

有趣的化學實驗(五) —— 韻律反應

魏和祥

私立淡江大學化學系

在日常生活中，具有節奏性變化的事項很多。例如，人在夜間幾時上牀睡覺，在清晨幾時起牀，都有一規律性的習慣，也是韻律的一種。在化學變化中，也有很多是重複往返具節奏性的反應存在。在溶液內起韻律反應 (Rhythm Reaction) 的實例很多，最近，每年在美國化學會誌，都有幾篇報導。一般從事化學研究及教學的人，很少能接觸到這方面的領域，在此介紹，利用燒杯內的溶液反應，以顏色變化之週期性或化學發光及消光之週期性來觀察韻律反應。

【準備工作】

試藥：濃硫酸 (H_2SO_4)，丙二酸 (Malonic acid)，六硝酸鉀二銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)，0.025M 鄰位——二氮菲鐵合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$ 溶液 (Phen = O-phenanthroline 製法，可由 $\text{FeSO}_4 : \text{Phen} = 3 : 1$ 混合水溶液即可得)。

器具：燒杯、量筒、磁攪拌器等。若想利用儀器來觀測時，須準備 pH-計，白金電極，銀電極，pH-參考電極，紀錄器。

【操作】

[A]：容量一公升的燒杯，盛入 600 毫升的蒸餾水，然後置於磁攪拌器上，轉動磁攪拌子，再加入 60 毫升的濃硫酸 (注意！要慢慢加入)。其次再加入 0.8 毫克的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ，數秒鐘後，溶液呈黃色 $\longleftrightarrow$ 無色之往返變化 (圖 1)。

[B]：與 [A] 同樣之操作，在所準備的溶液，另外再加入 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 1 ~ 2 毫升，溶液便開始呈藍 $\longleftrightarrow$ 紅顏色之往返變化 (圖 1)。

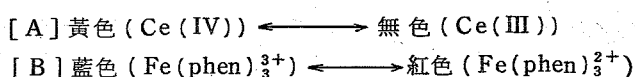
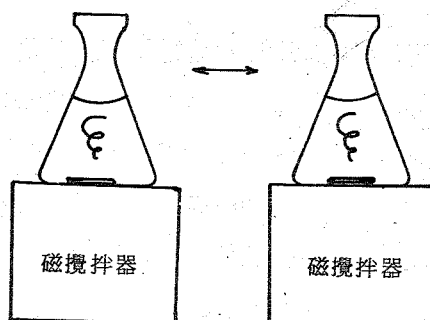


圖1 韻律反應之實際表演

[C]：與 [A]、[B] 一樣地操作，但不加鈾錯合物及鐵錯合物，改加鈦錯合物， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ，（最好是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{SO}_4$ ），但，實驗應在暗室裏（或在夜間進行亦可），以紫外線燈（也可用幻燈機的燈）照射溶液，會呈間歇性的發射橘色光。

[D]：韻律反應，可以用紀錄器來追蹤。選 [A] 及 [B] 任何一反應都可以進行。這時可將溶液取 50 毫升於燒杯中，如圖 2，放在磁攪拌器上，再插入白金電極及 pH-參考電極，或銀電極—pH 參考電極，再與 pH-計連接，不過，測定時，可以 mv 變化量來紀錄（即不用玻璃電極來測 pH-），故，將指示針轉到 mv 位置。

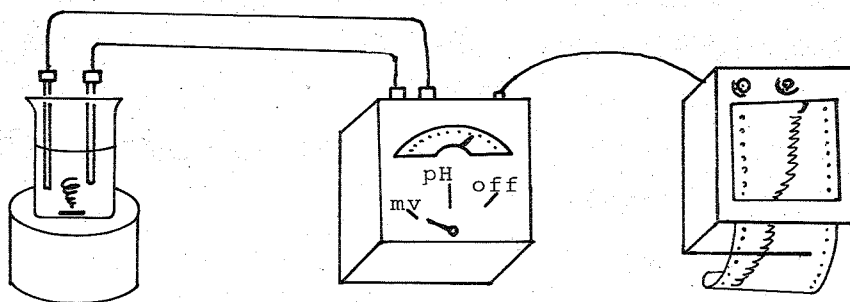
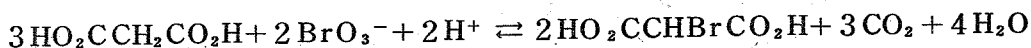


圖2 用 pH-計觀測韻律反應

【解說】

在溶液內，丙二酸首先被 BrO_3^- 氧化，進行下列之反應：



溶液內的銻離子是當觸媒用，反應時，造成 $[\text{Ce(IV)}] / [\text{Ce(III)}]$ 濃度之往返增減。如在 [A] 實驗中，溶液無色時，是 Ce(III) 濃度高，變成黃色時，是 Ce(IV) 濃度高的時候。在 [B] 實驗，由於加入 Fe(phen)_3^{2+} ，因此隨 $\text{Ce(III)} \leftrightarrow \text{Ce(IV)}$ 之變化，帶動了鐵錯離子的往返變化，即 Fe(II) （紅色， Fe(phen)_3^{2+} ） $\leftrightarrow$ Fe(III) （藍色， Fe(phen)_3^{3+} ）。在實驗 [C]， Ru(bpy)_3^{2+} 也是當做丙二酸之氧化反應之觸媒，反應之間，進行 $^*\text{Ru(bpy)}_3^{2+}$ （發光） $\leftrightarrow$ Ru(bpy)_3^{3+} （消光）之往返變化，因為， Ru(bpy)_3^{2+} 照光會發射橘紅色光，而 Ru(bpy)_3^{3+} 不會發光。

[D]之實驗，白金電極與參考電極之電位差，依 $\log [\text{Ce(IV)}] / [\text{Ce(III)}]$ 之濃度增減而變化。因此，紀錄計的筆針開始擅抖地描繪出齒狀曲線。若改用銀電極時，可以測出從 BrO_3^- 產生的 Br^- 濃度之增減情形。

關於上述反應之反應機構較為複雜，這與本刊第 71 期的振盪反應非常類似，到目前尚未十分清楚。不過，韻律反應之現象，可以用一巧妙的比喻來形容，例如，兔子吃野草，長大繁殖之後，被狐狸吃掉，而狐狸繁殖隨之增多，而兔子減少，但是，狐狸有一定的壽命，一旦減少，這時兔子的繁殖再增加，狐狸再吃掉兔子，如此反覆，進行狐狸增 $\rightarrow$ 兔子減 $\rightarrow$ 狐狸減 $\rightarrow$ 兔子增 $\rightarrow$ 狐狸增 $\rightarrow$ ……有節奏的變化。

【注意事項】 ①濃硫酸之使用要特別小心，不要沾到身上。②反應中不斷攪拌，使 CO_2 容易逸出。③顏色之變化依試劑之濃度、溶液之溫度而改變。在韻律反應中，有 Cl^- 離子存在時，妨礙進行，因此在用 pH-計觀察時，參考電極（甘汞電極）內有 Cl^- 離子，因此，可以將電極末端套上一 Na_2SO_4 溶液，再用鹽橋來連接即可。

（摘自現代化學，1984年7月號，本實驗之摘譯轉載，已徵求得原著作者，日本東北大學，荻野博教授之同意）。