

以什麼爲鏡？——銀鏡反應的探討

高中組化學科第二名

省立台中一中

作者：張耀仁等六位

指導教師：蔡長華、紀榮林

一、動機與目的

鏡子是日常生活少不了的東西。「以銅爲鏡，可以正衣冠」唐太宗的名言流傳千年，鏡子的功能沒有改變，鏡子的製法卻一再更新。現代的鏡子當然不可能用整塊青銅去磨成。那麼鏡子內層的金屬是什麼呢？如何附上去的呢？

某年某月某一天，老師偶然提到鏡子內層的金屬是銀（ Ag ），一時同學大譁，老師是不是講錯了？應該是水銀（ Hg ）吧？

後來在報上看到一則報導，一位當選傑出十大企業家的鏡廠董事長黃福來先生，年輕時，因製造鏡子，不幸引起爆炸，以致兩眼失明至今。報上也提到是水銀，到底是水銀或銀？我們還是大惑不解。

寒假期間前往鹿港福華鏡廠，向黃董事長加以詢問，有了些概念，但是細節——例如濃度、用量、溫度、程序……，因屬商業機密，手邊的一切資料也都一筆帶過，所以只好親自動手去探討。

二、大多數的人認爲鏡子內層金屬是水銀，對嗎？

〔單元一〕鏡子內層的金屬是銀還是水銀？

1. 〔器材與藥品〕 \Rightarrow 取 Hg^{2+} ， Hg_2^{2+} ， Ag^+ 及鏡子。

(1)市售鏡子

(2) $Hg(NO_3)_2$ 0.05 M

(3) $Hg(NO_3)$ 0.05 M

(4) $AgNO_3$ 0.05 M

(5) $NaCl$ 1 M






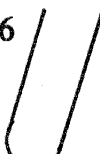
(6) K_2CrO_4 1 M

(7) HNO_3 11.4 M

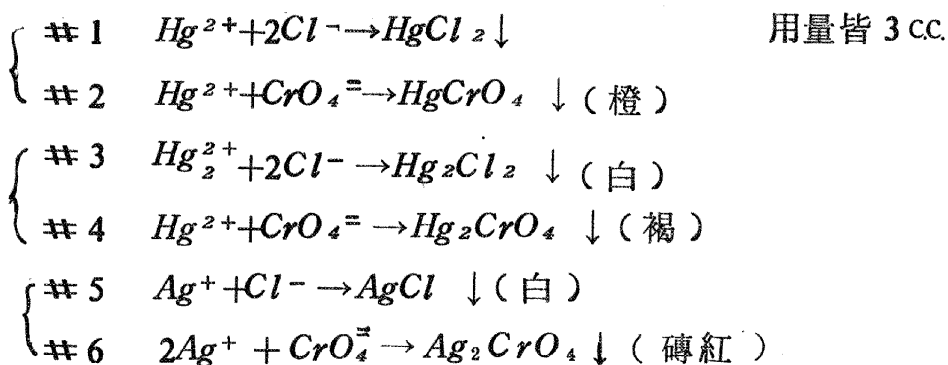
(8) CH_3COCH_3 pure

2. [步驟]

(1) 取六支試管，各滴加下述藥品，作為標準液

# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6
					
$Hg(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$	$Hg(NO_3)_2$	$Ag(NO_3)$	$Ag(NO_3)$
+	+	+	+	+	+
$NaCl$	K_2CrO_4	$NaCl$	K_2CrO_4	$NaCl$	K_2CrO_4

[結果]



(2) 取鏡子一面，先以丙酮 CH_3COCH_3 洗去背面的油漆。

(3) 至通風處，以 11.4 M 濃 HNO_3 沖滴鏡內金屬（小心其所產生的 NO_2 紅棕氣體）以燒杯盛接此「溶液 X」。

(4) 將「溶液 X」分成二試管，分別加入 $NaCl(aq)$ 1 M 3 cc. (編號 Y) 及 $K_2CrO_4(aq)$ 1 M 3 cc. (編號 Z)

[結果]

Y	白色沈澱 (加 $NH_3(aq)$ 溶解)
Z	磚紅色沈澱

(5) 比照 Y, Z 與 # 1, # 2, # 3, # 4, # 5, # 6 試管。

3. [結論] :

(1) 由 Y 液及 Z 液與 # 1, 2, 3, 4, 5, 6 比照, 知 Y 為 $AgCl$ (B), Z 為 Ag_2CrO_4 (磚紅色), 且 Y 再加 $NH_3(aq)$ 後溶解, 可見原有的 X 液有 $Ag^+(aq)$, 亦即鏡子內層金屬是銀 (Ag)。

(2) Hg 在常溫下為液態, 且易蒸發, 強大的內聚力嚇人的毒性, 不可能用 Hg 來附在玻璃做成鏡子, 由本實驗更得到了“不是水銀”的證明。

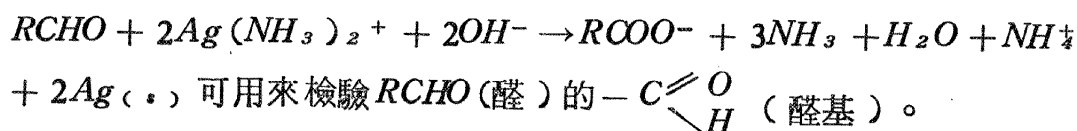
(3) Ag 在常溫下活性較 Hg 小 (不易氧化), 有良好的延展性, 閃亮的顏色, 是做鏡子的好材料。

三. 單元二 :

[第一部分] 銀鏡反應

1. [構想]

(1) 根據手邊的資料 (*The Condensed Chemical Dictionary*; 中山自然百科全書 (化學)) 只找到了“銀鏡反應式” :



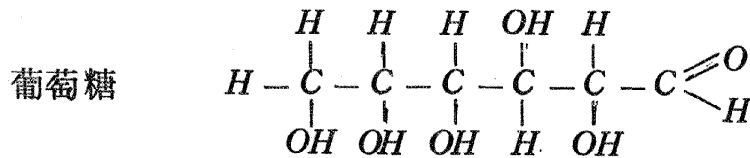
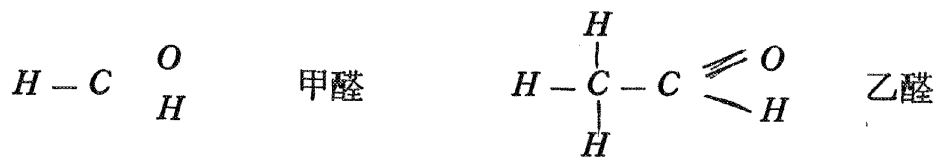
(2) 反應式中需要 $Ag(NH_3)_2^+$, 於是我們先做 $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$ $K = 5.6 \times 10^4$ (25 °C) 配成如下 :

	濃度	體積	mole
$Ag^+NO_3^-(aq)$	0.2 M	6 cc.	1.2×10^{-3}
$NH_3(aq)$	1.5 M	2 cc.	3.0×10^{-2}

以上也就是所謂“多倫試液”而 $NH_3(aq)$ 之所以過量是爲了促進 $Ag(NH_3)_2^+$ 的生成

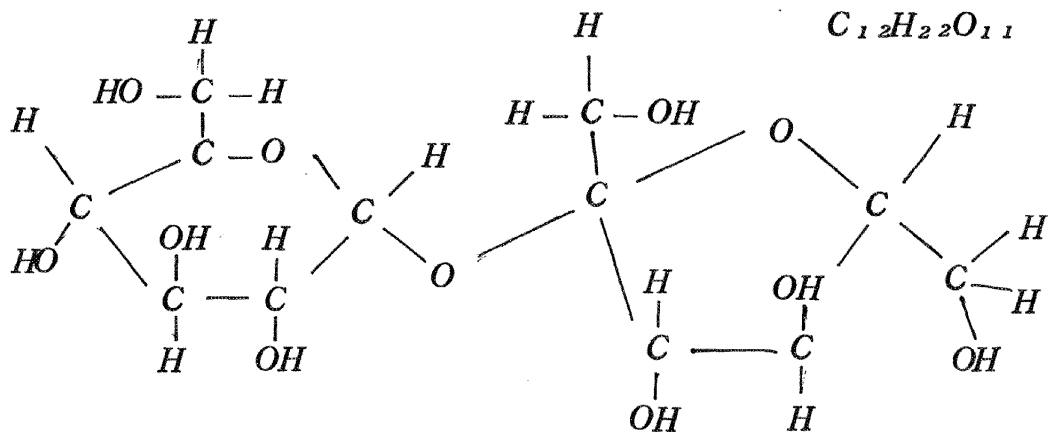
(3) 一般在做“銀鏡反應”時, 是不必再加 $NaOH(aq)$ 的, 然而根據我們訪問鏡廠的結果 \Rightarrow 要加 $NaOH(aq)$, 於是我們在以下的實驗中也把它列入“變因”

(4) 既然“多倫試液”是用來檢驗“ $-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ 基”的於是我們準備了



然而甲酸也有 $H - C \begin{array}{l} \parallel O \\ \backslash O - H \end{array}$ 醛基，於是也採用試試看，乙酸也拿來和甲酸對照。

△鏡子工廠爲了節省成本，用蔗糖做銀鏡反應在蔗糖的構造式中，並無醛基，那麼蔗糖是如何反應的呢？



2. [藥品] 採用“一級試藥”

- (1) $AgNO_3$ 0.2 M
- (2) NH_3 (aq) 15 M
- (3) $NaOH$ 6 M
- (4) $C_6H_{12}O_6$ 1 M
- (5) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 1 M
- (6) $HCHO$ 1 M
- (7) CH_3CHO 1 M
- (8) $HCOOH$ 1 M

(9) CH_3COOH 1 M

(10) 酒精燈

(11) 試管 24 支

3. [步驟]

(1) $6 \text{ cc. } AgNO_3 (0.2 M)$
3 cc. $NH_3 (15 M)$ } 多倫試液 (Tollen's Solution)

(2) 進行下列 24 個對照實驗 (實驗步驟從略)

4. [結果]

(1) 還原劑定 $HCHO$ 時, 效果 (1) > (7) = (13) = (19)

(2) 還原劑定 CH_3CHO 時, 效果 (2) = (8) > (14) = (20)

(3) 還原劑定 $HCOOH$ 時, 效果 (3) = (9) = (15) = (21)

(4) 還原劑定 CH_3COOH 時, 效果 (4) = (10) = (16) = (22)

皆無反應

(5) 還原劑定 $C_6H_{12}O_6$ 時, 效果 (5) = (17) > (11) = (23)

(6) 還原劑定 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 時, 效果 (6) = (18), 而 (12)(24)

不反應

得知

(1) $HCHO$ 欲收最大效果, 須同時加熱加 $NaOH_{(aq)}$ 否則效果都一樣。

(2) CH_3CHO 欲收最大效果, 須 a. 同時加熱加 $NaOH_{(aq)}$ 或 b. 只加 $NaOH_{(aq)}$ 亦可。

(3) $HCHO$ 加熱與加 $NaOH$ 對其不生影響, 效果一樣。

(4) CH_3COOH 皆不反應

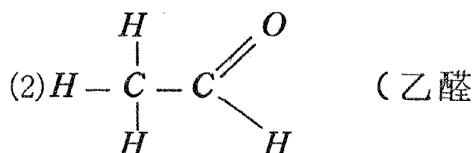
(5) $C_6H_{12}O_6$ 在 a. 加熱且加 $NaOH$ 或 b. 只加熱的情況下, 得最佳效果。

(6) $C_{12}H_{22}O_{11}$ 在 a. 加熱且加 $NaOH$ 或 b. 只加熱的情況下, 得最佳效果。

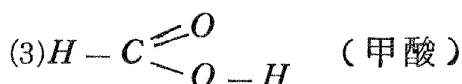
5. [討論]

(1) $H - C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$ (甲醛)

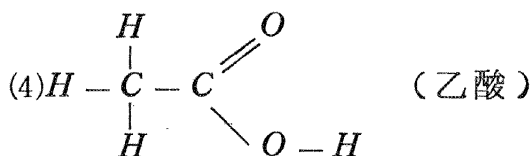
本性即有還原性，在銀鏡反應後，被 Ag^+ 氧化成 $H-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-H \end{matrix}$ (甲酸)，甲酸又含有 $-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ (醛基)，可繼續進行銀鏡反應冒出 CO_2 的氣泡，故反應速率居冠。



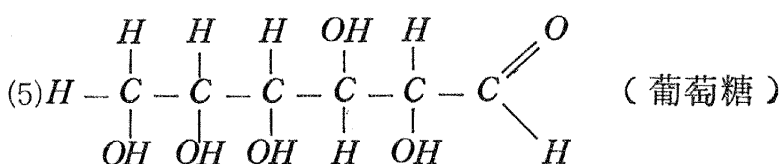
有機物的特性：碳鏈愈長，則官能基的作用愈不明顯。在此 CH_3COH 的速率真的較 $HCHO$ 稍慢。但在銀鏡的生成方面，二者效果並無二致。



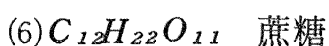
多倫試液所進行的銀鏡反應，本來是用以檢驗醛類及酮類的，然而甲酸因為也含醛基 $H-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix}$ 故也產生銀鏡反應，只是效果較差而已。反應後生成 CO_2 冒出。



不具醛基，也沒有還原性，故不反應。在本實驗中，乙酸只對照用。



屬於醣類，在反應中，速率雖不如甲醛、乙醛之快，然而效果極佳，結晶的銀閃亮而晶瑩，是可實用化的銀鏡反應的還原劑。原因是其還原性較甲醛弱，反應較慢而析出的銀較均勻。



一般化學分析的書，咸認為 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 不具還原性不能進行銀鏡反應，然而一般的鏡子工廠，為了節省成本，捨棄 $HCHO$, CH_3COH , $HCHO$, ……不用，偏偏選中了“蔗糖”，那麼蔗糖為什麼會有反應

了，而且在 a. 加熱加 $NaOH$ b. 加熱兩種情況下生成了“銀鏡”。而純粹的 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 在不加熱的情況下卻不反應。底下對這個問題，我們在〔第三部分〕做進一步探討。

(7) 加熱

我們發現：在其他的變因控制下，加熱與否絕對影響銀鏡效果，同時也加快了反應速率，節約了時間。而一般鏡子工廠則使用“太陽光”達到這個目的。然而溫度最好控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之間，才可使所生銀層牢牢緊貼玻璃，超過 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上銀層易剝落，原因是溶液沸騰的結果，間接沖刷這個銀層。

(8) 時間

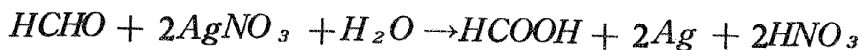
由反應結果知，當反應時間過短時，銀析出不會均勻，而且常呈團狀，也就看不出明顯的銀鏡了，故宜使用柔和的還原劑，好比 $C_6H_{12}O_6$ ，使其在慢工出細活中，生出漂亮的銀鏡。

(9) $NaOH_{(aq)}$

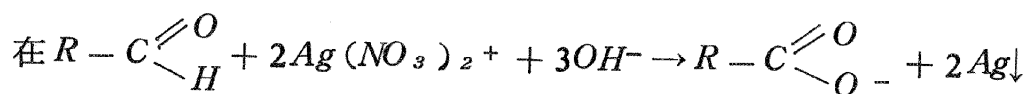
氨水本身可解離出 $[OH^-]$ ， $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時 $K = 1.8 \times 10^{-5}$ 在 15 M 的氨水中， $[OH^-]$ 僅為 $= 1.6 \times 10^{-2}\text{ M}$ ，在加入 $3\text{ cc. } 6\text{ M}$ 的 $NaOH$ 入 9 cc. 多倫試液後， $[OH^-]$ 一躍為 $= 1.5\text{ M}$ ，由反應的結果知，加入 $NaOH$ 後銀鏡效果佳，尤其對蔗糖更有影響，可提高品質縮短時間，至於其詳細作用，我們又設計下一實驗〔第二部分〕加以分析。

〔第二部分〕銀鏡反應中 OH^- 功能的實驗

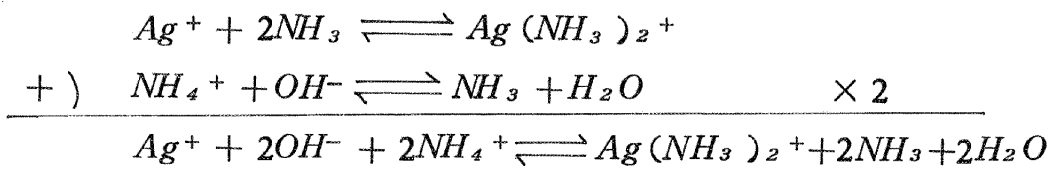
1. 〔假設〕將 $AgNO_3_{(aq)}$ 和 $HCHO$ 以 $2 : 1$ 的莫耳數比混合，見其反應的結果：



(1) 若反應，且析出的銀鏡效果不如 $HCHO + Ag(NH_3)_2^+$ 則推論如下：



+ $4NH_3 + 2H_2O$ 反應前，有二個平衡式



加入〔OH⁻〕使反應向右邊移動，保護銀鏡反應的主角“Ag(NH₃)₂⁺”由Ag⁺+RCHO→反應快，但銀鏡效果差。

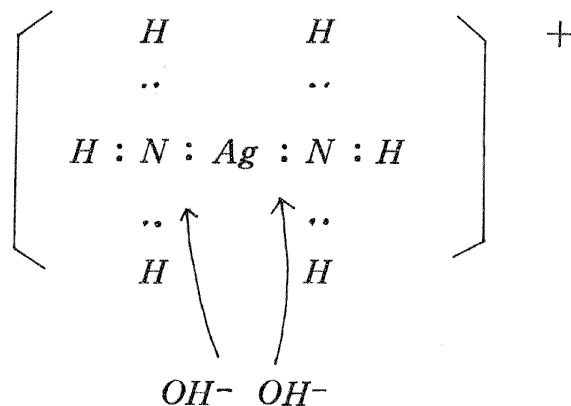
Ag(NH₃)₂⁺+RCHO→反應慢，但銀鏡效果佳。

故加〔OH⁻〕以加大Ag(NH₃)₂⁺濃度，同時加〔OH⁻〕也作為銀鏡反應的反應物之一。如此欲得“銀鏡反應”的較佳效果，宜再滴加NaOH。

(2)若不反應

HCHO不能直接與Ag⁺作用

2〔假設〕若加入〔OH⁻〕之作用在攻擊Ag(NH₃)₂⁺中的鍵結



以降低Ag(NH₃)₂⁺濃度，使銀鏡效果降低，但〔Ag⁺〕濃度升高，與RCHO快速反應，生成粒狀Ag↓。

3.〔實驗證明〕

(1) HCHO + AgNO ₃	HCHO	1 M	5 cc.
	AgNO ₃	0.2 M	50 cc.
	混合加熱		



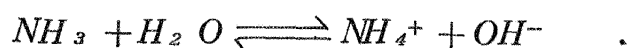
〔結果〕產生Ag↓，但成塊狀，反應時間(4sec)較Ag(NH₃)₂+RCHO快(26sec)

所以 1〔假設〕之(2)項及 2〔假設〕與實驗結果不合。

(2)證明 1〔假設〕(1)的正確性，步驟如下：

a.取 15 M 的 $NH_3(aq)$ 測出 $pH = 12$ ，溫度 $16^\circ C$ 故 $16^\circ C$

$$\text{時 } NH_3(aq) \text{ 的 } K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{15} = 6.67 \times 10^{-6}$$



b.取 $AgNO_3$ 0.2 M 20ml \Rightarrow 0.004 mole

NH_3 15 M 0.54ml \Rightarrow 0.008 mole

配成 0.004 mole 的 $Ag(NH_3)_2^+$



這個配好的多倫試液，再加入 $NaOH$ 6M 1ml \Rightarrow 0.006 mole 此時 $pH = 13.5$

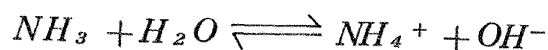
c.取 $HCHO$ 12M 0.17ml \Rightarrow 0.002 mole 加入上列配得的多倫試液的 $NaOH$ 鹼性液，加熱使之加速反應。〔註：以上低容積而高濃度的溶液之取得，均採用滴管。我們所用的滴管 70 滴 5 ml，平均一滴 0.07 ml〕

d.反應後，將溫度降回 $16^\circ C$ ，測得 $pH = 11.0$ 而 15 M 的

$$NH_3 \text{ 在加入 } \begin{cases} AgNO_3 & 20ml \\ NaOH & 1ml \\ HCHO & 0.17ml \end{cases} \text{ 後被稀釋爲 } 15 \times \frac{0.54}{20 + 0.54 + 1 + 0.7}$$

$= 0.373 M$ 稀釋後的 $pH = 11.2$ (如下)

(3)〔計算〕



$$0.373 \qquad \qquad \qquad X \qquad X$$

$$\frac{X^2}{0.373} = K_b(NH_3) \quad \underline{\text{已測得}} \quad 1.58 \times 10^{-3}$$

$$\therefore X = [OH^-] = 1.58 \times 10^{-3}$$

$$pOH = -\log 1.58 \times 10^{-3} = 2.8$$

$$\therefore pH = 11.2$$

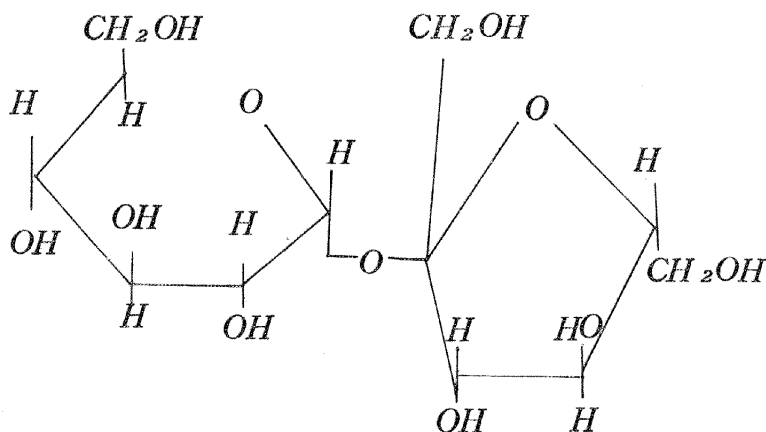
稀釋結果的 $pH = 11.2$ 與實驗結果的實測值 $pH = 11.0$ 略有出入，因為 NH_3 在加熱中有部分蒸發，故此銀鏡反應後的 $pH = 11.0$ 可視為直接由 NH_3 被稀釋從 $pH = 12$ 降至 $pH = 11.0$ ，也就是所加入的 $NaOH$ 已作用完畢。

(4) [結論] OH^- 的功能在保護 $Ag(NH_3)_2^+$ 不使其 $Ag(NH_3)_2^+ + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Ag^+ + 2OH^- + 2NH_4^+$ 而後 OH^- 變為“銀鏡反應”的反應物 $RCHO + 2Ag(NO_3)_2 + 3OH^- \rightarrow R-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix} + 2Ag \downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$

∴ 加入 $NaOH$ 後，銀鏡效果大增而反應速率加快。

[第三部分] 蔗糖的水解研究

[疑問] 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 不含 $-C \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ 醛基，為何



與 *Tollen's Solution* 多倫試液也有銀鏡反應？

1. [假設] 蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 可進行“銀鏡反應”是因為水解成葡萄糖與果糖，而果糖已知在鹼性液中可轉變為葡萄糖。

蔗糖 + 水 \rightarrow 葡萄糖 + 果糖 \rightarrow 2 葡萄糖

2. [實驗]

(1) 取 18 個燒杯，分成 6 組（一組三個作同樣試驗），每支盛 $0.04 M C_{12}H_{22}O_{11} 100ml \Rightarrow 0.004 mole$

(2) 配製斐林試液

a. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 47.0g 加水稀釋至 900 cc.

b. $C_4H_4O_6NaK$ 12.6g 加 $NaOH$ 25g 稀釋至 270 cc.

組		
⊗ 1	HNO_3 6 M 3 cc.	加 熱
⊗ 2	$NaOH$ 6 M 3 cc.	加 熱
⊗ 3		加 熱
⊗ 4	HNO_3 6 M 3 cc.	
⊗ 5	$NaOH$ 6 M 3 cc.	
⊗ 6		

(3)在各組燒杯滴加斐林試液 20 cc.

(4)將生成沈澱以離心機處理，秤重。

[結果]

		⊗ 1	⊗ 2	⊗ 3	⊗ 4	⊗ 5	⊗ 6
沈澱重量 Cu_2O (g)	1	0.96	0.77	0.46	0.76	0.25	0.12
	2	1.00	0.78	0.50	0.70	0.24	0.15
	3	0.95	0.80	0.48	0.74	0.26	0.14
沈澱百分 率 (%)	1	83.9%	66.4%	40.3%	66.7%	20.0%	10.5%
	2	87.4%	68.1%	43.7%	61.3%	21.5%	13.1%
	3	83.0%	70.1%	42.4%	65.2%	23.3%	12.5%
平均 %		84.7%	68.2%	42.1%	64.4%	22.3%	12.1%

顯示：

a.在加熱情況下

效果： $H^+ > OH^- >$ 不加

b.在不加熱情況下

效果： $H^+ > OH^- >$ 不加

c.總論 水解效果

$[H^+ \text{ 加熱}] > [OH^- \text{ 加熱}] > [\text{只加} H^+] > [\text{只加熱}] >$
 $[\text{只加} OH^-] > [\text{都不加}]$

d.在銀鏡反應中，蔗糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 可產生反應，只要(a)加熱 + $NaOH$ (b)加熱，蔗糖產生水解，所以進行還原反應，因此要以“多倫試液”辨別“蔗糖”與“葡萄糖”是不可以的。

[參考資料]

中山科學大辭典(化學)

The Condensed Chemistry Dictionary

有機化學實驗(大中國圖書公司)

高中化學(東華書局)

評語：

優點：1 在日常生活中所發現的問題經問卷調查的結果，瞭解大部份的人都有錯誤的觀念並以實驗糾正此錯誤觀念。

2 把高中化學的教材與日常生活所發現的問題連在一起，找出更多的材料做進一步的探討實驗並以其他方法做實驗。

改進及努力的方向：

對於加熱蔗糖溶液不久就分解為還原糖，請用較嚴密的控制變因，以其他的方法(如旋光測定等)加以檢證。