

第一組陽離子定性分析

- 國立臺灣大學化學系，普通化學實驗，國立臺灣大學出版中心：台北，民國105年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組陳妍秀助教（2007.02）、林哲仁助教（2011.07）、張馨云助教（2016.10）。

一、目的：學習常見陽離子之分離與鑑定技術，以瞭解物質沉澱、溶解與錯離子（complex）生成等平衡關係。

二、學習技能：石蕊試紙及廣用試紙的使用、陽離子系統分析（systematic analysis of cations）、鑑定及離心機之操作。

三、原理：

（一）五組常見金屬陽離子

化學研究工作常需要分析化合物或樣品中含有那些金屬元素或進一步測定金屬的含量。在現代化的分析儀器如原子吸收光譜分析儀（atomic absorption spectrophotometer）等尚未發展成熟之前，利用一些簡單的試劑與基本儀器，應用沉澱、溶解與形成錯離子等化學平衡原理就能進行金屬陽離子的分離與鑑定工作。由於陽離子定性分析的範圍極廣，例如：環境或土壤分析、材料研究等等，因此在本實驗中將學習一些基本的分析原理及分離鑑定技術。陽離子的定性分析一般分為三個階段：首先依據陽離子的溶解特性依序加入適當的試劑使之沉澱分離為五大類組，然後再將各類組中的陽離子沉澱選擇性地溶解分離，最後鑑定個別陽離子存在。陽離子依其鹽類溶解度的不同，分成下列五類組：

第一組陽離子（ Hg_2^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} ；不溶性氯化物）：

常見金屬陽離子中只有此三種離子會與 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 生成不溶性氯化物沉澱，當溶液中加入 6 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 時會生成 Hg_2Cl_2 、 AgCl 與 PbCl_2 的白色沉澱，而其它金屬陽離子仍保留於溶液中。

第二組陽離子（ Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} ；酸性溶液中的不溶性硫化物）：

當溶液中不溶性氯化物分離後，調整溶液 pH 值為 0.5，加入 H_2S 。由於在此酸性狀況下 S^{2-} 濃度很低，只有 K_{sp} 很小的金屬硫化物 HgS 、 PbS 、 CuS 、 Bi_2S_3 、 CdS 、 As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 SnS_2 可沉澱析出； K_{sp} 稍大的金屬陽離子如 Zn^{2+} 、 Ni^{2+}

則仍留在溶液中。

第三組陽離子 (Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} ；鹼性溶液中的不溶性硫化物或氫氧化物)：

當酸性溶液中不溶性硫化物移除後，將溶液調整到微鹼性並加入 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ 。在此鹼性狀況下 S^{2-} 濃度提高， K_{sp} 較大的金屬陽離子可生成硫化物沉澱析出，如 ZnS 、 NiS 、 CoS 、 MnS ；又由於溶液呈鹼性，實際上 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等離子是形成氫氧化物沉澱而被分離。

第四組陽離子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} ；碳酸鹽沉澱)：

這些金屬陽離子同屬週期表上 IIA 族元素，故化學性質極為相近；其氯化物與硫化物為可溶鹽，可與第一、二及三組陽離子分開。但在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 混合液中可生成碳酸鹽沉澱。

第五組陽離子 (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+)：

本組離子在第一～四組沉澱分離過程中均不產生沉澱，而得以保留在最後的溶液中。

本實驗將練習第一組陽離子之系統分析與鑑定。

(二) 第一組金屬陽離子之分離

第一組金屬陽離子包括 Hg_2^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} ，會與 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 生成不溶性之 Hg_2Cl_2 、 AgCl 與 PbCl_2 白色氯化物沉澱。其中 $\text{PbCl}_{2(\text{s})}$ 因於熱水中溶解度增大，而可用熱水萃取將之與 $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ 和 $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ 沈澱分離。剩餘之 $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ 與 $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ 混合沈澱，於加入濃氨水時， $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ 會與氨水生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 錯離子而溶解於氨水中，如式 1；而 $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}$ 則與氨水發生自身氧化還原反應生成 $\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(\text{s})}$ 及 $\text{Hg}_{(\text{l})}$ 之黑色混合沉澱物，如式 2，達到分離 Ag^+ 及 Hg_2^{2+} 二種金屬陽離子之目的。



四、儀器與材料：電磁加熱攪拌器、離心機、離心管 (5 支)、玻棒、燒杯、試管 (10 支)、滴管、藍色石蕊試紙、試管架、試管夾、試管震盪器。

五、藥品：

(一) 陽離子標準溶液

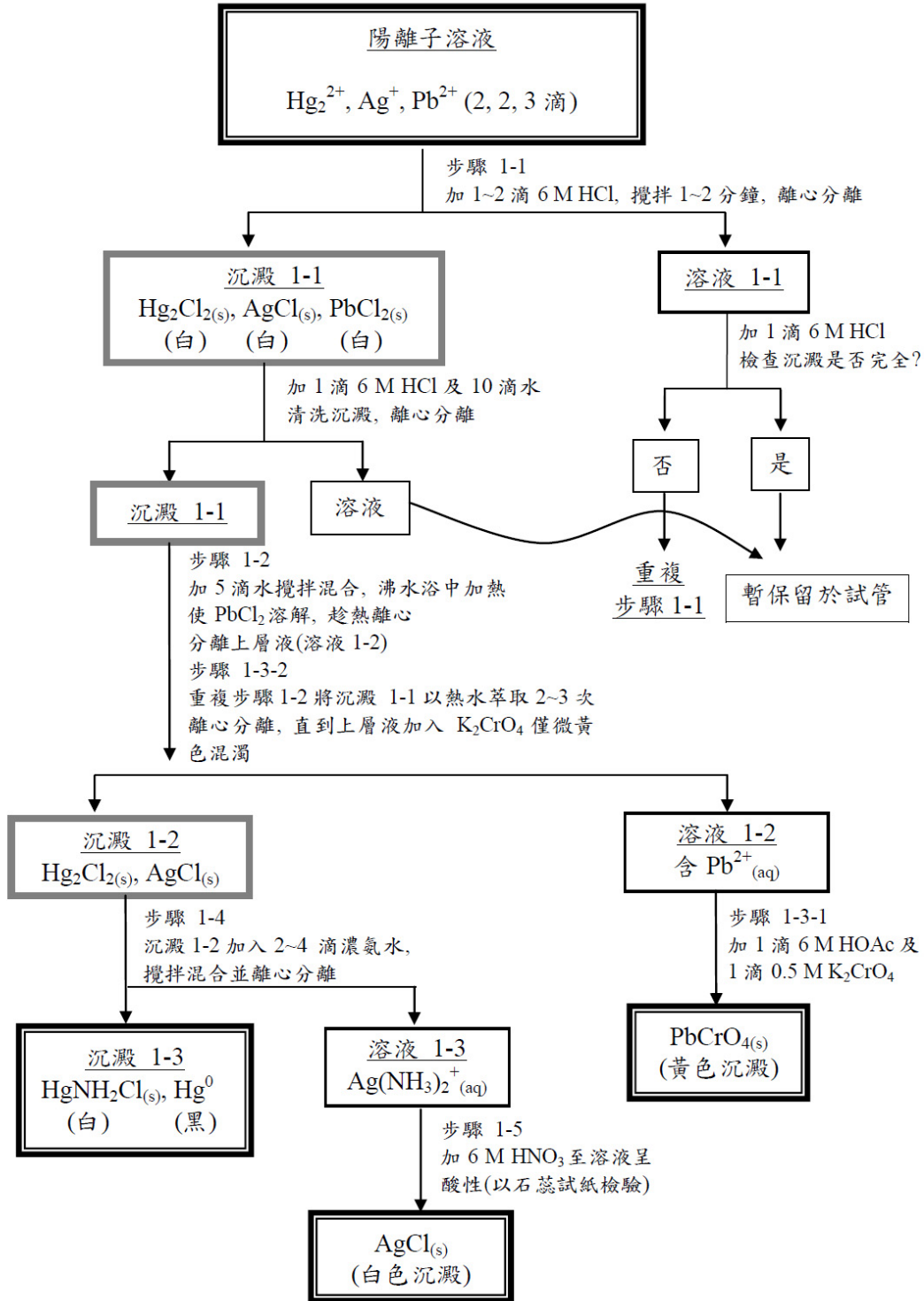
Ag^+ ：硝酸銀 (silver nitrate, AgNO_3)、 Hg_2^{2+} ：硝酸亞汞 (mercury(I) nitrate, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 Pb^{2+} ：硝酸鉛 (lead(II) nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)

(二) 試劑

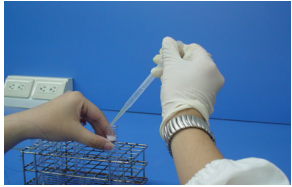





6 M 鹽酸 (hydrochloric acid, HCl)、0.5 M 鉻酸鉀 (potassium chromate,


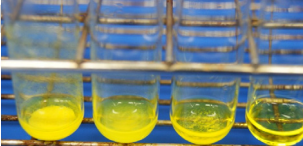
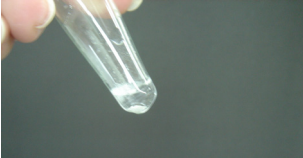
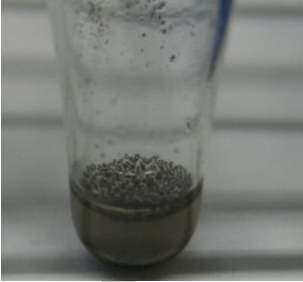

K_2CrO_4)、6 M 醋酸 (acetic acid, CH_3COOH)、6 M 硝酸 (nitric acid, HNO_3)、濃氨水 (ammonia water, 15 M $NH_3(aq)$)。

六、實驗流程：



七、實驗步驟：

步驟		示範
1-1	<p>配製已知混合陽離子：</p> <p>1. 取 2 滴 Hg_2^{2+}、2 滴 Ag^+ 及 3 滴 Pb^{2+} 的標準溶液，滴加於同一支離心管內。</p>	
	<p>加入 1 滴 6 M HCl 於離心管中，以玻棒攪拌 1~2 分鐘，靜置待沉澱沉降後，再加 1 滴 6 M HCl 觀察是否有白色沉澱產生。若有，則續滴至不再有新沉澱產生。</p> <p>2. 註 1：PbCl_2 沉澱速度較慢，可用試管振盪器或手指彈震離心管使溶液混合沉澱完全。</p> <p>註 2：滴加鹽酸須避免過量太多，以致氯化物溶解，一般加 2~3 滴即夠。</p>	 
	<p>3. 離心分離沉澱（沉澱 1-1）及溶液後，將上層澄清液傾析至另一離心管（溶液 1-1）並滴加 1 滴 6 M HCl 測試是否沉澱完全。</p> <p>註：離心機使用及傾析，參考實驗技能與示範影片。</p>	
	<p>4. 取 1 滴 6 M HCl 加 10 滴蒸餾水稀釋後，用此液清洗沉澱 1-1 再離心，上層澄清液傾析併入溶液 1-1。</p>	
1-2	<p>1. 加 5 滴蒸餾水於沉澱 1-1，攪拌混合均勻後，在沸水浴中加熱數分鐘。迅速離心後將上層澄清液移至另一支試管（溶液 1-2）。</p> <p>註：時間若過長致溶液冷卻，$\text{PbCl}_{2(s)}$ 又會沉澱析出。</p>	

1-3	1.	<p>在溶液 1-2 中加入 1 滴 6 M CH_3COOH 及 1 滴 0.5 M K_2CrO_4，如有黃色沉澱產生，表示有 Pb^{2+} 存在。</p> <p>註：加 CH_3COOH 是為避免其他鉻酸鹽，如 CuCrO_4 或 $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$ 一起沉澱。</p> <p>$K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 2.8 \times 10^{-13}$</p> <p>$K_{\text{sp}}(\text{CuCrO}_4) = 3.6 \times 10^{-6}$</p>	
	2.	<p>將沉澱 1-1 用熱水再次萃取，重複數次直至萃取之上清液加入 K_2CrO_4 僅微微混濁（一般約 2~3 次）。</p> <p>註：若 Pb^{2+} 未完全移除，後影響下一檢測步驟。</p>	
1-4	1.	<p>沉澱 1-1 用熱水萃取數次後，餘留之白色沉澱即為不含 Pb^{2+} 之沉澱 1-2。</p>	
	2.	<p>在沉澱 1-2 中加入 2~4 滴濃氨水 (15 M)，並用玻棒將沉澱攪散。離心後將上層澄清液移至另一支試管 (溶液 1-3)，並觀察餘留沉澱 (沉澱 1-3) 的顏色。若有黑色沉澱產生 ($\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(s)}$ 與 $\text{Hg}^0_{(l)}$ 之混合沉澱) 即表示有 Hg_2^{2+} 存在。</p> <p>註：若 Pb^{2+} 未完全移除，加入氨水後會生成白色 $\text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$ 沉澱，影響檢測結果。</p>	 <p>$\text{HgNH}_2\text{Cl}_{(s)} + \text{Hg}^0_{(l)}$</p>
1-5	1.	<p>逐滴加入 6 M HNO_3 於溶液 1-3 並攪拌混合均勻，至溶液呈酸性，觀察其變化。若有白色沉澱生成，表示有 Ag^+ 存在。</p> <p>註：用玻棒沾此溶液點在藍色石蕊試紙上，以測試其酸鹼性。</p>	 <p>藍色石蕊試紙呈紅色</p>

1-6	1.	實驗結束，保留所有分離鑑定沉澱結果與實驗紀錄一起給助教查核。	
	2.	所有廢液均含重金屬，需倒入指定之重金屬廢液回收桶。 清洗所用玻璃器材並刷除離心管上所貼標籤。	

七、參考資料：

1. King, E. J. *Qualitative Analysis and Electrolytic Solutions*; Harcourt, Brace: New York, 1976.
2. 張茗旭，*分析化學基礎*；藝軒：台北市，1989，第 213 頁。
3. 鄭華生，*無機半微量分析原理和實驗*，第七版；狀元：台北市，1985，第 115 頁。
4. 曾國輝，*化學*，第二版；藝軒：台北市，1989，第 1097 頁。