

第一組陽離子定性分析

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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）、余瑞琳講師（2024.09）。

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 ion）生成等平衡關係。

二、實驗技能：學習使用石蕊試紙、試管振盪器（vortex mixer）、加熱攪拌器及離心機（centrifuge）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系統分離與鑑定工作。由於陽離子定性分析應用的範圍極廣，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離鑑定技術及分析原理。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，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的存在。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 HCl 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 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 。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 pH 8 呈微鹼性並加入 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 。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+} ；不溶性碳酸鹽沉澱)：

此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^+ ；可溶性陽離子)：

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。

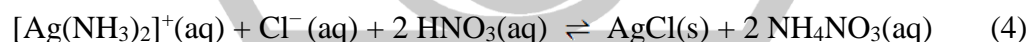
本實驗將練習第一組陽離子之系統分析與鑑定。

(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 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 沉澱分離。溶解於熱水中的 Pb^{2+} 離子與續滴加入的 $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$ 產生黃色之 PbCrO_4 沉澱，表示有 Pb^{2+} 存在，如式 1。



餘留之 $\text{AgCl}(\text{s})$ 與 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 混合沉澱，於加入濃氨水時， $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 與氨水產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，表示有 Hg_2^{2+} 存在。 $\text{AgCl}(\text{s})$ 則是與氨水反應生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 錯離子溶解於氨水中，如式 3。於含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 錯離子之溶液中滴加足量的硝酸將溶液酸化後，白色 AgCl 沉澱復產生，表示有 Ag^+ 存在，如式 4。



四、儀器與材料：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

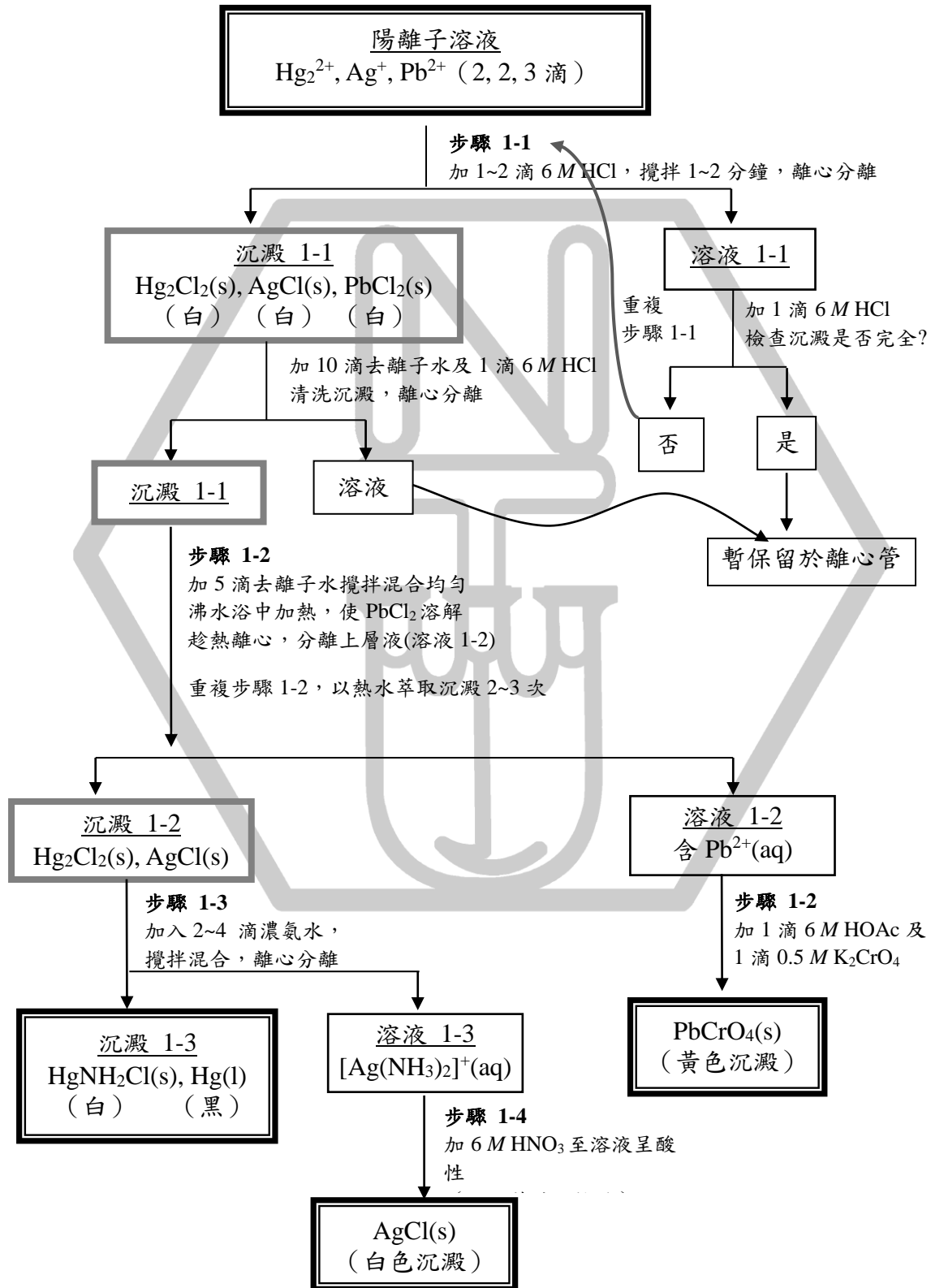
Ag^+ ：硝酸銀（silver nitrate, AgNO_3 ）、 Hg_2^{2+} ：硝酸亞汞（mercury(I) nitrate, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、 Pb^{2+} ：硝酸鉛（lead(II) nitrate, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ）

(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 $NH_3(aq)$)。


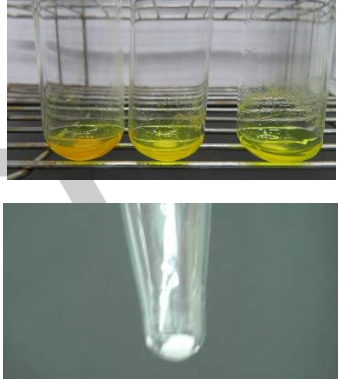
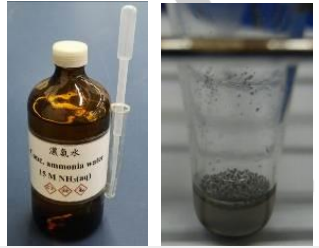

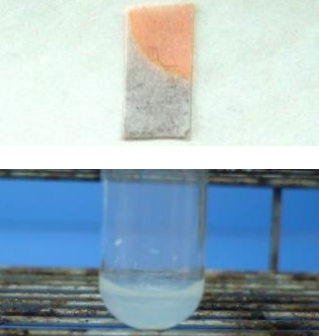
六、實驗流程：第一組陽離子之分離流程



七、實驗步驟：

- ★本實驗用到多種濃酸、鹼，務必戴上 NBR 手套進行操作。
- ★本實驗產生有毒酸煙，所有加熱操作（含熱水浴）均需在排煙櫃進行。
- ★實驗過程中擬棄置的沉澱或溶液，均應暫時保留在試管或離心管中，待實驗結束確定無誤後，再集中收集倒入重金屬廢液回收桶。

	步驟	圖例
1-1	<p>(1) 配製已知混合陽離子： 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>(2) 產生氯化物沉澱： 加入 1 滴 6 M HCl 於離心管中，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>註 1：PbCl_2 沉澱速度較慢，用試管振盪器或手指彈震離心管混合溶液使沉澱完全。</p> <p>註 2：鹽酸一般加 2~3 滴即夠，不可滴加太多，以免氯化物溶解。</p>	 
	<p>(3) 離心分離： 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）並加 1 滴 6 M HCl 測試是否沉澱完全。若仍有新沉澱產生則重複離心分離至沉澱完全。</p>	
	<p>(4) 清洗氯化物沉澱： 加 10 滴去離子水及 1 滴 6 M HCl 於離心分離後之氯化物沉澱 1-1 中，以清洗沉澱。離心後，將上層清洗液傾析併入溶液 1-1；保留離心管內沉澱 1-1 進行後續檢測。</p>	
1-2	<p>(1) 熱水萃取 PbCl_2： 於沉澱 1-1 中加 5 滴去離子水，攪拌混合均勻後，置於沸水浴中加熱數分鐘。盡速離心後將上層澄清液傾析至一支試管（溶液 1-2）。</p> <p>註：若未趁熱盡速離心，可能導致溶液冷卻，$\text{PbCl}_2(\text{s})$ 又會沉澱析出。</p>	

	<p>(2) 檢測 Pb^{2+} :</p> <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 $PbCrO_4$ 沉澱產生 ($K_{sp} = 2.8 \times 10^{-13}$), 表示有 Pb^{2+} 存在。</p> <p>註: 加 CH_3COOH 是為避免其他鉻酸鹽, 如 $CuCrO_4$ ($K_{sp} = 3.6 \times 10^{-6}$) 亦產生沉澱。</p>	
	<p>(3) 重複萃取:</p> <p>將氯化物沉澱用熱水再次萃取, 重複約 2~3 次, 直至萃取之上清液加入 K_2CrO_4 僅微微混濁。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> <p>註: 若 Pb^{2+} 未完全移除, 會影響下一檢測步驟。</p>	
1-3	<p>(1) 分離 Hg_2Cl_2 與 $AgCl$:</p> <p>加入 2~4 滴濃氨水於沉澱 1-2 中, 並將沉澱與氨水混合均勻。</p>	
	<p>(2) 檢測 Hg_2^{2+} :</p> <p>離心後將上層澄清液傾析至另一支試管 (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 ($HgNH_2Cl(s)$ 與 $Hg(l)$ 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, 加入濃氨水後會生成 $Pb(OH)_2(s)$ 白色沉澱, 影響檢測結果。</p>	
1-4	<p>(1) 檢測 Ag^+ :</p> <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>	

1-5	<p>保留分離鑑定結果與實驗紀錄交給教師查核。</p>	
	<p>所有廢液均含重金屬，需倒入指定之重金屬廢液回收桶。刷洗所用玻璃器材並去除試管、離心管上所貼標籤。</p>	

