

氨在高溫時，具還原作用的 改良實驗及一些引發的問題

國中學生組化學科第一名

雲林縣立崙背國民中學

作 者：許振昌、溫德農

許慧蘭、張晏菱

第八名

指導教師：許錦文

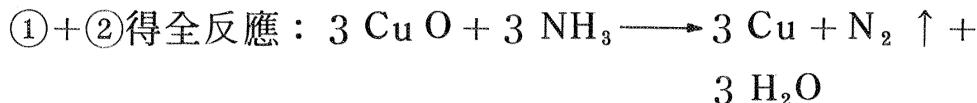
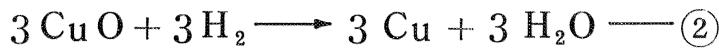
一、研究動機

上化學實驗課時，老師常會講解一些改良的實驗而得到很好的效果。譬如實驗 7-2 氯化氫與鐵屑的取代反應，以尖頭試管代替圓頭試管（小孔試管）而後點燃氫氣，可看到淡藍色的火焰，若用鋅粉代替鐵屑作用，則效果更為良好（榮獲十八屆全國科展第一名）。可見科展的題目就在我們的身邊，老師的這一席話，帶給我們很大的啓示與激勵的作用，因而在平日實驗課時，我們即注意那些實驗理論與實驗有差距之處，那些實驗值得我們去改良而能得到更好的結果。在平日的細心觀察與思考結果，有一天，我們在做 16-2 氨將高溫的氧化銅還原成金屬銅實驗時，發現我們所收集到的氮氣不純，它仍含有部份氨氣，而我們也不能以「滅火」的方法就肯定試管內就是純氮氣。我們曾想利用氨易溶於水的性質（1:700），將一些水放入試管中搖震，把多餘的氨溶掉，然效果不彰，當我們用玻棒沾取濃鹽酸放入試管中時，仍見白色的 NH_4Cl 。因此，我們想出一個辦法，在過程中，將多餘的氨吸去，即能得到純氮氣，更何況氯化銨與熟石灰混合加熱產生的水及氧化銅被氨還原時所生的水，往往濡濕被還原成的銅；甚而，氨與氧化銅作用產生藍色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 會破壞成果，致有改良的必要。

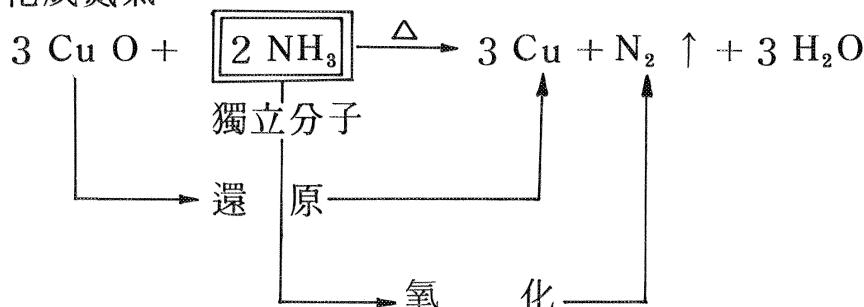
二、理論基礎

1. 瑞德（W.T. Read）論及氨通過高溫的氧化銅所呈現的還原

作用，事實上就是氫氣的還原作用，因氫在高溫的時候能還原氧化銅。尼茲（O.W. Nitz）甚至認為，氨在高溫時能分解出氫氣（75%）及氮氣（25%），而由分解出的氫氣奪取氧化銅之氧，化合成水，其反應如下：



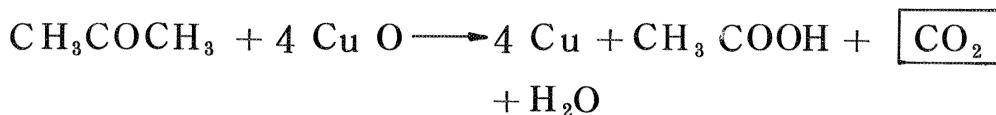
唯經我們 1 作空白試驗，2 以實驗室安全製造氫氣的方法，將氧化銅還原的情形，二種比較實驗，證明本生燈的溫度無法將氨分解成氮氣與氫氣。氨係以獨立分子還原氧化銅，而自己却氧化成氮氣。



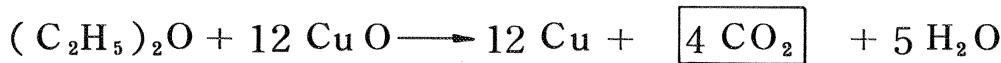
2. 醇類或醛類奪取氧化銅之氧，氧化成酸，其通式為：



(2)丙酮的氧化作用為：



乙醚的氧化作用為：



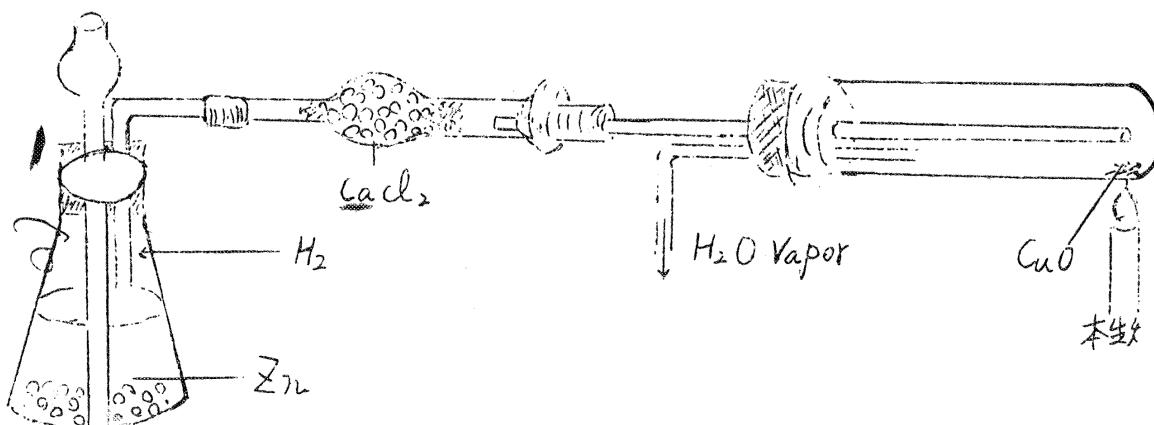
(3) 茚與碳粉對氧化銅的還原反應式為：



◎ 茚受熱熔解氣化分解出碳，而將氧化銅還原。

氫氣將氧化銅還原的比較實驗，帶給我們無比雀躍。原先我

們以一般書上記載的裝置，試圖將氧化銅還原，結果幾乎發生危險，轟然一聲，軟木塞與薊頭漏斗齊被彈出，其裝置繪圖如下：



(圖一)

究其原因，係熱氫氣再度壓入錐形瓶內，而與內中之空氣混合，才有爆炸的現象，後經我們以安全製造氫氣的方法還原氧化銅，其效果良好，沒有爆炸的現象。

三、實驗內容

1. 利用不同化合物吸去多餘的氮而得純氮氣。
2. 氮與氫氣對氧化銅的還原比較實驗。
3. 空白試驗探討氮是否分解成氮與氫氣。
4. 不同有機化合物對氧化銅還原效果的比較。
5. 設計一種不用「熄滅」的方法，證明氮氣的存在。

四、實驗器材及藥品

1. 器材：

硬玻璃燃燒管、試管；玻璃導管、橡皮管、鐵架、玻璃水槽。
(1) 試管乾燥器、酒精燈、本生燈、自製貯油瓶、錐形瓶(500 ml)。

2. 藥品：

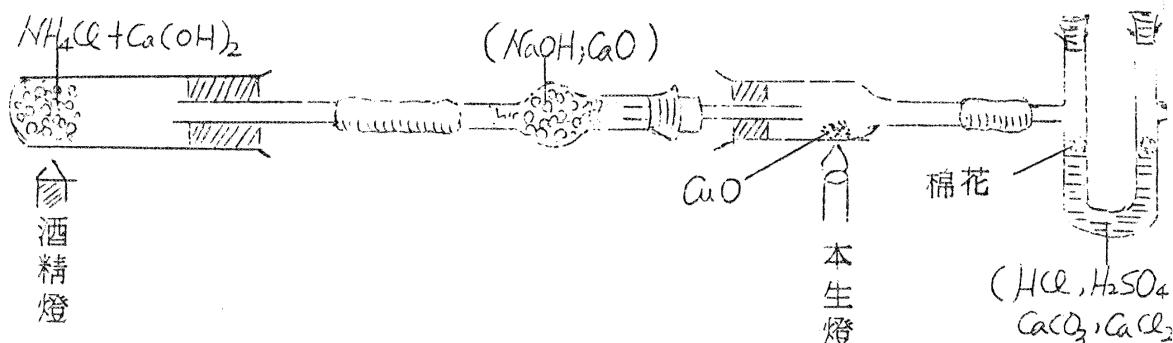
氯化銨、熟石灰、氧化銅、濃鹽酸、稀硫酸（2M）、沙拉油、 CaCO_3 、 CaCl_2 、鹼石灰、鎂帶、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇、甲醛、丙銅、乙醚、冰醋酸、氫氯酸、硝酸、木炭粉、荼。

五、實驗步驟

1. 利用不同化合物吸去多餘氨，而得純氮氣。

(1)手續：

①如圖二裝置，在硬玻璃燃燒管前，加裝內含鹼石灰之乾燥管，把氯化銨與熟石灰反應所生之水吸掉，並在燃燒管加置U型乾燥管。



②U形管分別加入濃鹽酸、稀硫酸（2M）、碳酸鈣、氯化鈣，分四次進行並比較其效果。

③氯化銨與熟石灰均定量（5.0 : 3.5），鹼石灰定量為8.5 g，碳酸鈣、氯化鈣3.9 g；濃鹽酸與稀硫酸（2M）各為15.0 mL。

④先以本生燈加熱氧化銅3 min，使其產生高溫，再用酒精燈加熱氯化銨與熟石灰之混合物。

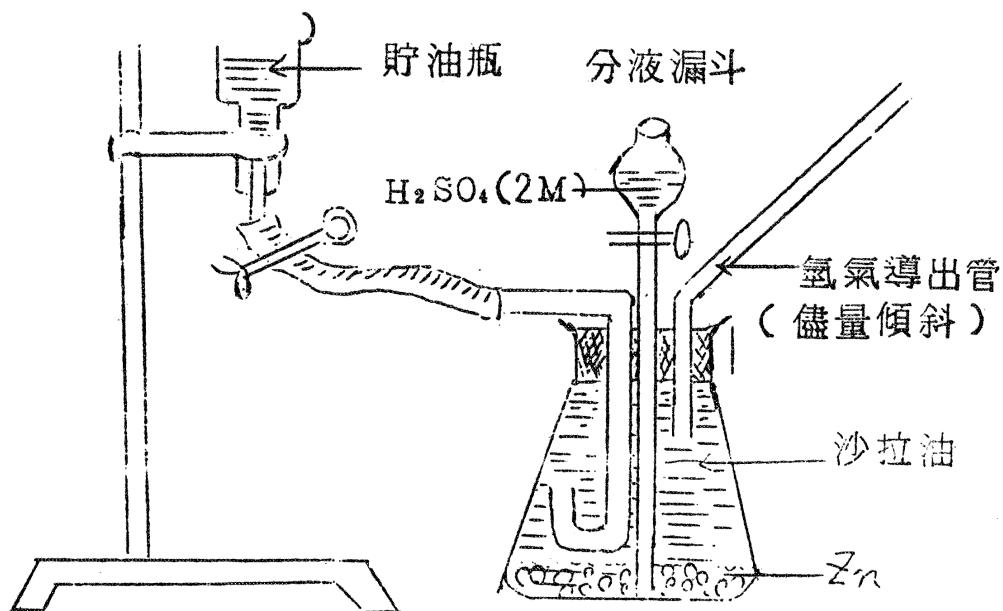
(2)結果：

以濃鹽酸及稀硫酸（2M）效果最佳，收集二試管，均無氨氣，濃鹽酸內有多量之氯化銨白色固體。

2. 氨與氫對氧化銅還原的比較實驗：

(1)手續：

- ①自製貯油瓶：以沾濕的粗針線，利用熱脹冷縮的原理割斷玻璃瓶。
- ②以安全製造氫氣的方法裝置（圖三）氫氣導管另接一硬質試管，內裝氧化銅（1g）（橡皮塞必須留一孔或接一玻璃導管，將水蒸氣及空氣排出，以免發生爆炸現象。



- ③注意觀察氧化銅被氫氣還原的現象，並與A實驗被氨還原做比較。

(2)結果：

被氨還原成的銅，顏色呈暗紅，不具金屬光澤，且容易再氧化變黑，氫氣還原成的銅呈鮮紅色，且試管底部有銅的金屬光澤，不易再氧化。 NH_3 的還原效果較 H_2 不佳，但還原時間較短，平均約六分三十六秒全部還原完畢，而 H_2 平均約六十五分十八秒還原完畢但還原效果較佳。

3.空白試驗探討氨是否分解出氫與氮：

(1)手續：

裝置如圖一收集一滿試管，後做點火試驗，看是否有爆鳴聲或淡藍色火焰。

(2)結果：

證明毫無氫氣，U型管之濃鹽酸亦含有白色 NH_4Cl （照片），由B、C之實驗可證明氨並未分解出氫氣，它係以獨立分子將氧化銅還原。根據記載：



可見以本生燈之溫度尚無法達及此熱量。

4. 不同有機化合物對氧化銅還原的比較實驗：

(1)手續：

- ①用酒精燈加熱甲醇（或乙醇）使其蒸發，讓其蒸氣通過加熱的氧化銅（用本生燈），即可見到氧化銅還原成金屬銅。
- ②可見到白色煙霧氣體從導管噴出，用潮濕的廣用試紙試之，後觀察其顏色如何？
- ③與手續①②同，分別做正丙醇、正丁醇、甲醛、丙酮、乙醚、萘對氧化銅的還原比較實驗（加熱時間同，氧化銅定量）。
- ④手續與①②③同，分別做低沸點酸如濃鹽酸、濃硝酸、冰醋酸等是否能具還原作用，以便探討有機化合物之反應機構。

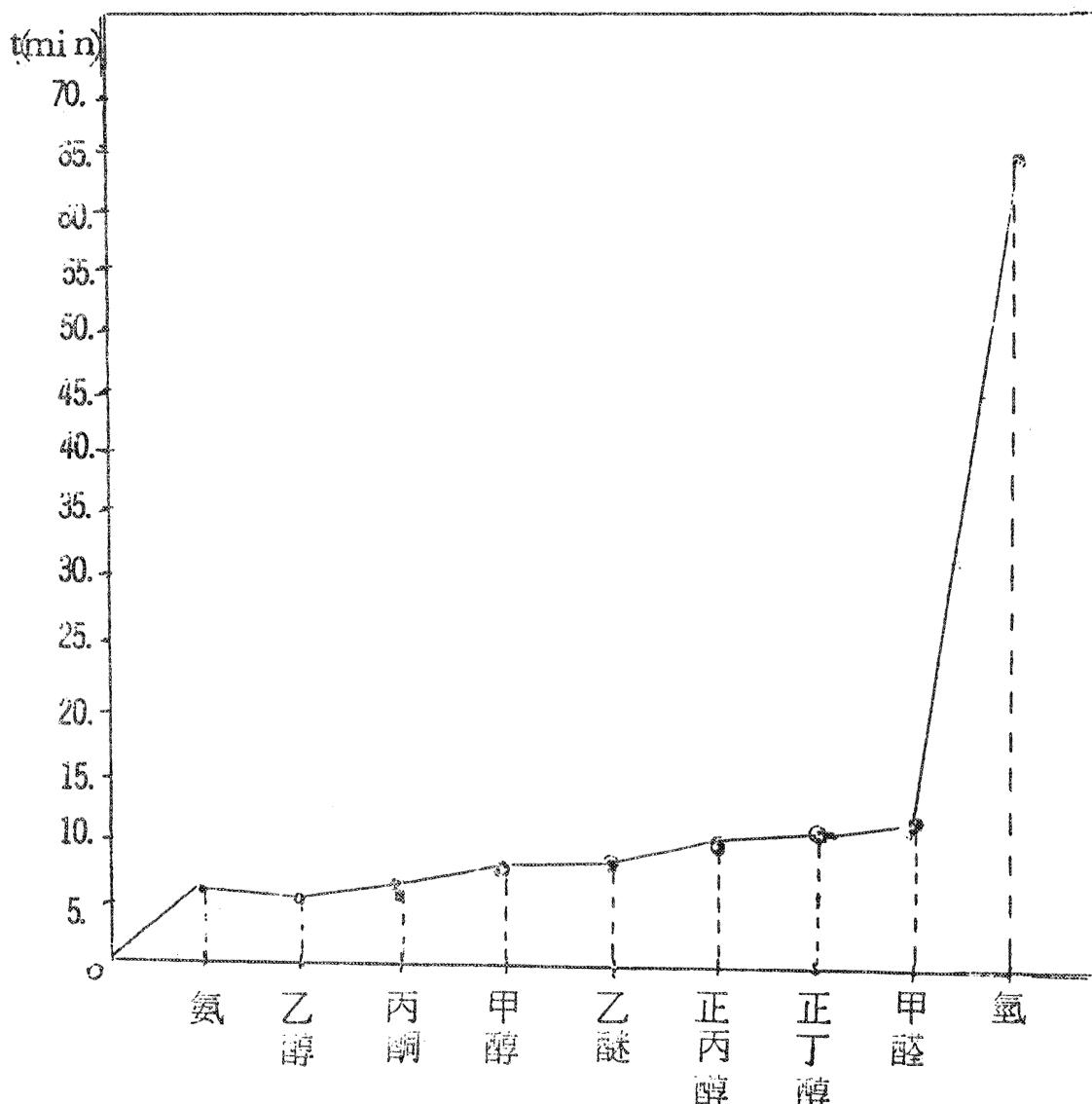
(2)結果：

- ①醇類與醛類還原的銅色澤與氫略同，唯不若氫氣那麼具金屬光澤，還原時間比氫短，但比氮長。（如表一）
- ②丙酮、乙醚還原時間與醇（或醛）略同，但還原效果差，還原之銅呈暗紅色。
- ③冰醋酸、鹽酸、硝酸這些低沸的酸均不具還原作用。（表二）

表一 氢、氮、醇、醛對氧化銅還原比較

還 原 物 賴	$\text{H}_2, \text{NH}_3, \text{ROH}, \text{RCHO}$
全部還原時間	長 $\leftarrow \text{H}_2 > \text{RCHO} > \text{ROH} > \text{NH}_3 \rightarrow$ 短
還 原 效 果	金屬光澤 $\leftarrow \text{H}_2 > \text{ROH} (\text{RCHO}) > \text{NH}_3 \rightarrow$ 不具金屬光澤
	註：加熱時間為 15 min

表二 不同還原劑對氧化銅還原所需時間坐標。



由實驗四實驗可知：除甲醛、正丙醇與正丁醇還原時間稍長，其他還原時間略同。以醇類而言含碳數目多，還原時間較長，效果較差，醇（醛）還原效果較酮、醚之還原效果要好得多。其還原原理及方程式已在「理論基礎」項中敍及，冰醋酸、鹽酸、硝酸不具還原作用。

5. 設計一種不同「熄滅」的方法，證明氮氣的存在。

(1) 以濃鹽酸吸去多餘氨的方法，收集一廣口瓶純氮氣，後以長柄夾子夾一小段鎂帶，將燃著的鎂帶迅速放入廣口瓶內。

（注意：先用稀鹽酸將鎂帶上不純物除去，使其潔淨而呈銀白色，後再用蒸餾水洗淨）。

(2)燃著的鎂帶在氮氣中燃燒，注意觀察其火焰顏色及大小，加入一點水搖震，再滴入兩滴廣用指示劑，觀察其顏色如何？
結果：

- 1.鎂帶繼續在氮氣中燃燒，唯其火焰較小（氮活性小），且由白光變成黃色火焰，並有白色氮化鎂(Mg_3N_2)固體產生。
- 2.氮化鎂溶於水變成氫氧化鎂及氨，故使指示劑呈藍紫色，其反應式為：



六、總結論和探討

- 1.氨與氧化銅的還原作用，確有多量氨未與氧化銅作用，而與氮氣一齊被收集在試管內。由於收集試管呈蒸氣飽和，致使多餘的氨無法自己溶解於水內，必須設法在中間過程將其吸去。
- 2.由實驗得知：濃鹽酸與稀硫酸吸去效果最好，碳酸鈣及氯化鈣效果不佳。濃鹽酸能發揮出氯化氫，遇氨則產生氯化銨白色顆粒固體。 $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
 NH_3 與 H_2SO_4 (2M)作用生成硫酸銨，部份氨也會溶於稀硫酸之水中，反應式：



至於 $CaCO_3$ 及 $CaCl_2$ 吸氨的作用如下：



- 3.鹼石安不但具有吸水作用，且能減緩氨通過的速率，有助氨在充分與氧化銅作用。
- 4.依課本以「滅火」的試驗證明氮氣存在，非常不科學，因若試管中是空氣的話，待氧耗盡時亦會熄滅的。因此，我們設計以氮與鎂的作用，產生氮化鎂，再將氮化鎂溶於水，藉著黃色火焰及指示劑變藍紫色的現象，證明氮的存在。嚴格說來，仍稱不得完善，原因是燃燒的鎂帶與空氣中之氧或部份氮化合了。

不過我們可由「黃色火焰」，初步證明它是氮氣。將來或許我們能製出一種試劑或試紙，而由試紙顏色的改變，證明它就是氮氣。

- 5.若說此實驗有價值，除我們以改良方法收集到純氮氣外，並且我們藉著空白試驗與氫氣的還原比較實驗，初步證明氮並未分解出氫氣，它係以獨立份子跟氧化銅作用，我們初步否定了 W.T. Read 與 C.W. Nitz 的論述，唯此有待繼續探討與研究。
- 6.除了氫，氮能還原氧化銅外，他如碳粉、醇、醛、酮、醚、荼亦能將之還原，唯酮、醚之還原效果較氫、氮及醛、醇為差。氫與醛、醇之還原效果最好，還原成的銅具有金屬光澤。唯在如熱這些有機液體時，容易發生「突沸」現象，破壞成果，故需在其液體中加入沸石或毛細管以防突沸。
- 7.酮、醚及碳粉還原氧化銅，其產物 CO_2 ，能使澄清石灰水混濁，其反應方程式已在「理論基礎」中敍及。
- 8.氧化銅有時會與 NH_3 結合成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 藍色的氨合錯離子（Ammonated complex Ion），而附著於硬質燃燒管壁上。
- 9.氧化銅之品質會影響其還原效果，經我們試驗結果以「美全科學教育器材有限公司」出品之氧化銅效果最佳，還原情形明確穩定。
- 10.實驗室以沙拉油取代空氣，安全製造氮氣的裝置，實值得推廣，它可消除老師與學生「怕」做氮氣實驗的心理，而其安全的程度是可以信賴的。（比克卜發生器要安全得多）。
- 11.本改良實驗及引發相關問題的探討，皆以學生現有的知識經驗，以國中現有的藥品器材為背景而延伸之，不穿鑿附會，具溫故知新之效果。唯闕陋之處，尚乞方家學者指正，是所至盼。

評語：對於氮還原氧化銅之實驗，能

- 1.改良設計及換選藥品，獲得較佳效果。
- 2.在研究過程中，所利用之方法均屬國中所學者。
- 3.聯想到反應機構，雖不能定論，但科學精神，仍屬可取。