-}$ 、 $NiCl_4^{2-}$ ，以與 *Dowex* 陰離子交換樹脂 *No. 2* 中之 Cl^- 交換，而吸附於含樹脂的玻璃管柱中。然後逐次降低 HCl 濃度，使錯離子之生成反應逆向，再回復為水合 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 陽離子，它們不被樹脂所吸附而由管柱中溶離。最不穩定的氯化物錯離子在 HCl 濃度高時即可被溶離；而最穩定的氯化物錯離子在 HCl 濃度低時才能被溶離——而 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 離子是否已溶離出，可由定性檢驗得知。

依據課本的實驗，溶離時必須保持溶液均勻的流速（每分鐘 $2.5\ ml$ ），否則會減低 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的分離效能，影響混合液的定性鑑定——而大多數同學均未能如此。再者，離子交換樹脂雖於實驗後可以再生——但是，我們發現：許多樹脂於實驗後雖用蒸餾水沖洗，並以 $2M\ HCl$ 維持濕潤，卻已變為綠色，而不是原來的黃褐色，多數同學的實驗未能成功，或許是肇因於此吧！

基於以上原因，我們多方思考是否可對此實驗作一變通，期能獲致較為明確的結果，於是進行本研究。

二、研究目的

利用「濾紙色層分析」以及「萃取」的原理，研究鐵族三元素氯化物錯離子之穩定性。

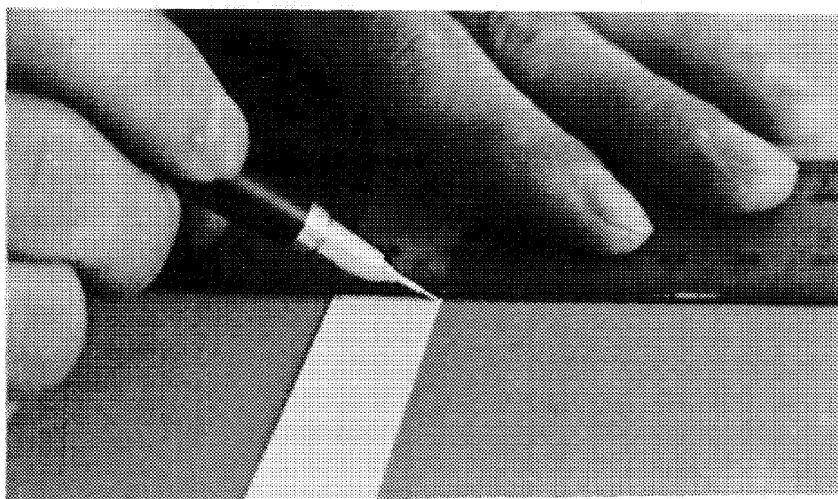
三、研究設備器材

濾紙（東洋No. 51, $2 \times 19 \text{ cm}$ ） 毛細滴管 橡皮塞（6號）
玻璃管 滴管 試管（ $2.5 \times 20 \text{ cm}$ ） 試管架 噴霧器 量筒 燒杯

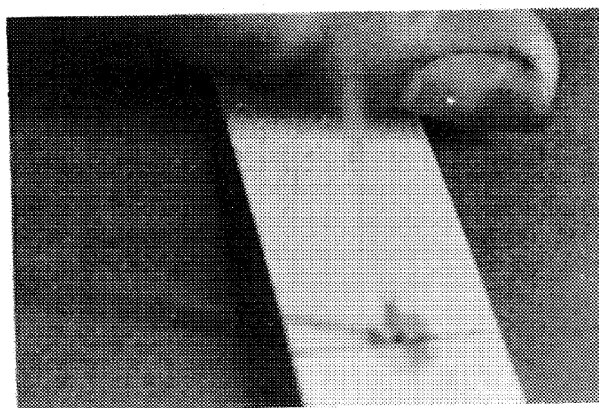
四、研究方法

1. 在濾紙上距下端 0.5 cm 、 4 cm 、 15 cm 處以鉛筆畫一橫線，作為液面線、原點線、前端線，並於 18 cm 處橫線上方標記離子名稱、展開劑中 HCl 之濃度、將噴灑之顯色劑代號，如：

$F - 12A$ 表示 Fe^{3+} 、 $12M \text{ HCl}$ 、噴灑顯色劑 A 。（註）

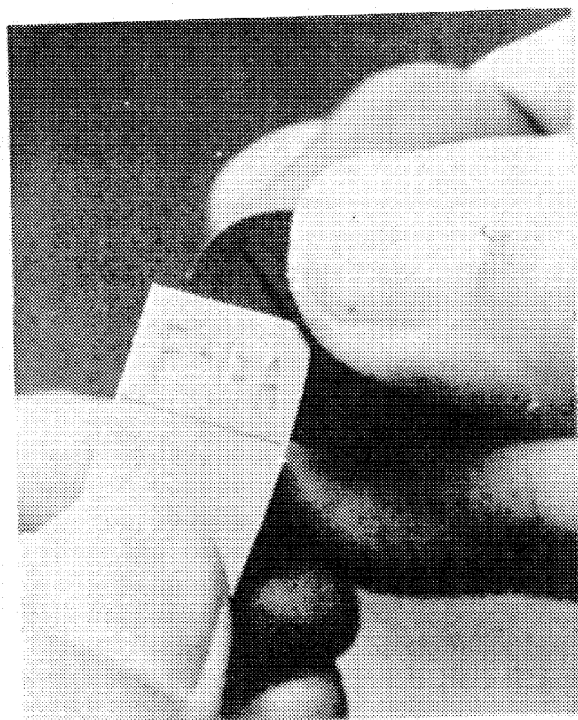
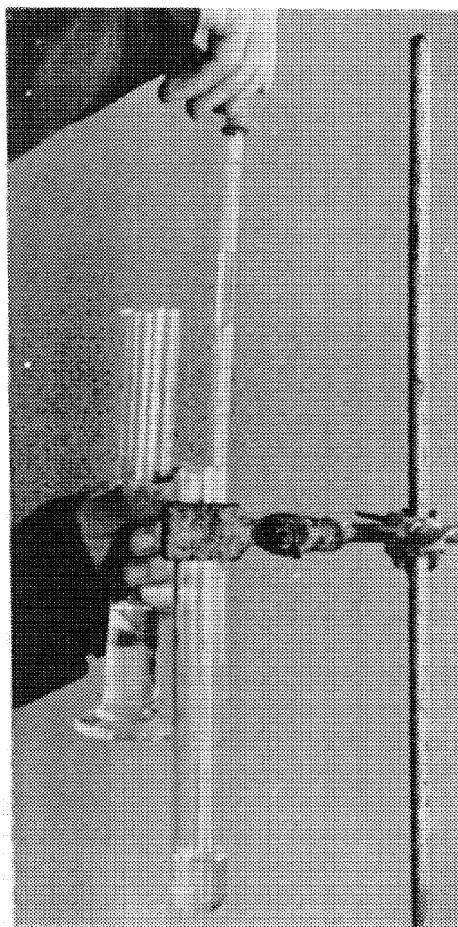


2. 以毛細滴管點滴鐵族離子之試料溶液於原點線中央，直徑小於 0.5 cm ，置放風乾。



3. 利用滴管及玻璃管加 $10ml$ 展開劑於試管中，（不可使展開劑觸及試管壁），靜置試管架上。

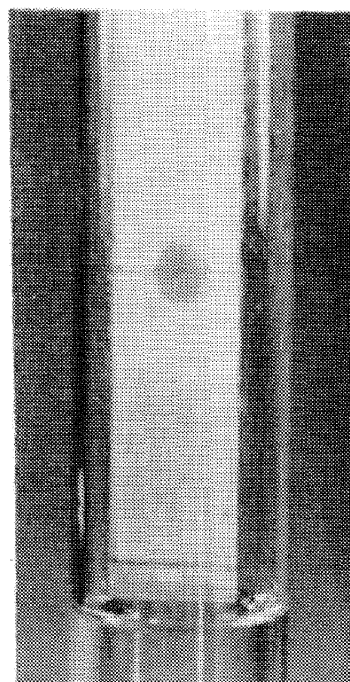
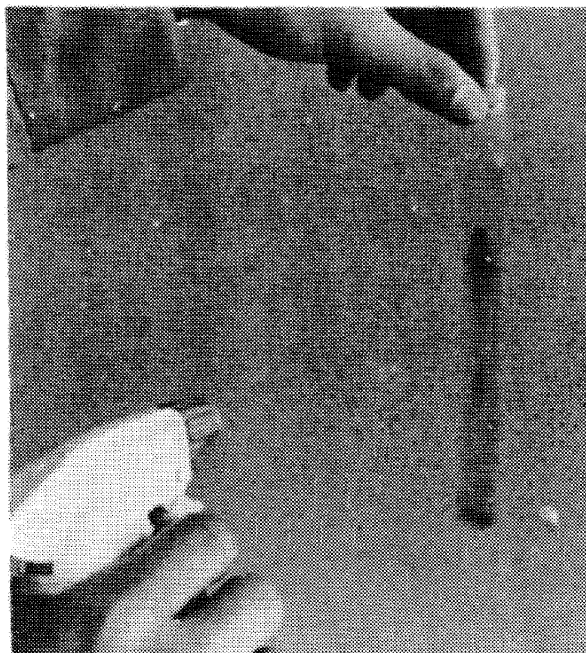
展開劑之組成爲丙酮：丁醇： HCl =
5：2：1（體積比）



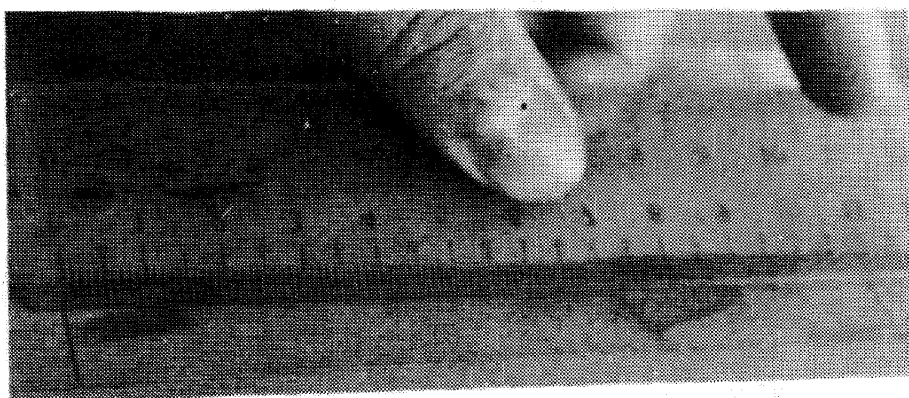
4. 橡皮塞切縫後，將濾紙夾於切縫內。

5. 蓋上橡皮塞，使濾紙下端浸入展開劑中 0.5 cm ，靜置。

6. 展開劑上升到前端線時，取出濾紙風乾，再用噴霧器對濾紙噴灑顯色劑。



7. 以直尺量取試料中離子之移動距離，即是原點線到有色斑點的距離，並求出其移動率 (*ratio of flow*)，即離子移動距離與展開劑前端移動距離 (11 cm) 的比值。



(註) 使用的離子試料、 HCl 濃度、顯色劑：

$F:Fe^{3+}, C:Co^{2+}, N:Ni^{2+}, M:Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ 混合
HCl 濃度 (M) : 12、9、5、1
顯色劑 A : 黃血鹽、赤血鹽各 0.5 M 之等量混合溶液。
" B : 15% $KSCN$ 丙酮溶液，經稀 HNO_3 酸化。
" C : 1% 二甲基乙二醛二胍酒精溶液與 4 M 氨水等量混合液。

五、實驗結果

1. 陽離子試料的呈色：

顯色劑 \ 離子	$F(Fe^{3+})$	$C(Co^{2+})$	$N(Ni^{2+})$
A	藍	紫	淡黃
B	血紅	藍	—
C	褐	黃褐	紅

2. 離子移動距離 d 及移動率 R_f : (d 之單位為 cm)

(1) 試料離子相同， HCl 濃度不同：

		$F-12$	$F-9$	$F-5$	$F-1$
A	d	10.6	9.3	8.5	7.4
	R_f	0.964	0.845	0.773	0.673
B	d	8.6	9.2	7.9	7.6
	R_f	0.782	0.836	0.718	0.691
C	d	8.1	8.8	8.1	7.4
	R_f	0.736	0.800	0.736	0.673

		C-12	C-9	C-5	C-1
A	<i>d</i>	5.5	4.0	1.5	0.9
	<i>R_f</i>	0.5000	0.364	0.136	0.082
B	<i>d</i>	5.1	4.1	2.0	0.8
	<i>R_f</i>	0.464	0.373	0.182	0.073
C	<i>d</i>	5.2	3.5	0.3	0.8
	<i>R_f</i>	0.473	0.318	0.027	0.073

		M-12			M-9			M-5			M-1		
		F	C	N	F	C	N	F	C	N	F	C	N
A	<i>d</i>	9.6	4.6	-	9.3	4.6	-	9.1	1.6	-	8.1	2.6	-
	<i>R_f</i>	0.873	0.418	-	0.845	0.418	-	0.827	0.145	-	0.736	0.236	-
B	<i>d</i>	8.9	5.1	-	9.3	3.9	-	8.6	3.0	-	8.2	2.3	-
	<i>R_f</i>	0.809	0.464	-	0.845	0.355	-	0.782	0.273	-	0.745	0.209	-
C	<i>d</i>	9.3	5.0	1.9	9.2	3.7	2	8.9	2.0	1.6	8.2	2.6	2.3
	<i>R_f</i>	0.845	0.454	0.173	0.836	0.336	0.182	0.809	0.182	0.145	0.745	0.236	0.209

		N-12	N-9	N-5	N-1
A	<i>d</i>	-	-	-	-
	<i>R_f</i>	-	-	-	-
B	<i>d</i>	-	-	-	-
	<i>R_f</i>	-	-	-	-
C	<i>d</i>	0.8	0.7	0.5	0.4
	<i>R_f</i>	0.073	0.064	0.045	0.036

(2) HCl 濃度相同，試料離子不同：

		F-12	C-12	N-12	M-12		
					F	C	N
A	<i>d</i>	10.6	5.5	—	9.6	4.6	—
	<i>R_f</i>	0.964	0.5000	—	0.873	0.418	—
B	<i>d</i>	8.6	5.1	—	8.9	5.1	—
	<i>R_f</i>	0.782	0.464	—	0.809	0.464	—
C	<i>d</i>	8.1	5.2	0.8	9.3	5.0	1.9
	<i>R_f</i>	0.736	0.473	0.073	0.845	0.454	0.173

		F-9	C-9	N-9	M-9		
					F	C	N
A	<i>d</i>	9.3	4.0	—	9.3	4.6	—
	<i>R_f</i>	0.845	0.364	—	0.845	0.418	—
B	<i>d</i>	9.2	4.1	—	9.3	3.9	—
	<i>R_f</i>	0.836	0.373	—	0.845	0.355	—
C	<i>d</i>	8.8	3.5	0.7	9.2	3.7	2.0
	<i>R_f</i>	0.8000	0.318	0.064	0.836	0.336	0.182

		$F - 5$	$C - 5$	$N - 5$	$M - 5$		
					F	C	N
A	d	8.5	1.5	—	9.1	1.6	—
	R_f	0.773	0.136	—	0.827	0.145	—
B	d	7.9	2.0	—	8.6	3.0	—
	R_f	0.718	0.182	—	0.782	0.273	—
C	d	8.1	0.3	0.5	8.9	2.0	1.6
	R_f	0.736	0.027	0.045	0.809	0.182	0.145

		$F - 1$	$C - 1$	$N - 1$	$M - 1$		
					F	C	N
A	d	7.4	0.9	—	8.1	2.6	—
	R_f	0.673	0.082	—	0.736	0.236	—
B	d	7.6	0.8	—	8.2	2.3	—
	R_f	0.691	0.073	—	0.745	0.209	—
C	d	7.4	0.8	0.4	8.2	2.6	2.3
	R_f	0.673	0.073	0.036	0.745	0.236	0.209

六、討 論

1. Ni^{2+} 與黃血鹽、赤血鹽混合液（即顯色劑A）反應所形成的顏色很淡，不易識別；而與顯色劑B混合時無特殊呈色反應。故 Ni^{2+} 之鑑定宜由噴灑顯色劑C所呈紅色斑點為之。

2. Co^{2+} 與KSCN丙酮溶液反應生成藍色 $Co(SCN)_4^{2-}$ ，但因丙酮揮發性大，相對地水之濃度增大，而變為 $Co(SCN)_4(H_2O)_2^{2-}$ 不易識別之極淡粉紅色，故 Co^{2+} 之鑑定宜在丙酮揮發前為之。

3. Fe^{3+} 、 Co^{2+} 與顯色劑C（即二甲基乙二醛二酮酒精溶液）反應，所形成的顏色近於相同，不易鑑別。故二者之同時鑑定宜用顯色劑A、B。

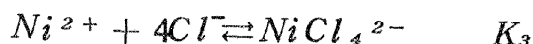
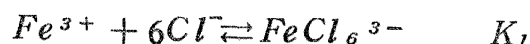
4. 本實驗乃是利用試料離子在HCl及有機溶劑中相對溶解度的不同，隨著展開劑在濾紙上的移動而發生移動率的不同，顯現分配式色層分析現象。

5. 使用同種離子試料，而展開劑中HCl濃度不同的各條件下，離子的移動距離 d 或移動率 R_f 均大致顯現 $12M > 9M > 5M > 1M$ 的結果。若依氯化物錯離子的生成反應式



而言，當HCl濃度遞減時，依Le Chatelier原理，上述平衡向左移動， M^{n+} 離子在HCl中之溶解度減小，亦即：當氯化物錯離子之穩定性減低時 M^{n+} 之 d 值及 R_f 值均減小。

6. 若使用的展開劑中HCl之濃度相同，吾人發現不同試料的離子之移動距離 d 或移動率 R_f 均顯現 $Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ 的結果，而且 Ni^{2+} 者數值特別地小。依據討論5中所述的原理，可知：鐵族三元素之離子在相同濃度的HCl中之溶解度大小為 $Fe^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ ，亦即氯化物錯離子的生成反應之平衡常數大小順序為 $K_1 > K_2 > K_3$ ：



7. 氯化物錯離子生成反應的平衡常數愈大，即是該氯化物錯離子愈

爲穩定，故可得知「鐵族氯化物錯離子之穩定性爲 $FeCl_6^{3-} > CoCl_4^{2-} > NiCl_4^{2-}$ 」。

七、結 論

1. 利用濾紙色層分析法研究 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 之氯化物錯離子所需藥品之量極爲微少，而且必需的設備均爲普通實驗室所常見者，取用至爲方便。而且所使用的濾紙價格至爲低廉（每張只有 0.4 元），合乎經濟原則。

2. 利用濾紙色層分析法作本研究可以獲致明確的結論，雖然費時較多，但權衡利益與缺失時，仍較諸課本的實驗爲佳。因爲，依照課本進行實驗的話，既然不能得到明顯的結果，無異是平白浪費了可貴的時間與藥品。

3. 若以本研究爲基礎而進一步擴充實驗內容，例如增加所研究的金屬離子，配位基改用 NH_3 ， CN^- 等，則對錯離子穩定性可作更廣泛的研究。

八、參考資料

1. 東華本高中化學實驗（自然組）。
2. 色層分析法概論（*Introduction to Chromatography*，*Bobbitt, Schwarting, Gritter* 合著，吳廷源等譯），科學圖書社印行。
3. 半微量定性分析（*Semimicro Qualitative Analysis*，*Garrett, Sisler, Bonk, Stoufer* 合著，蘇癸陽譯），復文書局印行。
4. 工業定量分析（楊思廉主編），五洲出版社。

評語：利用濾紙色層分析研究鐵族三元素氯化物錯離子之穩定性，本法實驗費用經濟，操作簡單結果明顯，可發展爲高中化學實驗之教材。

本實驗所使用之展開劑系統只有一種。宜在選擇若干種比較尋求最佳分離條件。