

化學中的灰姑娘—硝酸銀

國中組化學科第三名

高雄縣立阿蓮國民中學

作 者：黃明宏、陳啓川

蔡家仁

指導教師：林春興、吳忠訓

一、研究動機

在操作理化第二冊實驗 9—1 時，不小心硝酸銀溶液濺到了手及課本，經過一段時間後，沾到硝酸銀的手及課本的紙張都出現了黑色的污點，且實驗中產生的氯化銀白色沈澱稍後亦變成灰黑色，老師說是因為銀離子還原成銀原子之故，但在理化第一冊談到的保溫瓶結構中指出保溫瓶膽處鍍銀以防止熱因輻射而流失，老師提到，這層銀是利用所謂的「銀鏡反應」鍍上去的，然而同樣是銀離子還原成銀原子的反應，為何會有不同的顏色產生呢？種種現象引起我們的好奇，於是便著手實驗，探究原因。

二、研究目的

(一) 探討皮膚及紙沾到硝酸銀溶液變黑的原因。

(二) 瞭解鏡子及保溫瓶膽所鍍者是否為銀及銀鏡反應的探討。

三、研究器材設備

(一) 皮膚及紙沾到硝酸銀溶液變黑原因的探討。

1. Ag^+ 及 NO_3^- 何者使皮膚和紙變黑。

- | | |
|--|---|
| (1) AgNO_3 (0.1 M) | (2) AgCH_3COO (0.1 M) |
| (3) HNO_3 (濃) | (4) KNO_3 (0.1 M) |
| (5) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0.1 M) | (6) K_2CrO_4 (1 M) |

(7) NaNO_3 (0.1 M) (8) HCl (6 M)

(9) 豬皮、濾紙、試管、滴管、蒸發皿。

2. 探討影響黑色物質產生的因素。

(1) AgNO_3 (0.1 M) (2) 豬皮

(3) 濾紙 (4) 照度計

(二) 瞭解鏡子及保溫瓶瓶膽所鍍者是否為銀及銀鏡反應的探討。

1. 鏡子及保溫瓶內膽所鍍是否為銀？

(1) HNO_3 (濃) (2) HCl (6 M)

(3) K_2CrO_4 (0.1 M) (4) 丙酮

(5) 蒸發皿 (6) 酒精燈

(7) 滴管 (8) 試管

2. 影響銀鏡反應速率因素的探討

(1) AgNO_3 (0.5 M) (2) NH_4OH (15 %)

(3) NaOH (1 M) (4) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (0.25 M)

(5) 試管 (6) 滴管

(7) 量筒

四、研究過程或方法

(一) 第一部份：皮膚及紙沾到硝酸銀溶液變黑原因的探討

1. Ag^+ 及 NO_3^- 何者可使皮膚和紙變黑。

(1) 配製下列溶液：

ㄣ $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$: 0.1 M 夀 $\text{KNO}_{3(\text{aq})}$: 0.1 M

ㄇ $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$: 0.1 M ㄣ $\text{AgCH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}$: 0.1 M

ㄣ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{(\text{aq})}$: 0.1 M

(2) 取濾紙一張，豬皮 5 片 (約 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) 將步驟(1)配製的溶液分別塗於其上，靜置觀察並記錄。

(3) 取步驟(2)中產生黑色污點的豬皮及濾紙，先用蒸餾水沖洗，再用濃硝酸沖滴黑色部份盛於蒸發皿中，將之蒸乾，冷卻後再加蒸餾水 $1 \sim 2 \text{ ml}$ 攪拌。

(4) 取小試管二支，分別加入 $5 \sim 10$ 滴步驟(3)中所得之溶液，一

試管加 6 M 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ，另一試管加 1 滴 0.1 M 的 $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 觀察紀錄。

2. 探討影響黑色物質產生的因素。

註：以下實驗所提“一組樣品”即表示“濾紙一張及豬皮一片（ $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ）。

(1) 光照與否的影響

取二組樣品，各塗上 0.1 M 的 $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ ，一組受光照射，另一組放置暗室中，觀察紀錄。

(2) 光照強度的影響

取三組樣品，各塗上 0.1 M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ ，分別置於 1000 Lx ，500 Lx ，100 Lx 的光強度下，觀察紀錄。

(3) 色光的影響

取四組樣品，各塗上 0.1 M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ ，分別置於試管中，管外分別用紅、黃、綠、藍色的玻璃紙包好，置於等距離的日光燈照射下，觀察紀錄。

（二）第二部份：鏡子及保溫瓶膽所鍍者是否為銀及銀鏡反應的探討。

1. 鏡子及保溫瓶內膽所鍍是否為銀？

- (1) 取瓶膽碎片一片，用濃硝酸沖滴金屬部份，以蒸發皿盛接，將之蒸乾，冷卻後加水 $1 \sim 2 \text{ ml}$ 攪拌溶解。
- (2) 取二小試管，分別加入 $5 \sim 10$ 滴步驟(1)所得之溶液，一小試管加 $2 \sim 5$ 滴 6 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ，另一小試管加 1 滴 0.1 M $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 觀察並紀錄。
- (3) 取鏡子一片，用丙酮洗去背面油漆，重覆(1)~(2)步驟。

2. 影響銀鏡反應速率因素的探討

註：以下實驗反應速率測定方式：於試管後方置一紅色記號，自反應開始至產物恰可遮住紅色記號止，記錄反應時間。

(1) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 穩定性的探討。

与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液配製

取 0.5 M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ 22 ml 置於 100 ml 的量筒中，先加 1 M 的 NaOH 22 滴，再加入 15 % 的氨水，直至沈澱溶解

再加水稀釋至 88mℓ攪拌，使其均勻混合。

ㄉ取小試管 21 支，各裝入 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(aq)}$ 溶液 4 mℓ，分成 7 組，每隔半小時，取出一組，加入 1 mℓ 0.25 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6{}_{(aq)}$ ，紀錄反應時間。

(2) NaOH 濃度對反應速率的影響

ㄉ取 7 支 25mℓ 的量筒（編號 1 ~ 7 組），分別盛入 0.5 M $\text{AgNO}_3{}_{(aq)}$ 3 mℓ，再分別滴入 1 M NaOH 溶液 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 滴，然後加 15 % 氨水至澄清，再加蒸餾水稀釋至 12mℓ，攪拌混合。

ㄉ將各量筒內溶液分裝至 3 支小試管（每支 4 mℓ）在每一試管中滴入 1 mℓ 0.25 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6{}_{(aq)}$ ，紀錄反應時間。

(3) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 濃度對反應速率的影響

ㄉ配製 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液 1 M, 0.75 M, 0.5 M, 0.25 M, 0.125 M。

ㄉ取 0.5 M $\text{AgNO}_3{}_{(aq)}$ 15mℓ 置於 100 mℓ 量筒中，加 1 M NaOH 溶液 15 滴，再滴加 15 % 氨水至澄清，加水稀釋至 60mℓ攪拌。

ㄉ取小試管 15 支，各裝入 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液 4 mℓ，分 5 組，各組分別滴入不同濃度的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，每試管 1 mℓ 紀錄反應時間。

(4) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 濃度對反應速率影響

ㄉ配製 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 各種不同的濃度。

取 1 M AgNO_3 3mℓ 置於 25mℓ 量筒中，滴入 1 M NaOH 3 滴加 15 % 氨水至澄清，再加蒸餾水稀釋至 12mℓ，攪拌混合後，分裝溶液於 3 支試管中（每支 4 mℓ），分別再取 0.75 M, 0.5M, 0.25 M, 0.125 M 依上述要領配製 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+{}_{(aq)}$ °

ㄉ取(a)中各試管，分別滴入 0.25 M $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液，紀錄反應時間。

(5) 溫度對反應速率的影響

勻同步驟(1)之(a)配製 88mℓ 的 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ 溶液。

又取小試管 21 支，各裝入 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 溶液 4 mℓ，分成 7 組，每組分別置於 0 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C 的水溫中約 5 分鐘，達熱平衡後再滴加 1 mℓ 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (aq) (亦須置於同狀況水溫中)，紀錄反應時間。

五、實驗結果

(+) 1.(1)

表一

溫度 22 °C		觀察時間 4 天				
	AgNO_3 (aq)	KNO_3 (aq)	NaNO_3 (aq)	AgCH_3COO (aq)	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	
豬皮	變 黑	×	×	變 黑	×	
濾紙	變 黑	×	×	變 黑	×	

(2)用 HCl (aq) 檢驗得白色沈澱，用 K_2CrO_4 檢驗得磚紅色的沈澱。

2.(1)黑色產生及照光與否的關係

表二

時 間		10 分	20 分	30 分	60 分	6 小時	1 天	2 天	3 天
豬 皮 + AgNO_3 (aq)	照 光	淡褐色	加深	加深	加深	不 變	不 變	不 變	不 變
	不照光	×	×	×	×	×	×	×	×
濾 紙 + AgNO_3 (aq)	照 光	×	×	淡褐色	加深	深	不 變	不 變	不 變
	不照光	×	×	×	×	×	×	×	×
AgNO_3 (aq)	照 光	×	×	×	黑微粒	黑微粒	黑微粒	黑微粒	黑微粒
	不照光	×	×	×	×	×	×	×	×

(2) 黑色產生時間及光照強度的關係

表 三

照 時 間 度		10 分	20 分	30 分	40 分	50 分	60 分	90 分	120 分
豬 皮 + $\text{AgNO}_3(\text{aq})$	1000Lx	淡褐色	褐 色	加 深	加 深	深	深	深	深
	500Lx	微褐色	淡褐色	加 深	加 深	深	深	深	深
	100Lx	×	微褐色	加 深	加 深	深	深	深	深
濾 紙 + $\text{AgNO}_3(\text{aq})$	1000Lx	×	微褐色	加 深	加 深	加 深	加 深	加 深	加 深
	500Lx	×	×	微褐色	加 深	加 深	加 深	加 深	加 深
	100Lx	×	×	×	×	淡褐色	褐 色	加 深	加 深

(3) 黑色產生及色光的關係

表 四

時 間 色 光		30 分	1 小時	2 小時	3 小時	4 小時	5 小時	6 小時	1 日
豬 皮 + $\text{AgNO}_3(\text{aq})$	紅	×	×	×	×	×	×	微褐色	微褐色
	黃	×	×	×	×	×	×	微褐色	微褐色
	綠	×	×	×	×	×	微褐色	加 深	褐 色
	藍	×	微褐色	加 深	加 深	加 深	深	深	深褐色
濾 紙 + $\text{AgNO}_3(\text{aq})$	紅	×	×	×	×	×	×	×	褐 色
	黃	×	×	×	×	×	×	×	褐 色
	綠	×	×	×	×	×	×	×	褐 色
	藍	×	×	微褐色	加 深	加 深	加 深	加 深	褐 色

(二) 1. 瓶膽及鏡後金屬，用 HCl 檢驗：白色沈澱

用 K_2CrO_4 檢驗：磚紅色沈澱

2. $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 穩定性的探討

表 五 溫度 23°C 溫度：300Lx

組 別	平均反應 時 間	1 / 時間	銀均勻析 出 時 間	銀鏡效果
一(0 時)	26 " 66	0.038	約 15 分	優
二(0.5 時)	26 " 88	0.037	約 15 分	優
三(1 時)	26 " 51	0.038	約 15 分	優
四(1.5 時)	28 " 18	0.035	約 15 分	優
五(2 時)	31 " 14	0.032	約 15 分	優
六(2.5 時)	24 " 52	0.041	約 15 分	優
七(3.0 時)	25 " 55	0.039	約 15 分	優

3. NaOH 濃度對反應速率的影響

表 六 溫度 21°C 照度：300Lx

組 別	平均反應 時 間	1 / 時間	銀均勻析 出 時 間	銀鏡效果
一(NaOH 0 滴)	773 " 68	0.0013	約 23 分	優
二(1 滴)	92 " 81	0.0107	約 18 分	優
三(2 滴)	40 " 41	0.0247	約 15 分	優
四(4 滴)	16 " 80	0.0595	約 5 分	優
五(6 滴)	14 " 05	0.0711	約 3 分	優
六(8 滴)	7 " 95	0.1257	約 2 分	優
七(10 滴)	7 " 03	0.1422	約 2 分	優

4. $C_6H_{12}O_6$ 濃度對反應速率的影響

表 七 溫度 21°C 照度 :300Lx

組 別	平均反應 時 間	1 / 時間	銀均勻析 出 時 間	銀鏡效果
$C_6H_{12}O_6$ 濃度 1 M	10.29 "	0.0972	約 10 分	優
0.75 M	14.12 "	0.0708	約 10 分	優
0.5 M	17.49 "	0.0571	約 14 分	優
0.25 M	33.76 "	0.0296	約 16 分	優
0.125 M	51.30 "	0.0195	約 16 分	優

5. $Ag(NH_3)_2^+$ 濃度對反應速率的影響

表 八

組 別	平均反應 時 間	1 / 時間	銀均勻析 出 時 間	銀 鏡 效 果
$Ag(NH_3)_2^+$ 濃度 1 M	74 "00	0.0135	約 7 分	優
0.75 M	108 "34	0.0092	約 10 分	優
0.5 M	129 "77	0.0077	約 12 分	優
0.25 M	658 "22	0.0015	約 25 分	可 (銀層較薄)
0.125 M	2724 "31	0.0004	約 1 時 30 分	可 (銀層較薄)

6. 溫度對反應速率的影響

表 九

組 別	平均反應 時 間	1 / 時間	銀均勻析 出 時 間	銀 鏡 效 果
溫度 0 °C	1456 " 47	0.0007	約 1 小時	優
10 °C	5972 " 26	0.0017	約 45 分	優
20 °C	30 " 45	0.0328	約 38 分	優
30 °C	10 " 66	0.0938	約 10 分	可 (附著不佳)
40 °C	4 " 22	0.2370	約 8 分	劣 (附著不佳)
50 °C	1 " 52	0.6579	約 5 分	劣 (附著不佳)
60 °C	0 " 84	1.1905	約 2 分	劣 (附著差)

六、結 論

- (一) 1. 硝酸銀曝於光中就會析出銀原子而變黑，當有蛋白質或有機物存在時，反應進行更快，手及紙沾硝酸銀溶液經光照射後，銀原子析出而變黑。
- 2. 光照強度越強，或能量較高的藍光變黑的速度較快。
- (二) 1. 鏡子背面及保溫瓶膽所鍍金屬一般人誤以爲水銀，但經我們檢驗證實其所鍍者爲銀。
- 2. 經過 3 小時的光照及實驗結果顯示， $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 相當穩定，其物性對反應速率影響，將可忽略。
- 3. 反應速率和 $[\text{OH}^-]$ 成正比，銀鏡反應若不加 NaOH ，則速度緩慢，銀鏡效果佳；加入 NaOH ，反應速率加快，銀鏡效果亦不遜色。
- 4. 反應速率和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 濃度成正比。
- 5. 反應速率隨 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 濃度增加而增加。
- 6. 反應速率隨溫度增加而變快，但從 30 °C ~ 60 °C 銀鏡效果皆不佳，可能是在水浴時，試管內溶液產生對流現象而導致銀原子附著不佳。

(三)銀鏡反應方程式，根據所查資料，表示法有二：

1. $\text{RCHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOO}^- + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$
2. $\text{RCHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

根據本次實驗探討以 2. 式的表示法較佳，且求得其反應速率 R 和反應物濃度關係為 $R = K [\text{RCHO}] [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]^2 [\text{OH}^-]$ 。

(四)由實驗得知，欲增加銀鏡反應速率方法有四：

1. 增加 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的濃度。
2. 增加 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的濃度。
3. 增加 NaOH 濃度。
4. 增高溫度。其中以增加 NaOH 濃度的方法最佳，它增加反應速率，但卻不影響銀鏡效果。而以增加溫度方法最差，雖然它增加反應速率却影響了銀的附著，而使銀鏡效果不彰。

七、參考資料

(一)十萬個為什麼——化學篇(二)。

(二)化學辭典——美亞書局。

(三)化學大辭典——文化圖書公司。

(四)大美百科全書。

評語

1. 本作品作者改變溫度，硝酸銀濃度、氫氧化鈉濃度，添加化合物種類，找到一最亮麗銀鏡的條件，有參考價值。
2. 以加 Cl^- 產生 AgCl 的白色沈澱，加 CrO_4^{2-} 產生 Ag_2CrO_4 磚紅色沈澱，即斷定鏡後金屬為銀，證據不足，欠妥當。