

新銀鏡反應

高中組化學科第三名

建國高中

作者：李佳欣、鄭宏煒、吳宗叡

指導教師：宋中保

一、研究動機

一年級作化學實驗「銀鏡反應」時，我們並有作出效果很好的銀鏡，但是在無意間我們加入了 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，結果發現反應的效果有顯著的改善，卻因為當時時間不夠，無法作深入的研究，所以我們利用課餘的時間，對 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 與銀鏡反應的影響，加以更進一步的探討。

二、研究目的

探討 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 在銀鏡反應中的作用。

三、實驗器材

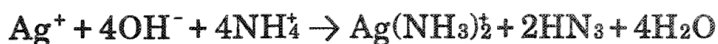
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.1M	$\text{HCHO}(18.5\%)$	6.41M	試管	PH 儀
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.1M	SnCl_2	0.1 M	燒杯	硝酸
AgNO_3	0.1M	AlCl_3	0.1 M	滴定管	鹽酸
$\text{NH}_3(\text{aq})$	15M	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.1 M	量瓶	餘略....
NaOH	1.0M	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.1 M	電子天平	

四、研究過程

我們首先把銀鏡反應的過程瀏覽一遍：

1. 銀離子加入氨水使它形成二氨銀的錯離子。
2. 二氨銀與甲醛進行氧化還原反應。
3. 銀被還原析出，附著於管壁上，形成銀鏡。

過程中加入的 NaOH 是增加 OH⁻，增大在反應中



Ag(NH₃)₂ 被形成的趨勢。那加 Pb(CH₃COO)₂ 會發生什麼樣的作用呢？以下就是我們的探討。

<實驗一>

目的：探討 Pb(CH₃COO)₂ 溶於水解離出 Pb²⁺ 和 CH₃COO⁻，其中何者是影響反應的因素。

方法：可以從兩個方面去探討

(1)想法：加入含有 CH₃COO⁻，但陽離子不同的溶液作比較，如 Pb(CH₃COO)₂ 和 CH₂COOH(ag)。

(2)想法：加入含有 Pb²⁺，但陰離子不同的溶液作比較，如 Pb(CH₃COO)₂ (ag) 和 Pb(NO₃)₂(ag)。

作比較的兩者濃度維持一樣，如果 Pb(CH₃COO)₂ 影響銀鏡反應的原因在於 Pb²⁺，則(1)想法固定 CH₃COO⁻的兩組其反應結果會不相同，而(2)想法的兩組結果會相同。其原因若在於 CH₃COO⁻，則結果反之。

步驟：

① 想法	試劑
試管 1.	Pb(CH ₃ COO) ₂ + AgNO ₃ + NH ₃ (ag) + NaOH + HCHO
試管 2.	CH ₃ COOH + AgNO ₃ + NH ₃ (ag) + NaOH + HCHO

② 想法	試劑
試管 3.	Pb(CH ₃ COO) ₂ + AgNO ₃ + NH ₃ (ag) + NaOH + HCHO
試管 4.	Pb(NO ₃) ₂ + AgNO ₃ + NH ₃ (ag) + NaOH + HCHO

註：Pb(CH₃COO)₂、CH₃COOH、Pb(NO₃)₂ 的濃度皆為 0.1M、量為 1ml。

註：AgNO₃0.1M、NH₃(ag)15M、NaOH1M、HCHO6.41M(18.5%)，量為 1ml。

結果：如下表：

想法一	反應結果
試管 1.	良好，有附著牢固的銀鏡。
試管 2.	普通，倒掉試管內溶液，幾無銀鏡。

想法二	反應結果
試管 3.	良好，有附著牢固的銀鏡。
試管 4.	良好，有附著牢固的銀鏡。

討論：由結果很明顯地看出加入的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的 Pb^{2+} 是影響反應的主要關鍵。

<實驗二>

目的：探討 Pb^{2+} 與銀鏡反應中反應物互相之間的化學反應關係。因為 Pb^{2+} 若與原本反應中的反應物作用，則影響銀鏡生成的有可能是其反應後的化合物，所以應先了解其溶液是否發生什麼不同的反應。

方法：將鉛離子與銀鏡反應中各反應物反應混合，觀察其結果。

步驟：

編號	試劑（各一毫升）
試管 1	$\text{Pb}^{2+} + \text{AgNO}_3$
試管 2	$\text{Pb}^{2+} + \text{NH}_3(\text{aq})$
試管 3	$\text{Pb}^{2+} + \text{NaOH}$
試管 4	$\text{Pb}^{2+} + \text{HCHO}$

〔註〕濃度分別為 AgNO_3 0.1M、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 15M、 NaOH 1M 及 HCHO 6.41M(18.5%)

結果：

編號	觀察結果
1	澄清
2	白色混濁
3	先是白色混濁後澄清
4	澄清

討論：

- (1)試管 1：澄清，不反應，因為四種離子 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 不會互相反應。
- (2)試管 2：內含有 Pb^{2+} 、 CH_3COO^- 、 NH_4^+ 、 HO^- 四種離子。又 Pb^{2+} 與 OH^- 會互相反應成白沉澱 $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$ 。
- (3)試管 3：內含有 Pb^{2+} 、 CH_3COO^- 、 Na^+ 以及較試管 2 高的 $[\text{OH}^-]$ 。其中 CH_3COO^- 和 Na^+ 不反應，又 Pb^{2+} 在 $[\text{OH}^-]$ 高時會形成無色之 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的錯離子，所以溶液中含有此錯離子。
- (4)試管 4：無反應。 Pb^{2+} 與 HCHO 不作用。
- 所以加入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 之後，有三個可能影響銀鏡反應的因素： Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 或者是 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

<實驗三>

目的：了解造成銀鏡反應差異的因素是不是 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 。

方法：將銀鏡反應置於有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的環境下與無 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的環境作比較。

步驟：

編號	處理程序	備註
試管 1	$\text{Pb}^{2+} + \text{NaOH}$ (低濃度)	試管 1、2 無差異
試管 2	$\text{Pb}^{2+} + \text{NaOH}$ (低濃度)	

編號	處理程序
試管 3	試管 1 + NH_4OH + HCHO (過濾)
試管 4	試管 2 + NH_4OH + HCHO (不過濾)

編號	處理程序
試管 5	Ag^+ + 試管 3
試管 6	Ag^+ + 試管 4

結果：5 號管的反應結果與 6 號管並無差異。

討論：濾掉 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 與存在 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的銀鏡反應效果一樣，可證明 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 不是影響反應的因素。

在我們繼續探討 Pb^{2+} 與 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 之前，我們先對銀鏡反應作了二個有關鉛的實驗。

<實驗四>

目的：探討銀鏡反應後鉛的存在情形。

方法：將銀鏡反應後分為三個狀況：(1)銀鏡。(2)溶液中的懸浮物。(3)殘餘的溶液。分別去檢驗其中是否含鉛。

步驟：三種狀況又可分為二種：①固體。②溶液。

處理方法如下。

方法①：1. 將待測固體 1ml，5M 的 HNO_3 溶解。

2. 將溶液滴入 1ml，5M 的 HCl 。

3. 用漏斗將其分為沉澱及濾液兩部分。

4. 取沉澱，置於 200ml，70 ~ 90 °C 的熱水中待其溶解。

5. 若仍有沉澱，此為 AgCl ，表示原本固體內有銀的存在。

6. 再將此熱水過濾分為濾液及沉澱兩個部分。

7. 在濾液中滴入 1M 的 $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ 5ml 觀察其溶液顏色，若產生黑色的 PbS 沉澱，表示原本固體內有鉛的存在。

方法②：在溶液中加入 K_2CrO_4 ，若溶液顏色呈磚紅色沉澱，表示溶液內只含有鉛離子。由顏色變化可以得知其內所含有的離子種類。

結果：(1)鏡面：200ml 的熱水加 Na_2S 不產生黑色沉澱且有 AgCl 存在，所以結果為含銀不含鉛。

(2)懸浮物：反應結果同上，只含銀不含鉛。

(3)剩餘溶液：顏色改變，但非磚紅色或黃色，是類似兩者混合的顏色，所以溶液內含銀且含鉛。

<實驗五>

目的：因為由<實驗四>得到鉛只存在於溶液中，所以可藉測得溶液中 PH 值，

也就是 $[\text{OH}^-]$ ，由 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 4\text{OH}^-$ 的平衡方程式

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}]}$$

而算得 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的濃度。藉測得銀鏡反應前後溶液中的 PH 值便可知道 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 濃度的差異。

方法：利用 PH 儀檢測反應前後的 PH 值再加以計算。

但是我並沒有查到 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的平衡常數值，故我們用 $\text{Pb}(\text{OH})_3$ 的平衡常數值 $K_p = 9.1 \times 10^{-15}$ 來替代計算。

步驟：1. 反應前：

我們所使用的 HCHO PH 值約為 3.66，以 PH 值相等的不同溶液替代 HCHO，因其不產生銀鏡反應，故測得的 PH 值即為反應前的 PH 值。

2. 反應後：

待銀鏡反應之後測其試管內溶液的 PH 值，此即為其反應之後的 PH 值。

結果：反應前之 PH 值約為 11.0 反應後之 PH 值約為 12.5。經過計算，兩者的 $[\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}]$ 均近似於原本的 $[\text{Pb}^{2+}](0.1\text{M})$ 。

討論：反應前後溶液內的 Pb^{2+} 幾乎全部形成 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ，在銀鏡反應的過程之中，加入的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 全部以 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的形式存在，故影響銀鏡反應的因素只可能是唯一存在於溶液中的 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 。

五、結果討論

已經知道 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 錯離子對銀鏡反應能產生決定性影響，可是我們並不知道為什麼 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 錯離子可以改善銀鏡反應，為了探討這個原因，我們做了下幾種可能的假設：

<假設一>濃度的改變：

加入的 Pb^{2+} 離子幾乎全部形成 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ ，在反應的時候改變了原本反應物的濃度及莫耳數，使銀鏡反應恰處於一個較適合的環境進行，因而生成佳質的銀鏡。

<假設二>催化劑：

$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的目的只是使反應速率降低，使銀鏡能緩慢均勻的析出。

<假設三>還原劑：

$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 的作用是擔任與甲醛相同作用的還原劑，能失去電子使二氨銀還原成銀，增加使銀鏡反應變好的趨勢。

<假設四> 氧化劑：

$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 錯離子本身就可以像 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 一樣被甲醛還原成 Pb 金屬，所以生成的鏡與普通銀鏡反應不同，有顯著的改善。

<假設五> 錯離子的本性：

其實並非只有鉛的錯離子才能做到，其他金屬的錯離子也具有改善銀鏡反應的能力。所以加入其他的錯離子如鋅的錯離子或錫的錯離子，應該也能得到同樣的結果。

<假設六> 其他……

從這麼多種的可能裡面，要找到現象的原因，我們的方法是逐步的過濾。

<假設一> 認為鉛離子造成銀鏡反應改變的原因在於濃度變化，但是我們不斷的改變單純銀鏡反應中反應物的濃度時，並沒有得到一個與加入 Pb^{2+} 離子相同的結果，甚至沒有近似的結果。加鉛以後的銀鏡反應、顏色深，不像普通銀鏡反應是淡淡的土黃色。總之，加鉛離子若僅僅改變濃度，是不可能造成這樣的差異。

<假設二> 認為如果加鉛離子的作用只是降低反應速率，使銀鏡附著均勻，則將不加鉛的銀鏡反應置於低溫的環境下 ($-10 \sim 0^\circ\text{C}$) 反應，應與加鉛的銀鏡反應無異。但是其結果為反應不佳且和加鉛的銀鏡反應不同。可見加入鉛離子的作用並不只是影響其反應速率，改變其銀鏡附著的情形。

<假設三> 和 <假設四> 是推論 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 錯離子可以在反應中擔任還原劑或氧化劑的作用，如果這是對的話，把原本反應中的還原劑 HCHO 用 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 來取代，或是原本反應中的氧化劑 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 用 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 取代，也會有金屬析出附著於管壁形成鏡面。

<實驗六>

目的：檢驗 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 是否能取代 AgNO_3 或 HCHO。

方法：在原本會發生銀鏡反應的環境，能用 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 取代其生成銀鏡的氧化劑還原劑。

步驟：

	處理程序	備註
試管 1	$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH} + \text{HCHO}$	此管內不含原本的氧化劑 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
試管 2	$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NaOH} + \text{AgNO}_3$	此管內不含原本的還原劑 HCHO

結果：

	反應結果
試管 1	不反應，無銀鏡生成。
試管 2	不反應，無銀鏡生成。

討論：由此可知， $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 在銀鏡反應中不擔任氧化劑或是還原劑，故與〈假設三〉和〈假設四〉不合。

我們作了〈實驗七〉來驗證〈假設五〉：

〈實驗七〉

目的：探討錯離子的本性是否影響反應。

方法：取 SnCl_2 、 AlCl_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 皆配成 0.1M 溶液來替代原本要加的鉛離子，其他濃度則維持固定，與加鉛離子的方法相同，取 NH_4OH 、 NaOH 及 HCHO 的混合液，再加入金屬離子，待其混合均勻，加入 AgNO_3 使其反應，觀察各管之間的差異。

步驟：取 5 根試管，編號 1、2、3、4、5。根據上述步驟操作。

結果：

編號	離子種類	反應情形	順序好壞
1	Pb^{2+}	良好	1
2	Sn^{2+}	尚可	2
3	Al^{3+}	尚可	4
4	Zn^{2+}	尚可	3
5	Mg^{2+}	不良	5

六、研究討論

1. 加入 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 有利於銀鏡反應的產生。
2. 鉛的錯離子形成是影響銀鏡反應進行的關鍵。
3. 兩性元素的錯離子可對銀鏡反應產生相似的影響。

七、參考資料

1. 金屬錯合物化學 林信榮譯注 復漢出版社印行。
2. 化學實驗 吳振成著 三民書局印行
3. 貴金屬元素化學與應用 賴耿陽編著 復漢出版社印行。
4. 金銀白金理論實務 山本勇三著 復漢出版社印行。
5. 化學第二版上、下冊 曾國輝編著 藝軒圖書出版社印行。
6. 分析化學 李俊義編著 科技圖書公司出版。
7. 晶體之結構與性質 余樹楨著 渤海堂文化出版公司印行。
8. 有機化學精要 J.T.Gerig 著 龔錦福譯 科技圖書公司出版。

評語

本件作品探討銀鏡反應中添加醋酸鉛後產生銀鏡效果的影響。研究方法尚稱完整而有系統，影響銀鏡效果的關鍵因素亦能加以瞭解。此結果對高中化學實驗的改進將有極大助益，對實際應用上亦有其經濟價值，實是一件佳作。