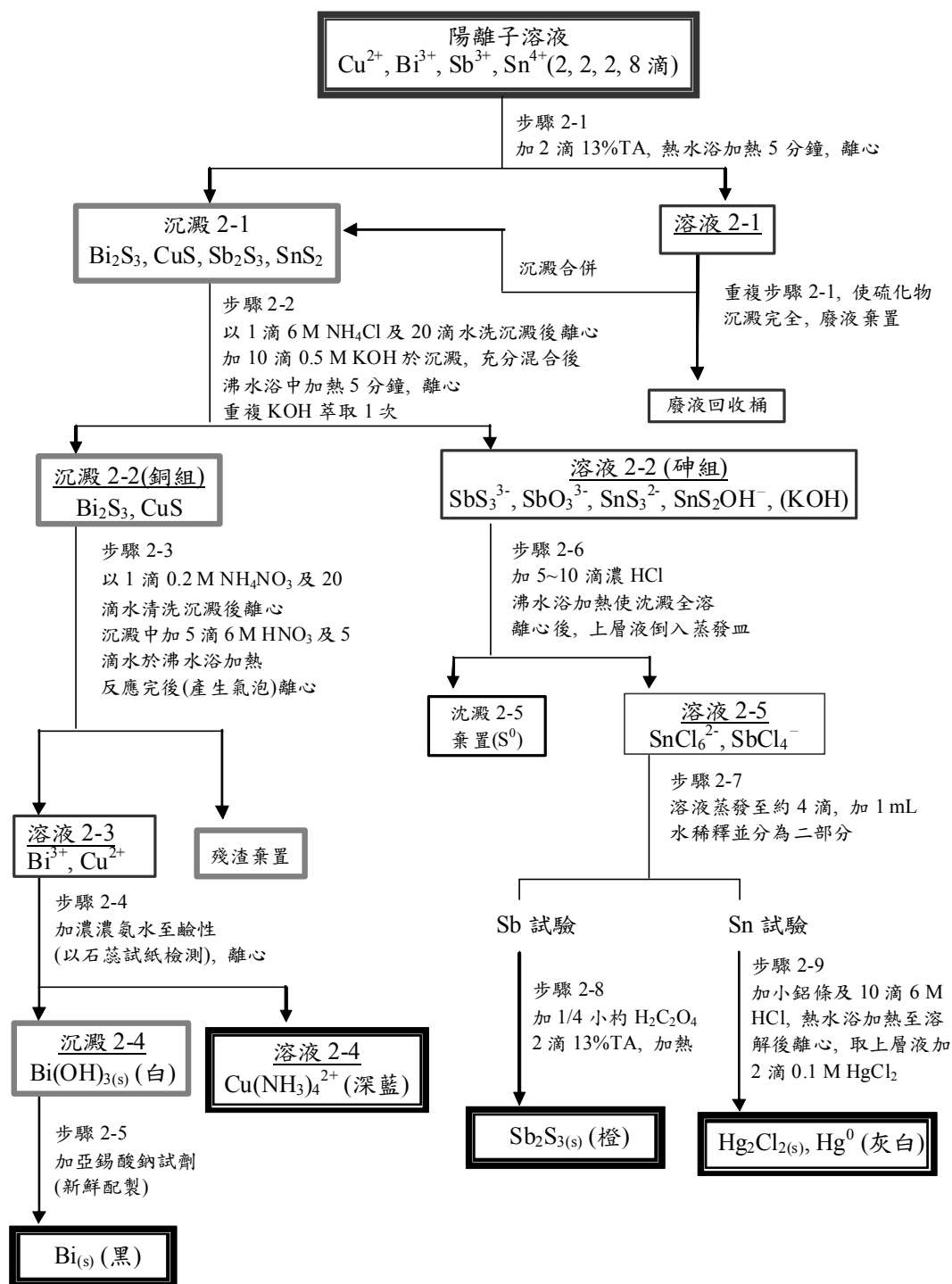


## 第二組陽離子定性分析



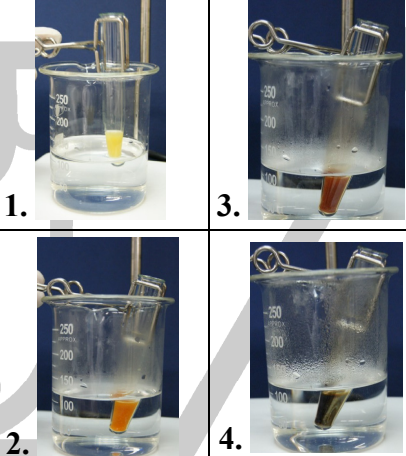
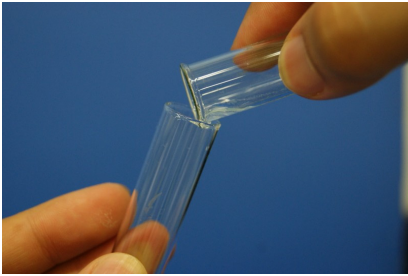
- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗，第十二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十七年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組葉芝嵐助教（2007.04.17）、林哲仁助教（2011.07.28）。

- 一、目的：學習第二組陽離子的分離及鑑定技術，以了解物質沈澱、溶解與錯離子生成等平衡關係。
- 二、學習技能：第二組陽離子系統分離、鑑定、離心機操作、及石蕊試紙與廣用試紙的使用。
- 三、原理：第二組陽離子在 0.1 至 0.3 M 鹽酸溶液中與  $\text{H}_2\text{S}$  形成不溶性的硫化物，包括： $\text{HgS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 。前五種離子（ $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ ）稱銅組（copper subgroup），其硫化物不具酸性性質不溶於  $\text{KOH}$  溶液中。後三種離子（ $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ ）稱砷組（arsenic subgroup），硫化物具酸性性質可溶於  $\text{KOH}$  中而與銅組離子分離。由於本組金屬陽離子種類繁多且多為毒性大之重金屬，故本實驗僅進行  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  四種混合陽離子之檢測。
- 四、儀器與材料：離心機、離心管（4 支）、蒸發皿、滴管、玻棒、燒杯、試管、石蕊試紙、廣用試紙。
- 五、藥品：
- （一）陽離子標準溶液（10 mg 陽離子/mL）
- $\text{Bi}^{3+}$ ：硝酸鉍（bismuth(III) nitrate,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）
- $\text{Cu}^{2+}$ ：硝酸銅（copper(II) nitrate,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）
- $\text{Sb}^{3+}$ ：氯化銻（antimony(III) chloride,  $\text{SbCl}_3$ ）
- $\text{Sn}^{4+}$ ：氯化錫（tin(IV) chloride,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）
- （二）試劑
- 小鋁條（aluminum, Al）、草酸（oxalic acid,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ）、濃氨水（ammonia water, 15 M  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ）、6 M 氨水（ammonia water,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ ）、濃鹽酸（hydrochloric acid, 12 M  $\text{HCl}$ ）、6 M 鹽酸（hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ）、2 M 鹽酸（hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ ）、6 M 氯化銨（ammonium chloride,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）、0.2 M 硝酸銨（ammonium nitrate,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ）、0.1 M 氯化汞（mercury(II) chloride,  $\text{HgCl}_2$ ）、6 M 硝酸（nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ）、0.5 M 氫氧化鉀（potassium hydroxide,  $\text{KOH}$ ）、0.2 M 氯化亞錫（tin(II) chloride,  $\text{SnCl}_2$ ）、13 % 硫乙醯胺（thioacetamide,  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ）

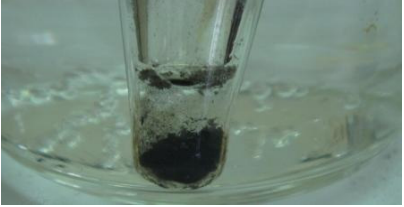

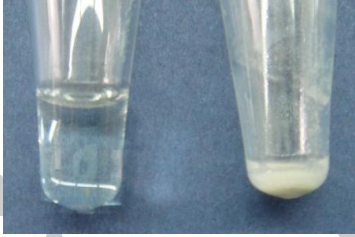


## 第二組陽離子分離之流程圖：






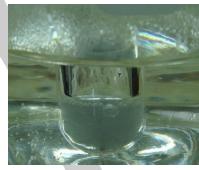




## 六、實驗步驟：

	步驟	圖片示範
1	<p>製備已知混合陽離子溶液：  <math>\text{Bi}^{3+}</math>、<math>\text{Cu}^{2+}</math>、<math>\text{Sb}^{3+}</math>陽離子標準溶液各取 2 滴，<math>\text{Sn}^{4+}</math>陽離子標準溶液取 8 滴，滴加於同一支離心管中。</p>	
2	<p>調整溶液 pH 至 0.5：用 6 M <math>\text{NH}_3</math> 將待檢測液中和到中性（以 pH 試紙檢測），加 2 M <math>\text{HCl}</math>，所加鹽酸的體積約是近中性溶液體積的 1/6，所得溶液之 <math>[\text{H}^+]</math> 為 0.3 M (pH 0.5)。</p> <p>註 1：本實驗僅含第二組陽離子，調整 pH 0.5 步驟可以省略不做。</p> <p>註 2：試紙的使用參考示範影片。</p>	
2-1	<p>加 2 滴 13% 硫乙醯胺溶液（簡記為 TA），在熱水浴中加熱 3 分鐘。</p> <p>註：熱水浴溫度不宜太高，加熱時間 1-3 分鐘看到有黑棕色沈澱產生即可停止加熱。</p>	
4	<p>離心，將溶液部分傾析於另一支離心管中（溶液 2-1）。再加 2 滴 TA 於溶液部分，並在熱水浴中加熱 3 分鐘後離心。</p> <p>註：分離沈澱與溶液，可用傾析法。離心機及傾析法操作參考示範影片。</p>	

	5	<p>離心所得澄清液以二倍體積水稀釋，再加 2 滴 TA 加熱，如果仍有沉澱生成，則再重覆如此做，以使陽離子沉澱完全。</p>	
2-2	1	<p>用 1 滴 6 M <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> 與 20 滴熱水混合液清洗沉澱二次，將所有溶液合併一起後離心，使沉澱集中收集，洗滌液丟棄。</p> <p>註：用電解質溶液清洗沉澱可防止硫化物的膠化。</p>	
	2	<p>加 10 滴 0.5 M <math>\text{KOH}</math> 於沉澱 2-1 中，與沉澱充分混合後於沸水浴中加熱數分鐘。</p> <p>註：每次滴加試劑都應充分混合，可使用試管震盪器幫助混合。</p>	
	3	<p>(1) 離心，將溶液移至另一支空的離心管中（溶液 2-2），留至步驟 2-6 再行檢驗。餘留之沉澱是為沉澱 2-2。</p> <p>(2) 重覆以 <math>\text{KOH}</math> 萃取一次，將溶液併入溶液 2-2 中。</p>	 <p>沈澱 2-2 含 Cu, Bi</p> <p>溶液 2-2 含 Sn, Sb</p>
2-3	1	<p>用一滴 0.2 M <math>\text{NH}_4\text{NO}_3</math> 與 20 滴熱水混合液洗沉澱 2-2 兩次。</p> <p>註：用電解質溶液清洗沉澱可防止硫化物的膠化。</p>	

	<p>離心後溶液丟棄。</p> <p>2 加 5 滴水與 5 滴 6 M HNO<sub>3</sub> 於沉澱中，並於沸水浴中加熱，直到反應開始。</p>	 <p>反應前(含 CuS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)</p>  <p>反應後(Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, S)</p>
	<p>3 離心之，並將上層澄清液（溶液 2-3）倒入一支乾淨離心管中。</p>	 <p>上層液 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 沈澱(S)</p>
<p>2-4</p>	<p>1 在溶液 2-3 中加濃氨水（15 M）直到溶液呈鹼性。</p> <p>2 離心之（即使此時以肉眼觀察似乎沒有沉澱），餘留之少量沉澱是為沉澱 2-4，澄清溶液是為溶液 2-4。</p> <p>3 溶液 2-4 若呈現 Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 的深藍色，表示有 Cu<sup>2+</sup> 存在。</p>	  <p>沉澱 2-4 溶液 2-4</p> <p>Bi(OH)<sub>3</sub>(s) Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>(aq)</p>

2-5	1	<p>配製亞錫酸鈉試劑 (sodium stannite) 取 2 滴 <math>\text{SnCl}_2</math> 置於試管中</p> <p>滴加 6 M NaOH 直到出現 <math>\text{Sn}(\text{OH})_2</math> 沉澱，而後沉澱又消失為止，此新鮮配製之溶液需立即使用。</p> <p><math>\text{SnCl}_{2(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_{2(\text{s})}</math> + 過量 <math>\text{NaOH} \rightarrow \text{Sn}(\text{OH})_3^-</math></p>	
	2	加幾滴剛配製好的亞錫酸鈉試劑於沉澱 2-4 中。	
	3	若立刻產生黑色金屬 Bi，表示有 $\text{Bi}^{3+}$ 存在。	
2-6	1	<p>溶液 2-2 中逐滴加入 5~10 滴濃鹽酸 (12 M)，可觀察到溶液因酸化而有硫化物沈澱產生，於熱水浴中加熱後，<math>\text{Sb}_2\text{S}_3</math> 及 <math>\text{SnS}_2</math> 沉澱因生成錯離子而完全溶解。</p>	
	2	離心後將上層液倒入蒸發皿中是為溶液 2-5，而餘留沉澱可暫保留於管中。	
2-7	1	將溶液 2-5 慢慢蒸發至原體積之一半或不少於 4 滴。	
	2	以 1 mL 水稀釋溶液並分成二支試管，分別進行 Sn 試驗與 Sb 試驗。	

2-8 Sb 試驗	1	在溶液中加入 1/4~1/2 小藥杓的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ 和幾滴 TA。	
	2	熱水浴後，若有橙色 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 沉澱產生，表示有 $\text{Sb}^{3+}$ 存在。 $\text{SbCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + 4\text{Cl}^- + 6\text{H}^+$ $2\text{SbCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 (\text{橙}) + 6\text{H}^+ + 8\text{Cl}^-$	
2-9 Sn 試驗	1	在溶液中加入 5 mm 長的小鋁條和 10 滴 6 M HCl，在水浴中加熱使鋁條溶解。	  加小鋁條      水浴加熱
	2	離心，若有黑色沉澱產生，表示可能有 $\text{Sb}^{3+}$ 存在。	
	3	移去沉澱物，溶液以同體積水稀釋。	
	4	立即加 1~2 滴 $\text{HgCl}_2$ 試劑，若有白色至灰色沉澱 ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Hg}$ ) 產生，表示有 Sn 離子存在。 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Sn}^{4+} + 2\text{Cl}^-$ $\text{Sn}^{2+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Hg} + \text{Sn}^{4+} + 2\text{Cl}^-$	  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 白色沈澱
2-11	1	所有廢液均含重金屬，需倒入指定回收桶。	