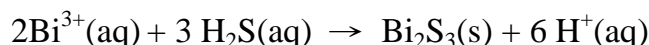


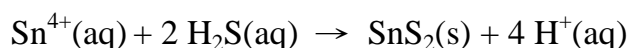
實驗二十一 定性分析 II：第二族陽離子

目的 利用沉澱(硫化物)與分離(形成錯合離子)方法鑑定第二族陽離子。

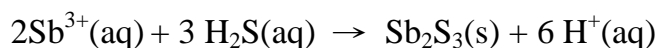
原理 第二族陽離子(Bi^{3+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} 及 Cu^{2+})的硫化物在 $\text{pH} = 0.5$ (約等於 $0.3\text{M} [\text{H}^+]$)的酸性溶液中為不溶物，如將溶液調至此 pH 值，並加入 H_2S 使達飽和，則可得 Bi_2S_3 , SnS_2 , Sb_2S_3 及 CuS 沉澱。



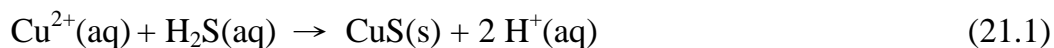
黑色



黃褐色

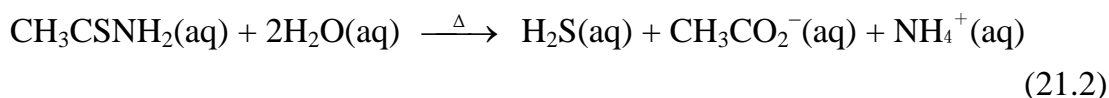


橘紅色



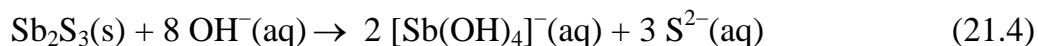
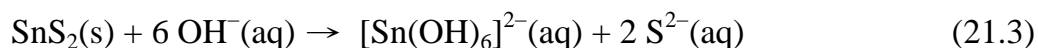
黑色

為了避免 H_2S 所引發的惡臭， H_2S 的飽和溶液不以 H_2S 氣體直接通入溶液中，而是在溶液中加入少量硫乙醯胺(thioacetamide, TA; CH_3CSNH_2)，加熱而得。硫乙醯胺(以後稱 TA)在水溶液中加熱會釋放出 H_2S ：



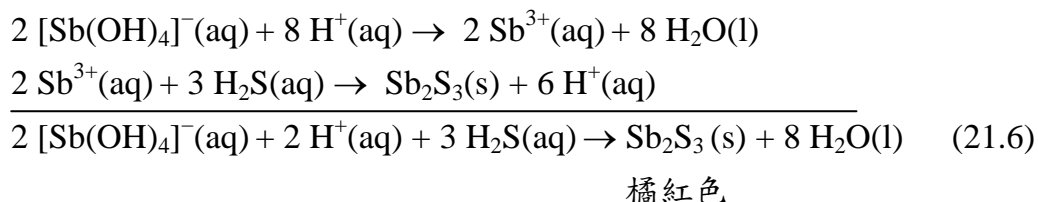
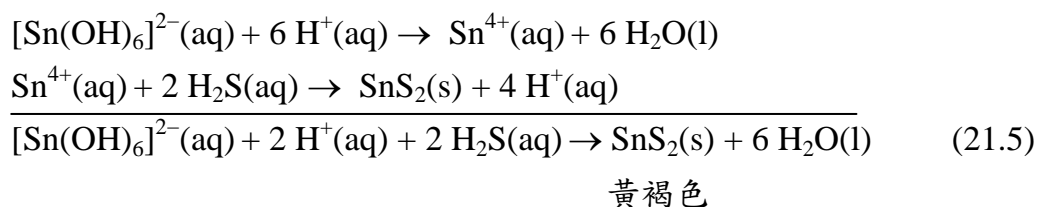
使用 TA 作沉澱劑可使反應過程惡臭味減至最低。

上述四種硫化物沉澱可藉 NaOH 萃取法進一步分離成兩組，錫(IV)及銻(III)硫化物溶於鹼性溶液，形成氫氧離子錯合物

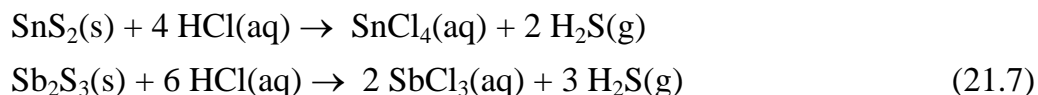


Cu^{2+} 及 Bi^{3+} 不會形成氫氧錯合離子，因此 CuS 及 Bi_2S_3 不溶於氫氧化鈉溶液。

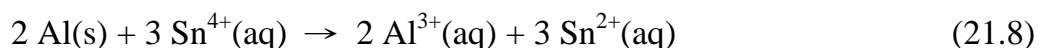
將 $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^{-}$ 及 $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ 溶液以 HCl 及 TA 處理， HCl 中之 H^+ 離子會破壞氫氧錯合離子，先形成 Sn^{4+} 及 Sb^{3+} 自由離子，再以硫化物沉澱：



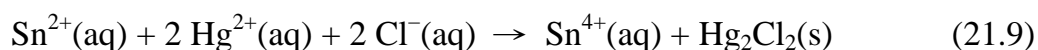
再將 SnS_2 及 Sb_2S_3 溶於鹽酸中使形成氯離子錯合物，並分別以適當方法確定它們的存在。



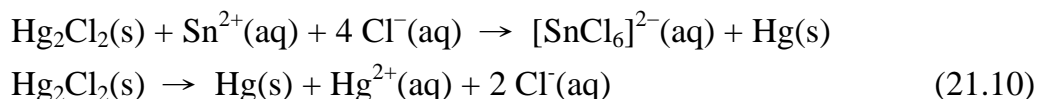
Sn 的確認試驗可利用金屬的兩種氧化狀態，+2 及 +4，將鋁加入溶液中，使 Sn^{4+} 還原成 Sn^{2+} ：



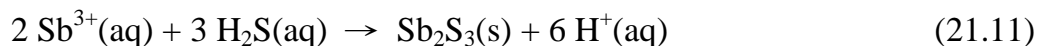
再於溶液中加入氯化汞(HgCl_2)， Hg^{2+} 會氧化 Sn^{2+} ：



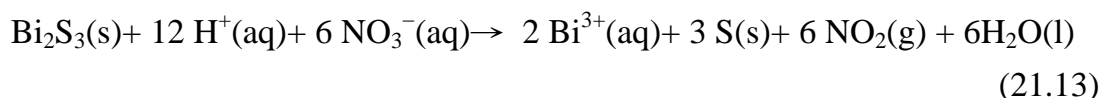
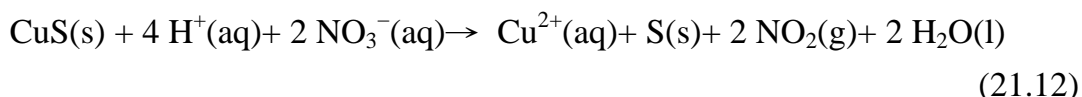
Hg_2Cl_2 白色沉澱的形成確定溶液中含有 Sn^{4+} 。注意：有時沉澱會呈灰白色，此乃由於有細粉狀的汞(Hg)伴隨沉澱析出所致，因 Hg_2Cl_2 有可能繼續與 Sn^{2+} 作用或經自身氧化還原反應而生成汞：



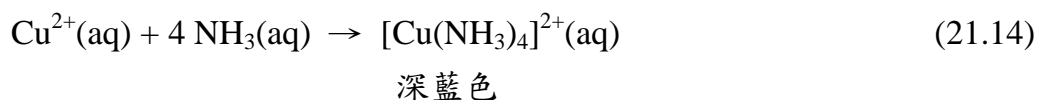
Sb^{3+} 離子在含 Sn^{4+} 溶液中較難測試，兩者硫化物顏色相似，為避免 Sn^{4+} 的干擾，溶液先加入草酸(oxalic acid)，使 Sn^{4+} 先形成穩定的 $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ 錯合離子，再以 H_2S 處理，如溶液中含有 Sb^{3+} ，則有亮麗的 Sb_2S_3 沉澱形成：



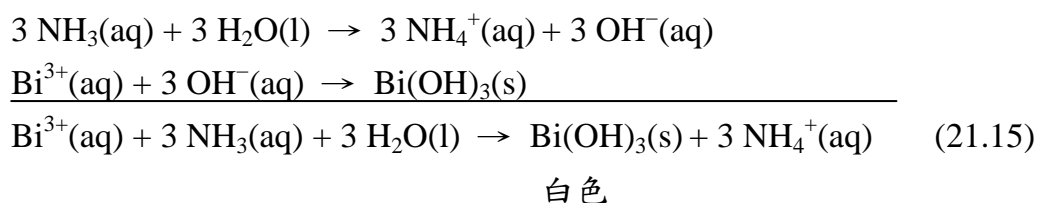
如前所述，CuS 及 Bi₂S₃ 不溶於 NaOH 溶液，也不溶於 HCl 溶液，所幸兩者皆可以硝酸溶解，而硝酸在反應過程中則扮演氧化劑角色，NO₃⁻ 將 S²⁻ 氧化成 S 元素，本身還原成 NO₂，而 Cu²⁺ 及 Bi³⁺ 離子則溶於溶液中：



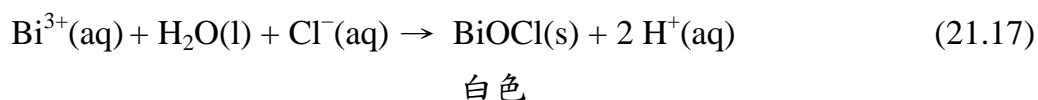
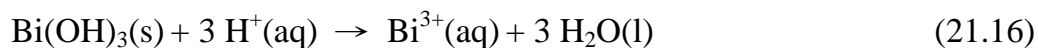
再加入氨水溶液，Cu²⁺ 及 Bi³⁺ 兩離子很容易就可分離，Cu²⁺ 會與 NH₃ 形成深藍色的 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 錯合物，從顏色就可確定：



Bi³⁺ 與氨水的反應則完全不同，NH₃ 與水作用所形成的 OH⁻ 離子會使 Bi³⁺ 形成 Bi(OH)₃ 沉澱，反應可分為兩步：



將 Bi(OH)₃ 沉澱溶於鹽酸中形成 Bi³⁺，再把所得溶液倒入蒸餾水中，如溶液中確有 Bi³⁺，則會形成白色 BiOCl 沉澱：



器材 離心機，離心管，試管架，燒杯，恆溫水槽(40~50℃)，滴管，玻棒，廣用試紙，量筒，錶玻璃，紅色石蕊試紙，藍色石蕊試紙，試管夾，標籤紙

藥品 0.1 M SnCl_4 ，0.1 M SbCl_3 ，0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ，0.1 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ，0.3 M HCl ，6 M NH_4OH ，6 M HCl ，1 M TA，1 M NH_4Cl ，1 M NaOH ，6 M HNO_3 ，鋁片 (Al)，0.1 M HgCl_2 ，草酸(oxalic acid)，未知溶液

實驗步驟

*預備工作 取等體積的 0.1 M SnCl_4 ，0.1 M SbCl_3 ，0.1 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及 0.1 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 充分混合(助教準備)，此為第二族陽離子的混合溶液。

1. pH 值調整成 0.5

- 將第二族陽離子的混合溶液混合均勻，再取 1 mL(約 20 滴)於乾淨的離心管。逐滴加入 6 M NH_4OH ，並不斷攪拌，直至溶液使紅色石蕊試紙呈藍色，在此步驟中，由於有 Bi，Sn 及 Sb 之氯氧化物(oxychloride)形成而使溶液可能有沉澱出現。
- 另取 0.3 M HCl (pH = 0.5)滴在廣用試紙上(呈桃紅色)，以此顏色為標準色。
- 再逐滴加入 6 M HCl 於步驟 1a 的離心管中，直至溶液使廣用試紙的呈色和步驟 1b 的標準色相當(pH 值為 0.5)。注意在測 pH 值前需先攪拌溶液。

2. 硫化物沉澱 (參考式(21.1)，(21.2))

溶液 pH 值調至 0.5 時，加入 15~20 滴 1 M TA，在沸水浴中加熱 5 分鐘，一邊攪拌溶液，然後離心，將離心液倒入另一離心管，並加入兩滴 TA，以確定沉澱是否完全，靜置 1 分鐘後，如有沉澱析出，再加 3 滴 TA 溶液，再於沸水浴中加熱，離心，將兩組沉澱合在一起，用 2 mL 1 M NH_4Cl 溶液清洗沉澱(由於第二族陽離子的硫化物，部分為膠質沉澱，所以用 NH_4Cl 作為電解質，中和膠質外部多餘電荷，以利沉澱完全)，徹底攪拌，並在熱水浴中加熱(40~50 °C) 2~3 分鐘，離心，倒掉清洗液。

3. 硫化物之分離 (參考式(21.3)，(21.4))

在硫化物沉澱中加入 2 mL 1 M NaOH ，將離心管在沸水浴中加熱 2 分鐘，時而攪拌，離心，並將溶液倒入一離心管中(第 4 步驟使用)，清洗剩餘的沉澱：加入 2 mL 水及 1 mL 1 M NaOH 攪拌後離心，再加 3 mL 水，攪拌後離心，將每次離心液倒掉。在沉澱物中加入 2 mL 6 M HNO_3 ，並保留離

心管待第 8 步使用。在此步驟中， Sn^{4+} 及 Sb^{3+} 將成氫氧離子錯合物溶於溶液內，而 Cu^{2+} 及 Bi^{3+} 則仍以硫化物沉澱存在。

4. SnS_2 及 Sb_2S_3 再沉澱 (參考式(21.5)，(21.6))

將第 3 步驟中含 Sn^{4+} 及 Sb^{3+} 錯合離子溶液之離心管加入 6 M HCl，直至溶液在攪拌均勻後對石蕊試紙呈酸性為止，在酸化過程中，有些 Sn^{4+} 及 Sb^{3+} 可能已以硫化物橘色沉澱析出，加入 5 滴 1 M TA，並在沸水浴中加熱 5 分鐘，一邊攪拌，以確定沉澱完全，離心，倒掉離心液。

5. SnS_2 及 Sb_2S_3 的溶解 (參考式(21.7))

將上步驟所得沉澱，加入 2 mL 6 M HCl，在沸水浴中加熱 1~2 分鐘以溶解沉澱，然後將溶液倒入一 50 mL 燒杯，徐徐加熱至煮沸，繼續加熱約 1 分鐘，以趕出 H_2S ，再加 1 mL H_2O ，並將溶液倒回另一離心管，離心，以去掉殘留的不溶硫化物。

6. Sn^{4+} 離子的確定 (參考式(21.8)，(21.9)，(21.10))

將步驟 5 所得的溶液約倒一半於另一離心管，並加 2 mL 6 M HCl 及一小塊鋁線(5 mm × 0.5 mm)，鋁線將會與酸反應而生成 H_2 ，進而將所含 Sn^{4+} 還原成 Sn^{2+} ，將混合液在沸水浴中加熱，此時如有黑色沉澱生成，表示溶液中極有可能含 Sb^{3+} ，繼續加熱約 20 分鐘，直至所有鋁線反應完畢(冒泡的情形比較緩和)，離心，並將離心液倒入一離心管內，而將沉澱物丟掉，加 2~3 滴 0.1 M HgCl_2 於溶液內，如溶液中含有 Sn^{2+} ，則會進行氧化還原反應，而有白色(Hg_2Cl_2)或灰白色($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$)沉澱逐漸形成，此沉澱確定溶液中含有 Sn^{4+} 。

7. Sb^{3+} 離子的確定 (參考式(21.11))

將步驟 5 所剩另一半試液加入 5 mL H_2O 及約 0.5 g 草酸，如有必要，可在沸水浴中加熱以溶解草酸，草酸將會與 Sn^{4+} 形成穩定的錯合離子而留於溶液中，加 10 滴 1 M TA 並在沸水浴中加熱，如有橘色沉澱(Sb_2S_3)形成，即可確定 Sb^{3+} 的存在。

8. CuS 及 Bi_2S_3 的溶解 (參考式(21.12)，(21.13))

將步驟 3 含硫化物沉澱之離心管在沸水浴中加熱，任何未溶硫化物沉澱將在 1~2 分鐘溶解(產生的 NO_2 紅棕色氣體有毒，請勿吸入)，離心以去掉任何未溶物，並將離心液倒入一 50 mL 燒杯內，小心加熱至沸騰，以

防止溶液濺出，繼續加熱，直至溶液蒸發至約為原來的一半(若不小心蒸乾，則滴加 10 滴蒸餾水於燒杯中，攪拌均勻)。

9. Cu^{2+} 離子的確定 (參考式(21.14))

將上步驟最後所得溶液倒入一離心管，逐滴加入 6 M NH_4OH 直至溶液對石蕊試紙剛呈鹼性，再加 5 滴 NH_4OH ，將形成的白色沉澱離心出來，留待第 10 步使用，如果溶液呈深藍色，表示有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 離子形成，證明溶液含 Cu^{2+} 離子。將所得的藍色溶液倒入另一試管，留待檢查。

10. Bi^{3+} 離子的確定 (參考式(21.15)，(21.16)，(21.17))

將步驟 9 所得的白色沉澱加 5 滴 6 M HCl (可能為 Bi)，白色固體將會溶解而形成 Bi^{3+} 之氯離子錯合物，將溶液倒進一裝滿 2/3 蒸餾水的 50 mL 燒杯內，此時液面下如有白色霧狀物形成(BiOCl 沉澱)，則可確定 Bi^{3+} 的存在。

11. 未知溶液的分析

取 1 mL(20 滴)未知溶液並記下編號，重複以上步驟，分析未知溶液所含的離子。

12. 實驗結束，將確定結果的試管依序排好(BiOCl 在 50 mL 燒杯內)，經助教檢查完後，將廢液倒入廢液桶。

13. 裝未知液的樣品瓶，請確實刷洗乾淨(包括瓶蓋)並以蒸餾水漱洗後，交予助教。

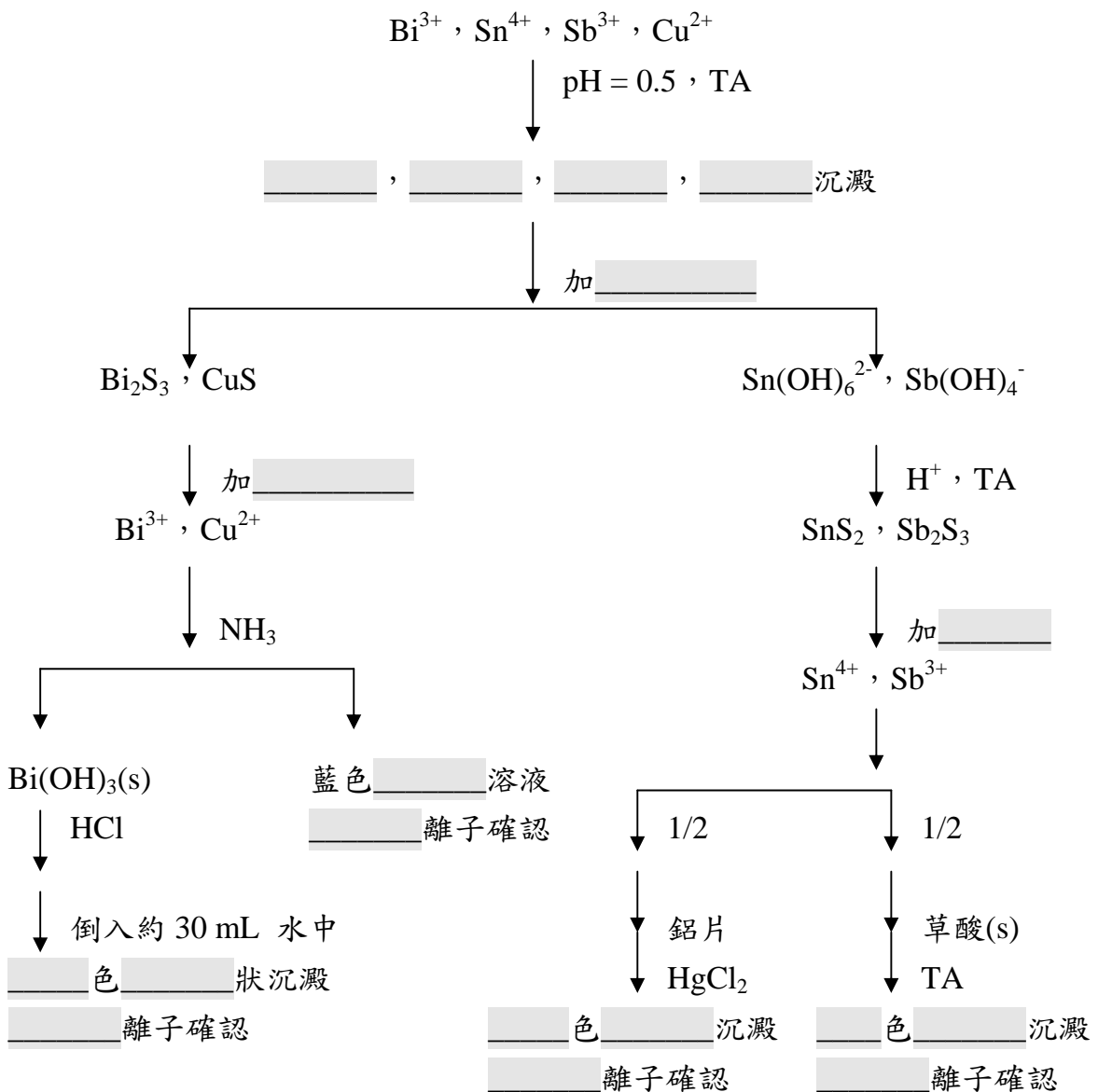
實驗二十一 定性分析 II：第二族陽離子

實驗報告

學系 _____ 學號 _____ 姓名 _____ 組別 _____ 日期 _____

結果 (網底之空格為實驗觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據)

A. 完成第二族陽離子分析的簡易流程圖(用彩色筆在此流程圖上劃出未知溶液的分析路徑)。



B. 未知溶液編號 _____

未知溶液含 _____ 離子

問題

1. 完成並平衡下列離子方程式

a. Bi^{3+} 的確定反應

b. Sn^{4+} 的確定反應

c. Sb^{3+} 的確定反應

d. Cu^{2+} 的確定反應

2. 一可能含有 Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} 及 Sb^{3+} 離子的酸性溶液以 TA 處理，所得黑色沉澱有部分溶於強鹼溶液，未溶的沉澱可以 6 M HNO_3 溶解，且溶解後加入過量的氨水時僅使溶液呈現藍色，而所得鹼性溶液如再予酸化，會產生橘色沉澱。而根據以上資料，有那些離子存在，那些不存在，又有那些不能確定？

	答案	理由
確定存在的離子		
確定不存在的離子		
不確定存在的離子		

討論

