利用另類的多倫試劑學生 DIY 隨身鏡

年級:;班級:;學號:;姓名:

■ 簡介

透過銀鏡反應 (silver mirror reaction),製作漂亮的銀鏡瓶當作裝飾品或紀念品,是高中學生感到驚艷的和有趣的化學實驗。對於學習氧化還原反應和錯合反應,銀鏡反應是一項合適的和有亮點的高中化學實驗。銀鏡反應深受師生的喜愛且此反應速率快速,在教學上經常以學生在實驗室親自操作,在教室或公共場所偶而以教師示範的方式展現。

傳統上、銀鏡反應係利用多倫試劑(Tollens' reagent、或稱銀氨溶液)當作氧化劑、在化學實驗室中利用葡萄糖當作還原劑、而工業製造玻璃鏡係利用甲醛當作還原劑。多倫試劑是指含有二氨銀錯離子([Ag(NH₃)₂]⁺)的水溶液、由硝酸銀(silver nitrate)或其他銀化合物與氨水反應製備而得。多倫試劑的製備方式為加入幾滴氫氧化鈉稀溶液到硝酸銀溶液中,產生棕色的氧化銀沉澱;再滴加濃氨水到混合溶液中,直至棕色沉澱剛好溶解,恰好變為澄清溶液為止。很可惜,多倫試劑的製備方式需要用到濃氨水。濃氨水的氣味難聞,吸入或吞食有害,過度暴露於濃度略高於閾值極限值可能會刺激眼睛、鼻子及喉嚨。暴露於濃度較高可能會導致呼吸困難、胸痛、支氣管痙攣,粉紅色泡沫痰和肺水腫。過度暴露可能導致急性支氣管炎和肺炎。因此,取用濃氨水必須在化學實驗室的抽風櫃中取用。此外,硝酸銀為昂貴的藥品,傳統上使用硝酸銀的濃度偏高(例如:0.5-0.6 M 硝酸銀)且用量甚多(例如:150 mL 硝酸銀溶液),造成藥品的浪費。

本實驗係延續發表在《臺灣化學教育》第二十七期的一項實驗〈化學教室活動:利用另類的多倫試劑製作銀鏡瓶〉,同樣地利用另類的多倫試劑,讓學生 DIY 製作隨身鏡,期望學生親身體驗動手做實驗的樂趣(融入技能領域和情意領域),習得銀鏡反應的化學原理和概念(融入認知領域),以及獲取自製的實驗成品當作隨身用品(融入技能領域)。

■ 藥品與器材

- 每組的藥品使用量(每組使用一塊 50 cm² 的玻璃片製作隨身鏡): 0.10 M 硝酸銀(Silver nitrate, AgNO₃)4.0 mL、1.8 M 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, NaOH) 1.0 mL、1.0 M 硝酸銨(Ammonium nitrate, NH₄NO₃) 1.0 mL、5.0%葡萄糖(Glucose / Dextrose, C₆H₁₂O₆) 1.0 mL。【藥品分別裝在小玻璃瓶中,分別用 4 支 PE 滴管取用。】
- 每組材料:玻璃片(6.0 cm×8.4 cm×0.2 cm) 1塊、證件套(PU皮製,可合適套入玻璃片) 1個、名片紙 1張、L型塑膠資料夾(如圖一左下角所示,使用單片) 1片、美工刀 1把、剪刀 1把、小玻璃瓶(20-30 mL,4 個用於裝藥品,1 個用於混合反應溶液) 5個、PE滴管(3 mL) 4支、安全眼鏡 1副、乳膠手套 1雙。
- 全班藥品和材料:砂紙(中細) 1 張、迴紋針 1 盒(或釘書機 1 支)、小塑膠盆 2 個、 95%酒精 50-100 mL、蒸餾水(裝在保特瓶中) 1 個、吹風機 1 把、大塑膠盆(或紙箱) 1 個、報紙 1 張、噴漆 1 罐、廚房用紙巾(或衛生紙)數張、白膠適量、廢棄物瓶(可用空保特瓶取代・內裝 1/4 滿的蒸餾水) 1 個。
- ◆ 本實驗的藥品和器材(見圖一),可裝在一個小型置物箱或塑膠盒內,方便帶到教室進行 化學活動或在室外進行科普活動使用。



圖一:本實驗使用的藥品和器材

■ 安全注意事項

● 在進行實驗時,務必戴上一次性手套和防護眼鏡,避免化學物質接觸到皮膚和眼睛。實驗後,用肥皂和水徹底洗手。

- 氫氧化鈉溶液(或固體)具有腐蝕性,高濃度溶液可能會導致皮膚和眼睛灼傷。攝入硝酸銀是有毒的,硝酸銀及其溶液會污染皮膚和衣服。硝酸銨溶液攝入是有毒的,必須避免接觸皮膚、眼睛和肺部。若不慎接觸時,應該立即用大量水沖洗 10 至 15 分鐘。
- 注意藥品的配製時機:在開始實驗之前才開始配製多倫試劑(混合硝酸銀溶液、氫氧化 鈉或氫氧化銨溶液、及硝酸銨溶液)。此試劑可能在靜置並使其濃縮或乾燥後,形成爆 炸性的物質;從不預先混合多倫試劑且長久放置。

■ 廢棄物處理

- 不回收銀的處理方式:在銀鏡反應後,立即倒出在鍍銀的小玻璃瓶的殘留物到裝有蒸餾水的保特瓶或塑膠杯(當作廢棄物回收瓶)中,先集中處理,然後帶到有排水之處用大量水沖掉。
- 回收銀的處理方式:在銀鏡反應後,在小玻璃瓶中殘留的混合物先倒入標示「銀鏡廢棄物」的回收瓶中。然後帶在實驗室,透過添加 1M 鹽酸,測試廢棄液中是否存在剩餘的銀離子。若觀察到有白色混濁的氯化銀沉澱,則繼續加入少量的稀鹽酸直至沒有明顯的沉澱為止。然後過濾此混合物,裝入沈澱物在一個標示「氯化銀沈澱物」的玻璃瓶中。過濾液可以用大量的水沖掉。

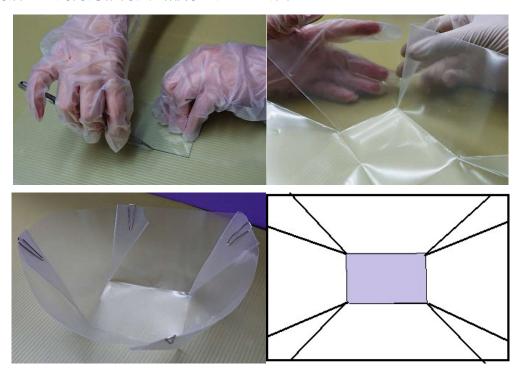
■ 實驗步驟

A. 事前準備

- A1. 配製藥品:事先在實驗室配製硝酸銀溶液、氫氧化鈉溶液、硝酸銨溶液和葡萄糖溶液, 用小玻璃瓶盛裝,並用標籤紙標示各藥品的名稱和濃度,以方便實驗操作。
 - 100.0 mL 的 0.10 M 硝酸銀:使用量瓶·溶解於 1.7 g 的 AgNO₃(莫耳質量:169.9 g/mol) 在蒸餾水中·加蒸餾水到 100 mL 的刻度線·混合均勻·蓋上瓶蓋。【每組用量 4.0 mL】
 - 100.0 mL 的 1.8 M 氫氧化鈉:使用量瓶·溶解於 7.2 g 的 NaOH(莫耳質量: 40.0 g/mol) 在蒸餾水中·加蒸餾水到 100 mL 的刻度線·混合均勻·蓋上瓶蓋。【每組用量 1.0 mL】
 - 100.0 mL 的 1.0 M 硝酸銨:使用量瓶·溶解於 8.0 g 的 NH₄NO₃(莫耳質量:80.0 g/mol) 在蒸餾水中·加蒸餾水到 100 mL 的刻度線·混合均勻·蓋上瓶蓋。【每組用量 1.0 mL】
 - 100.0 mL 的 5.0%(w/v)葡萄糖:使用量瓶,溶解於 5.0 g 的 C₆H₁₂O₆(莫耳質量:180.2 g/mol)在蒸餾水中,加蒸餾水到 100 mL 的刻度線,混合均勻,蓋上瓶蓋。此濃度約為 0.28 M。【每組用量 1.0 mL】
- A2. 玻璃片和證件套:玻璃片的尺寸恰與證件套的內部大小一致,剛好玻璃片可套入為佳。 玻璃片的四角和週邊事先用中細磨砂紙磨掉銳角再給學生使用,避免學生割傷皮膚。處

理玻璃時,儘量避免刮傷玻璃的表面而影響鏡子的光亮。證件套上的透明塑膠片,事先 用美工刀或剪刀移除,因為塑膠片的透明度不佳而影響鏡子的光亮。

- A3. 玻璃片面積與藥品溶液用量:使用直尺,測量需要鍍銀的玻璃片面積。使用各種藥品溶液的用量,依玻璃片的面積不同而異。鍍銀玻璃片的面積(本次實驗使用約 50 cm²的玻璃片)與使用藥品溶液的用量如下所示。其他玻璃片的面積,可依比例自行調整各藥品溶液的用量。
 - 50 cm² 的玻璃片: 4.0 mL 的硝酸銀、1.0mL 的氫氧化鈉、1.0mL 的硝酸銨、1.0 的葡萄糖水溶液。
 - 100 cm² 的玻璃片: 8.0 mL 的硝酸銀、2.0 mL 的氫氧化鈉、2.0 mL 的硝酸銨、2.0 mL 的葡萄糖水溶液。
- A4. 製作塑膠反應槽:放置一塊玻璃片在 L 型塑膠資料夾的一片上,用美工刀在玻璃片的周邊輕輕地割出其輪廓,施力不可過大而割破塑膠片。翻面這塑膠夾,依照割痕處折彎並 折起四邊的邊角,使之形成一個四面傾斜的塑膠盒。折起後,用迴紋針或釘書針固定四個角落,並用剪刀修剪突出部分,如圖二所示。



圖二:用美工刀,在玻璃片的周邊輕輕地在塑膠片上割出其輪廓(左上);翻面塑膠片,依照割痕處折彎形成一個塑膠盒(右上);用迴紋針或釘書針,固定四個角落(左下);以及反應槽示意圖(右下)。

B. 進行銀鏡反應

B1. 黏貼並清潔玻璃片

- 1. 取一塊玻璃片,用大片膠帶,全面地貼在玻璃片的一面,並於膠帶面上黏貼一段突出的小膠帶,以利於玻璃片從塑膠反應槽中放入或取出,如圖三所示。
- 2. 用廚房用紙巾(或衛生紙)沾少許酒精,擦拭即將鍍銀的玻璃面,使之乾淨且無污染物 (不可留下灰塵或指紋)。乾淨的玻璃面向上,放入塑膠反應槽內,如圖三所示。【註: 擦拭乾淨後,避免觸摸到玻璃面。】



圖三:在玻璃片的一面貼上膠帶並黏貼一段小膠帶(左);擦拭乾淨即將鍍銀的玻璃面(中); 以及玻璃面向上,放入塑膠反應槽內(右)。

B2. 配製反應溶液並進行反應

1. 取一個 20-30 mL 的小玻璃瓶 (本次實驗玻璃片大小約 50 cm²·建議使用容量大於 20mL 的玻璃瓶)·用 PE 滴管先加入 4.0 mL 的 0.10 M 硝酸銀·再滴入 0.5 mL (約 10 滴)的 1.8 M 氫氧化鈉,此時溶液出現棕色沉澱物,如圖四所示。【PE 滴管每毫升約 20 滴。】



圖四:小玻璃瓶內裝硝酸銀溶液(左);再滴加氫氧化鈉溶液(右)。

2. 用 PE 滴管,滴入 1.0 mL (約 20 滴)的 1.0 M 硝酸銨,此時棕色沉澱物逐漸消失,直到溶液變回透明澄清狀,如圖五所示。【註:如果未變回透明,需多加 1 滴硝酸銨,蓋緊瓶蓋搖晃,觀察溶液是否變回澄清,若否,則繼續滴加一滴硝酸銨直至溶液變回透明狀。】



圖五:小玻璃瓶內然後滴入硝酸銨溶液(左);繼續滴入硝酸銨溶液(中);直到溶液變回透明澄清(右)。

3. 用 PE 滴管,滴入 1.0mL (約 20 滴)的 5.0%葡萄糖,蓋緊瓶蓋並搖晃均勻,然後快速 地滴入 0.5 mL (約 10 滴)的 1.8 M 氫氧化鈉,立即蓋緊瓶蓋並快速地搖晃均勻後,打 開蓋子迅速地倒入塑膠反應槽內,如圖六所示。



圖六:在小玻璃瓶內快速地滴入葡萄糖溶液(左);再快速地滴入氫氧化鈉溶液(中);以及 迅速地倒入塑膠反應槽內(右)。

【另類作法】:(上面第 1-2 步驟)先在小玻璃瓶中混合三種試劑(4.0 mL的 0.10 M 硝酸銀、0.50mL的 1.8 M 氫氧化鈉和 1.0 mL的 1.0 M 硝酸銨)並搖晃均勻後,倒入反應槽。(上面第 3 步驟)然後在原來的小玻璃瓶中,混合二種試劑(1.0 mL的 5.0%葡萄糖和 0.50mL的 1.8 M 氫氧化鈉)後,快速地倒入反應槽。

4. 手持反應槽的底部或兩邊,持續搖晃使玻璃面與反應溶液充分地均勻接觸,搖晃至反應槽內除了沉澱物外溶液呈現接近透明即可停止搖晃,如圖七所示。【註:若冬天氣溫過低,塑膠反應槽放在溫水浴中以熱水浴方式加熱,增加銀鏡反應的速率。】



圖七:搖晃使玻璃面與反應溶液均勻接觸 (左);搖晃至混合溶液呈現接近透明 (右)。

- 5. 實驗完畢後,倒出塑膠反應槽內殘留的混合物到指定的廢液回收桶中,由教師統一處理。
- B3. 潤洗、乾燥並噴漆玻璃片
 - 1. 拿著小膠帶取出玻璃片,放玻璃片到小塑膠盆的水槽中潤洗,如圖八所示。【注意:不要碰觸到鍍銀的玻璃面,以免鍍銀的薄層剝落而影響鏡面光亮的質感。】
 - 2. 為了加速乾燥,取出玻璃片改放到裝有95%酒精的小塑膠盆中再次潤洗,如圖七所示。



圖八:取出玻璃片,放到水槽中潤洗(左);再放到95%酒精的小塑膠盆中潤洗(右)。

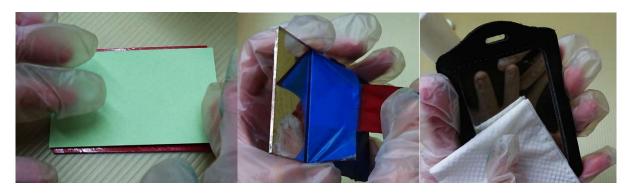
- 3. 用吹風機吹乾玻璃片,直至鍍銀薄層的顏色明顯變為白色,如圖八所示。【注意:玻璃 片務必全面吹乾,否則會影響鏡面光亮的質感。】
- 4. 放置玻璃片到舖有報紙的塑膠盆上,用噴漆罐,在鍍銀層上噴漆以保護銀層。均勻地噴漆後,使用吹風機吹乾,如圖九所示。



圖九:用吹風機吹乾玻璃片,直至變為白色(左);在鍍銀層上噴漆以保護銀層(右)。

B4. 噴漆玻璃放入證件套

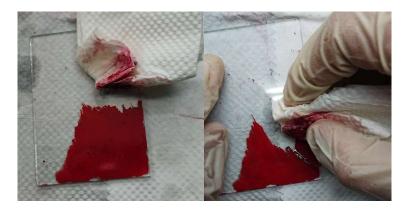
- 1. 取一張名片紙,先均勻地塗抹些許的白膠在紙上,然後黏貼在乾燥後的油漆上,如圖九 所示。如此是為了防止玻璃碎掉後碎片掉下來。
- 2. 撕掉玻璃片的膠帶,使用紙巾沾取少許酒精,擦拭玻璃片。接著放入 PU 皮證件套後,即完成隨身鏡的製作,如圖十所示。



圖十: 用名片紙黏在油漆面(左); 撕掉玻璃片的膠帶(中); 用沾酒精的紙巾擦拭玻璃片(右)。

B5 去除銀層和油漆的方法

- 1. 若製作銀鏡有瑕疵,可用廚房紙巾沾少許的 95%酒精,在玻璃上用力地擦拭,即可擦拭 乾淨油漆和銀層,如圖十一所示。【註:使用廚房紙巾的耐磨性比衛生紙較佳。】
- 2. 擦拭後的玻璃·再用乾淨的廚房紙巾沾少許的 95%酒精,擦拭數次直到非常乾淨。這玻璃可以重做銀鏡反應。



圖十一:用廚房紙巾沾少許的 95%酒精可去除玻璃上的銀層和油漆

■ 實驗結果

利用另類的多倫試劑, DIY 隨身鏡的照片,如圖十二所示:

圖十二:DIY 隨身鏡(貼上自己拍攝清楚的兩張照片)

■ 原理和概念

一、銀鏡的歷史

在 1835 年,德國化學家尤斯圖斯·馮·李比希 (Justus von Liebig, 1803–1873)報導醛類還原銀鹽為金屬銀。於 1856 年,德國物理學家和天文學家卡爾·奧古斯特·馮·斯泰因海爾 (Carl August von Steinheil, 1801–1870)與李比希接洽,看看他是否能開發高質量光學鏡的鍍銀生產技術,用於反射望遠鏡的製造。在李比希去世之後,當安全立法最終禁止使用汞製造鏡子時,李比希鍍銀技術才得到廣泛的採用,最終成為現代鏡像製造的基礎。至今這個製程仍然應用於家用鏡的製造,這鍍銀製程涉及多倫試驗 (Tollens'test)的變化。大多數家用鏡是用銀製成的,因為銀色鏡子反射的光線會有輕微的粉紅色調,可以增強膚色。

二、多倫試劑

多倫試劑(Tollens' reagent)用於測定醛類、芳香醛類及 α -羥基酮官能基的存在,該試劑 由硝酸銀和氨的強鹼溶液組成。多倫試劑以其發現者,德國化學家伯恩哈德·托倫斯(Bernhard Tollens, 1841–1918)的名字命名。多倫試驗的陽性試驗是藉由金屬銀的沉澱來判定其存在, 通常在反應容器的內壁產生有特徵的銀鏡(silver mirror)。多倫試驗在玻璃表面上產生銀鏡, 這過程不需要任何的電力,被稱為化學鍍(chemical plating)、自催化鍍(autocatalytic plating) 或無電極鍍(electroless plating),與傳統需使用外部電源的電鍍有所不同。

由於多倫試劑的保質期很短而不能在市場上買到,因此必須在實驗室中新鮮製備。常見的製備包括兩個步驟。首先,滴加氫氧化鈉溶液到硝酸銀溶液中,銀離子先在水中形成銀水錯離子($[Ag(H_2O)_4]^+$),再與 OH一離子反應轉化為氧化銀 Ag_2O (silver oxide),其以棕色固體的形式從溶液中沉澱出來,其反應如式[1]所示:

$$2AgNO_3(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow Ag_2O(s) + 2NaNO_3(aq) + H_2O(l)$$
[1]

接著,加入足量的氨水以溶解棕色氧化銀,此溶液含有混合物中的[Ag(NH3)2]⁺錯離子,

此為多倫試劑的主要成分,其反應如式[2a]或[2b]所示:

$$Ag_2O(s) + 4NH_3(aq) + 2NaNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]NO_3(aq) + 2NaOH(aq)[2a]$$

 $Ag_2O(s) + 4NH_3(aq) + 2NaNO_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH(aq) + 2NaNO_3(aq)[2b]$

三、銀鏡反應

金屬塗料(Metallic coatings)廣泛用於工業中,特別是銀塗料,該技術基於眾所周知的銀鏡反應,亦即鹼性的銀氨錯離子($Ag(NH_3)_2^+$)溶液中的銀離子(當作氧化劑)與醛類等物質(當作還原劑,例如:葡萄糖,以 $HOCH_2(CHOH)_4COOH$ 表示)反應,銀離子被還原成金屬銀,並以鏡面塗層的形式沉澱在玻璃的表面上,而醛類的醛官能基被氧化成羧酸或羧酸鹽,如式[3a]或[3b]所示:

$$HOCH_{2}(CHOH)_{4}HC=O(aq) + 2[Ag(NH_{3})_{2}]OH(aq) \rightarrow$$

$$HOCH_{2}(CHOH)_{4}COOH(aq) + 2Ag(s) + 4NH_{3}(aq) + 2H_{2}O(l)$$
 [3a]
$$HOCH_{2}(CHOH)_{4}HC=O(aq) + 2[Ag(NH_{3})_{2}]OH(aq) + 2NaOH(aq) \rightarrow$$

$$HOCH_{2}(CHOH)_{4}COONa(aq) + 2Ag(s) + 4NH_{3}(aq) + 3H_{2}O(l)$$
 [3b]

本實驗使用另類的多倫試劑係以硝酸銨溶液取代濃氨水,混合硝酸銀、硝酸銨及氫氧化鈉溶液,其化學反應是混合三種溶液產生水溶性的氫氧化二氨銀(Diamminesilver(I) hydroxide, $Ag(NH_3)_2OH$),其反應如式[4]所示。接著,進行銀鏡反應,氫氧化二氨銀與醛類(以 RCHO 表示)或葡萄糖(以 $C_6H_{12}O_6$ 的結構式呈現)進行氧化還原反應,生成金屬銀和羧酸銨或葡萄糖酸根離子,其反應分別如式[5a]和[5b]所示。

$$AgNO_{3}(aq) + 2NH_{4}NO_{3}(aq) + 3NaOH(aq) \rightarrow Ag(NH_{3})_{2}OH(aq) + 3NaNO_{3}(aq) + 2H_{2}O(l)$$
[4]

$$RCHO(aq) + 2Ag(NH_{3})_{2}OH(aq) \rightarrow RCOONH_{4}(aq) + 2Ag(s) + 3NH_{3}(aq) + H_{2}O(l)$$
[5a]

CHO

H—C—OH

HO—C—H

$$H$$
—C—OH

 H —C—OH

■ 學習心得和感想

請撰寫親自 DIY 隨身鏡的學習心得和感想。

(一) 認知領域方面—習得化學原理和概念的心得和感想

(二) 技能領域方面—親身體驗動手做實驗的心得和感想

(三) 情意領域方面—動手做實驗、習得化學原理及獲取實驗成品樂趣和感受

教材設計:方舜雨、楊水平,國立彰化師範大學化學系

蔡家興,國立彰化師範大學化學系

資料來源:《臺灣化學教育》(http://chemed.chemistry.org.tw/),第二十九期。