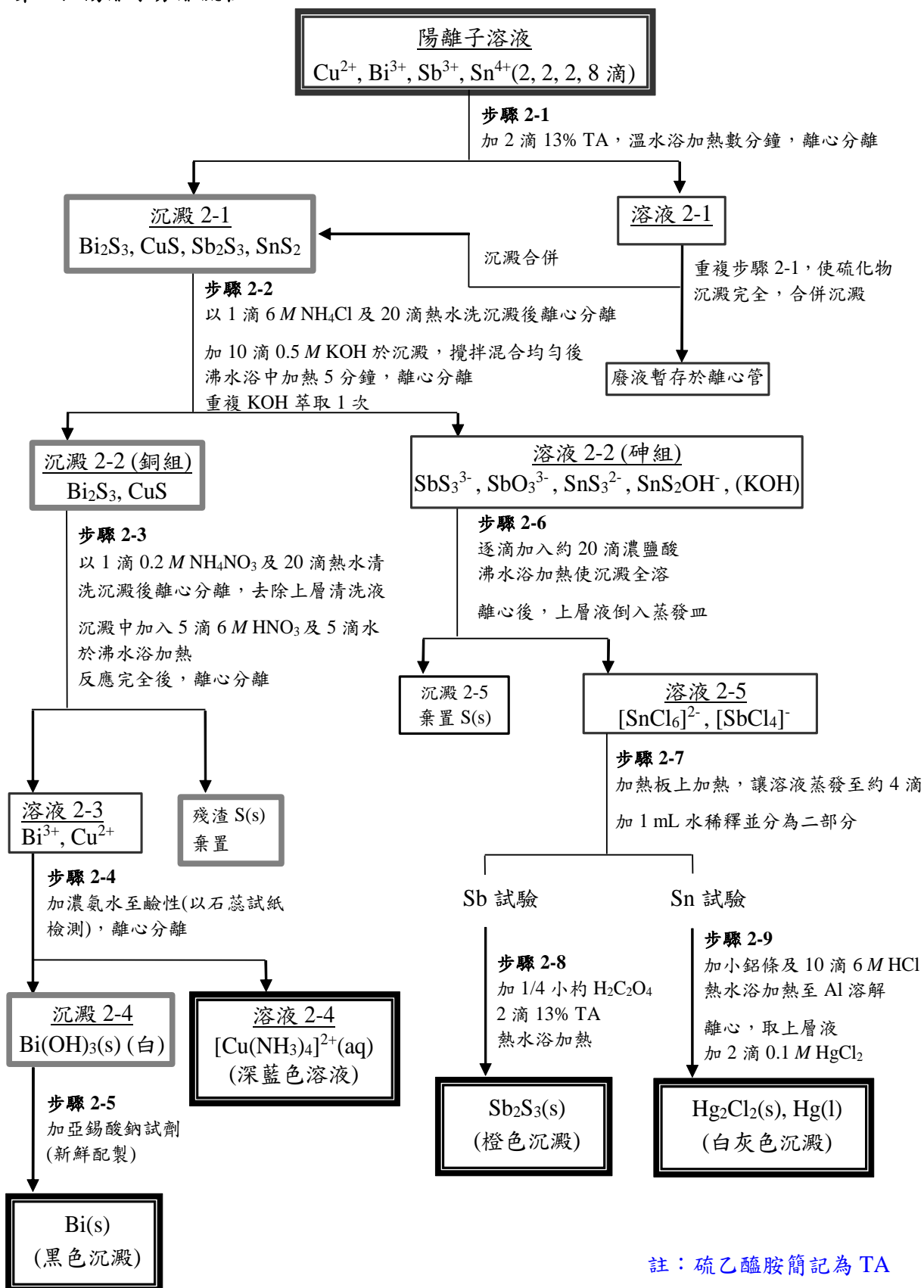


第二組陽離子定性分析

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 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葉芝嵐助教（2007.04.17）、林哲仁助教（2011.07.28）、余瑞琳講師（2024.09）。

- 一、目的：學習第二組陽離子的分離及鑑定技術，以了解物質沉澱、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 H_2S 形成不溶性的硫化物，包括： HgS 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 CuS 、 CdS 、 As_2S_3 、 SnS_2 、 Sb_2S_3 。前五種離子（ Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} ）稱銅組（copper subgroup），其硫化物不具酸性性質，故不溶於 KOH 溶液中僅溶於硝酸中。後三種離子（ As^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} ）稱砷組（arsenic subgroup），硫化物為兩性，既可溶於硝酸，也因具酸性性質可溶於 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 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 、 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）
 - Bi^{3+} ：硝酸鉍（bismuth(III) nitrate pentahydrate, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）
 - Cu^{2+} ：硝酸銅（copper(II) nitrate trihydrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）
 - Sb^{3+} ：氯化銻（antimony(III) chloride, SbCl_3 ）
 - Sn^{4+} ：氯化錫（tin(IV) chloride pentahydrate, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）
 - （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 HCl ）、6 M 鹽酸（hydrochloric acid, HCl ）、2 M 鹽酸（hydrochloric acid, HCl ）、6 M 氯化銨（ammonium chloride, NH_4Cl ）、0.2 M 硝酸銨（ammonium nitrate, NH_4NO_3 ）、0.1 M 氯化汞（mercury(II) chloride, HgCl_2 ）、6 M 硝酸（nitric acid, HNO_3 ）、0.5 M 氫氧化鉀（potassium hydroxide, KOH ）、0.2 M 氯化亞錫（tin(II) chloride, SnCl_2 ）、13 % 硫乙醯胺（thioacetamide, CH_3CSNH_2 ）




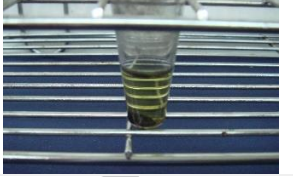
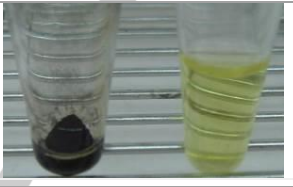


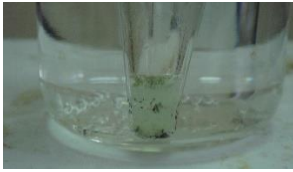
第二組陽離子分離流程：










六、實驗步驟：

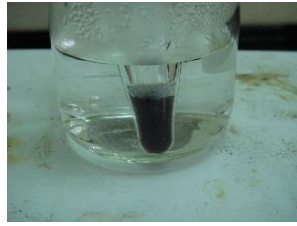
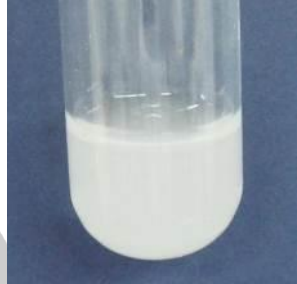
- ★本實驗用到多種濃酸、鹼，務必戴上 NBR 手套進行操作。
- ★本實驗產生有毒酸煙，所有加熱操作（含熱水浴）均需在排煙櫃進行。
- ★實驗過程中擬棄置的沉澱或溶液，均應暫時保留在試管或離心管中，待實驗結束確定無誤後，再集中收集倒入重金屬廢液回收桶。

步驟	圖例
<p>(1) 製備已知混合陽離子溶液： 各取 2 滴 Bi^{3+}、Cu^{2+}、Sb^{3+} 及 8 滴 Sn^{4+} 陽離子標準溶液，滴加於同一支離心管中。</p>	
<p>(2) 測試 pH： 以玻棒沾取待測混合試樣，點在廣用試紙上，檢測溶液之 pH 值。</p> <p>註：溶液的 pH 值需維持在 0.5 左右，以控制溶液中的 S^{2-} 濃度，使第二組陽離子可以沉澱完全，但 K_{sp} 較大的第三組陽離子不足以產生硫化物沉澱。由於待測溶液中只含有第二組陽離子且溶液為酸性，故可省略調整溶液 pH 值之步驟。</p> $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{HS}^-(\text{aq})$ $\text{HS}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$	
<p>2-1</p> <p>(3) 產生硫化物沉澱： 加 2 滴 13% 硫乙醯胺 (TA) 於陽離子溶液中並混合均勻；在溫水浴中略微加熱至有棕黑色沉澱產生，加熱溫度不宜過高、時間不宜過久，以免硫化物沉澱分解消失。</p> <p>註：TA 在水溶液中加熱水解產生 H_2S。</p> $\text{CH}_3-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	
<p>(4) 離心分離： 離心，將上層溶液傾析至另一支離心管中（溶液 2-1）。再加 2 滴 TA 於溶液 2-1，並在溫水浴中加熱至有棕黑色沉澱產生。</p>	

	<p>(5) 重複沉澱操作： 離心，分離所得之上層液傾析於另一支離心管，再加 2 滴 TA 加熱，若沒有明顯沉澱生成，則表示陽離子沉澱完全。</p> <p>註：通常需重複此硫化物沉澱操作 2~3 次。</p>	
	<p>(1) 清洗沉澱： 加 1 滴 6 M NH₄Cl 與 20 滴熱水於第一支離心管的沉澱中，攪拌混合均勻以清洗硫化物沉澱；將此混合溶液再倒入第二支離心管以清洗並合併沉澱。完成合併及離心分離後，傾析上層洗液至一支試管中。保留離心管中沉澱 2-1 進行後續分離鑑定。</p> <p>註：以 NH₄Cl 電解質溶液清洗沉澱可防止硫化物形成膠體溶液。</p>	
2-2	<p>(2) 分離銅組與砷組： 加 10 滴 0.5 M KOH 於沉澱 2-1 中，攪拌混合均勻後，於沸水浴中加熱 5 分鐘。</p>	
	<p>(3) 離心分離： 離心，將上層溶液移至另一支空的離心管中（溶液 2-2），保留至步驟 2-6 進行 Sn⁴⁺ 及 Sb³⁺ 檢驗。</p>	
	<p>(4) 重複萃取操作： 餘留在離心管之沉澱以 KOH 溶液再萃取一次。離心後將上層溶液併入溶液 2-2 中。 留在離心管中的為沉澱 2-2 (CuS、Bi₂S₃)。</p>	
2-3	<p>(1) 清洗沉澱： 加 1 滴 0.2 M NH₄NO₃ 與 20 滴熱水清洗沉澱 2-2。離心分離後之上層清洗液暫置於試管中保存。</p> <p>(2) 溶解 CuS、Bi₂S₃ 沉澱： 加 5 滴水與 5 滴 6 M HNO₃ 至餘留在離心管中之沉澱 2-2。攪拌混合均勻後於沸水浴中加熱，直到反應開始產生氣泡、黑棕色沉澱分解消失，反應完全。</p> <p>註：剛開始加熱時，沒有明顯變化；而後硝酸與硫化物沉澱開始反應產生 NO、NO₂ 氣泡及少量乳白色混濁狀之元素態硫。</p> $3\text{CuS(s)} + 2\text{HNO}_3\text{(aq)} + 8\text{H}^+\text{(aq)} \rightarrow 2\text{NO(g)} + 3\text{S(s)} + 3\text{Cu}^{2+}\text{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O(l)}$	  

	<p>(3) 離心分離</p> <p>離心，傾析上層澄清液至一支乾淨離心管中（溶液 2-3），進行 Cu^{2+}、Bi^{3+} 離子檢測。餘留之殘渣為元素態硫，暫時保留於離心管中。</p>	 <p>Cu^{2+}、Bi^{3+} S</p>
2-4	<p>(1) 分離 Cu^{2+} 及 Bi^{3+}：</p> <p>在溶液 2-3 中逐滴加入濃氨水並混合均勻，直到溶液呈鹼性。</p> <p>註：以玻棒沾取試樣，點在紅色石蕊試紙，測試溶液鹼性。</p>	 
	<p>(2) 檢測 Cu^{2+}：</p> <p>離心，傾析分離上層液至一支試管（溶液 2-4）。餘留之白色沉澱為沉澱 2-4。溶液 2-4 若呈現深藍色 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$，表示有 Cu^{2+} 存在。</p> <p>註：白色凝膠狀 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 懸浮於溶液中較不易觀察。</p>	 <p>沉澱 2-4 溶液 2-4 $\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$</p>
2-5	<p>(1) 配製亞錫酸鈉試劑（sodium stannite）：</p> <p>取 3 滴 0.2 M SnCl_2 於試管中，逐滴加入 6 M NaOH 並混合均勻，溶液出現 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 白色沉澱且沉澱開始增加；再持續滴加 NaOH 溶液至白色沉澱開始減少且恰完全消失，此即亞錫酸鈉試劑（$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$）。亞錫酸鈉試劑需新鮮配製並立即使用。</p> $\text{SnCl}_2(\text{aq}) \xrightarrow{\text{NaOH}(\text{aq})} \text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s})$ $\text{Sn}(\text{OH})_2(\text{s}) \xrightarrow{\text{NaOH}(\text{aq})} [\text{Sn}(\text{OH})_3]^{-}(\text{aq})$	 <p>$\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow$</p>  <p>$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^{-}$</p>
	<p>(2) 檢測 Bi^{3+}：</p> <p>將剛配製好的亞錫酸鈉試劑加入沉澱 2-4 中。若立刻產生黑色金屬 Bi，表示有 Bi^{3+} 存在。</p> $2\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3[\text{Sn}(\text{OH})_3]^{-}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Bi}(\text{s}) + 3[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}(\text{aq})$	
2-6	<p>(1) 產生 $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 及 $[\text{SbCl}_4]^{-}$：</p> <p>於溶液 2-2 中逐滴加入濃鹽酸，可觀察到溶液因酸化而有 Sb_2S_3 及 SnS_2 沉澱產生；繼續加入過量的鹽酸（約 20 滴），沉澱因生成錯離子（$[\text{SnCl}_6]^{2-}$ 及 $[\text{SbCl}_4]^{-}$）而逐漸溶解，最後於熱水浴中加熱使硫化物沉澱完全溶解。</p>	 

	<p>(2) 離心分離 離心後，將上層溶液（溶液 2-5）倒入蒸發皿中，而餘留沉澱暫保留於管中。</p> <p>註：蒸發皿及坩堝夾應先清洗乾淨。</p>	
2-7	<p>(1) 加熱蒸發 於排煙櫃中以加熱板慢慢加熱溶液 2-5，蒸發至約剩 4 滴。</p> <p>註：加熱溫度不宜太高，以免有些 SnCl₄ 會隨之蒸發而影響後續檢測結果。</p> <p>(2) 加水稀釋 將蒸發皿移至排煙櫃檯面上，加入 1 mL 水稀釋溶液，再移出排煙櫃。將此稀釋溶液分裝入一支試管及一支離心管，分別進行 Sb 與 Sn 試驗。</p>	 
2-8	<p>Sb 試驗 在試管之溶液中加入 1/4 小藥杓的 H₂C₂O₄ 固體和 2 滴 TA。以熱水浴加熱，若有橙色 Sb₂S₃ 沉澱產生，表示有 Sb³⁺ 存在。</p> <p>註：C₂O₄²⁻ 與 Sn⁴⁺ 形成穩定錯離子，[Sn(C₂O₄)₃]²⁻，而避免干擾 Sb₂S₃ 沉澱生成及顏色觀察。</p> $2 [\text{SbCl}_4]^{-}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3(\text{s}) + 6 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 8 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$	 
2-9	<p>(1) Sn 試驗： 在離心管之溶液中加入 1 段 5 mm 長的小鋁條和 10 滴 6 M HCl，置於熱水浴中加熱使鋁條反應溶解。</p> <p>註：酸性溶液中，Al 可將 Sn⁴⁺ 和 Sb³⁺ 分別還原成 Sn²⁺ 及 Sb。</p> $[\text{SbCl}_4]^{-}(\text{aq}) + \text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Sb}(\text{s}) + \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ $[\text{SnCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{Al}(\text{s}) + \text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{Al}^{3+}(\text{aq}) \quad (\text{未平衡})$	 

	<p>(2) 離心分離 離心，將上層溶液傾析至乾淨試管中，移去沉澱物。 註：若有黑色沉澱 (Sb) 產生，表示可能有 Sb^{3+} 存在。</p>	
	<p>(3) 檢測 Sn^{2+}： 立即加 2 滴 HgCl_2 試劑於溶液中，若有白色至灰色沉澱 (Hg_2Cl_2、Hg) 產生，表示有 Sn 離子存在。 註：Sn^{2+} 可被空氣中的氧氣氧化，應儘速加 HgCl_2 試劑。 $\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HgCl}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq})$ (未平衡)</p>	
2-10	<p>(1) 保留所有分離鑑定結果與實驗紀錄交由教師查核。 (2) 廢液含重金屬，倒入指定重金屬廢液回收桶。刷洗所用玻璃器材並刷除標籤。</p>	