

實驗九 陽離子第三、第四、第五族定性分析

一、目的

學習第三、第四、第五族陽離子的分離與確定，精練操作技術與原理應用。



圖 9-1 水浴加熱離心管



圖 9-2 使用離心機



圖 9-3 加熱樣品並檢驗 pH 值



圖 9-4 焰色檢驗

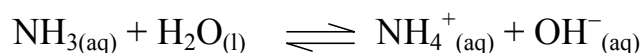
二、原理

A. 第三族陽離子的分離(separation)特性

第三族陽離子包含有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} ，一部分離子以氫氧鹽(hydroxides)沉澱，如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 稱為鋁族，其他離子為硫化物沉澱，如 NiS 、 CoS 、 MnS 、 ZnS 稱為鎳鋅族。鉻、錳、鐵、鈷、鎳為過渡元素，具有多種氧化態(oxidation state)，易形成錯離子(complex ion)，有顏色等特性；鋅、鉻、鋁氫氧化物為兩性物質(amphoteric substances)亦為分離之重要依據。

B. 第三族陽離子的沉澱試劑(precipitating reagents)

第三族的沉澱試劑有 NH_3 、 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ， NH_3 和 NH_4Cl 形成緩衝溶液(buffer solution)，提供穩定的 $[\text{OH}^-]$ ，而且 NH_4Cl 中的 NH_4^+ ，增加了 NH_4^+ 的濃度， NH_3 在水溶液中的平衡方程式如下：



使得平衡因為 $[\text{NH}_4^+]$ 增加而向左移動，降低了 $[\text{OH}^-]$ 。一方面可使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉澱，而不至於形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ 錯離子而溶解；另一方面在此低 $[\text{OH}^-]$ 濃度下， $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 才不會也生成沉澱。

鎳鋅族仍以硫化物沉澱而分離。本族硫化物之 K_{sp} 較第二族大，因此以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 為沉澱劑而不以 H_2S 處理，乃是為了使溶液中 S^{2-} 濃度增加而達到 K_{sp} 值。

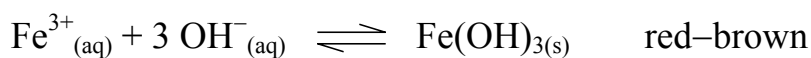
C. 第三族陽離子之分離與確定

1. 本實驗第三族陽離子樣本

本實驗中，待分析的第三族陽離子有四種：無色(colorless)的鋁(Al^{3+})離子溶液，紅棕色(reddish-brown)的鐵(Fe^{3+})離子溶液，綠色(green)的鎳(Ni^{2+})離子溶液，和非常微弱的粉紅色(very faint pink)錳(Mn^{2+})離子溶液。

2. 第三族陽離子之分離沉澱反應

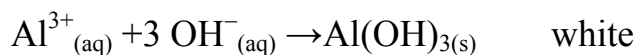
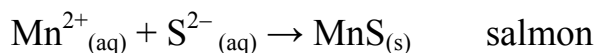
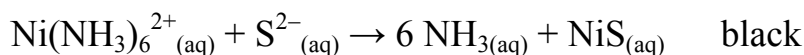
加入 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 後，待分離的陽離子形成下列反應：



部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 會被 S^{2-} 還原成 $\text{FeS}_{(\text{s})}$

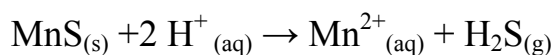
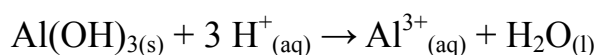
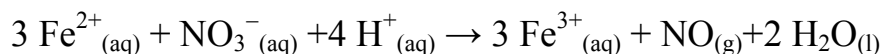
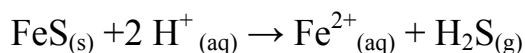
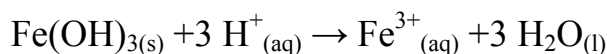


Ni^{2+} 在氨水中，形成 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ，當加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 時，會生成 NiS 沉澱



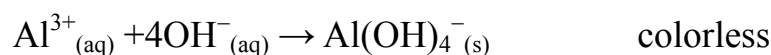
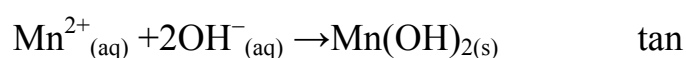
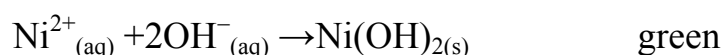
3. 第三族沉澱樣品再度溶解

利用 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 溶解第三族的沉澱物，加入硝酸幫助 NiS 中的硫離子氧化成硫元素而溶解，同時，硝酸也將亞鐵離子(Fe^{2+})氧化成鐵離子(Fe^{3+})。



D. 第三族陽離子 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 的分離與確定

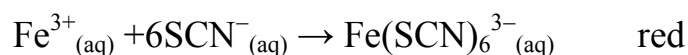
在樣品溶液中，加入稍過量的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，使得 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、和 Mn^{2+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 沉澱與溶於溶液中的鋁離子分開。 Al^{3+} 在加入 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 時，一開始會形成 $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ ，但因為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是一種兩性物質，所以會繼續與過量的鹼反應成 $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}(\text{aq})$ 錯離子。



在沉澱物中加入 $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ ，使沉澱物全部溶解成 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 溶液，將此溶液分成三部份，分別進行確定。

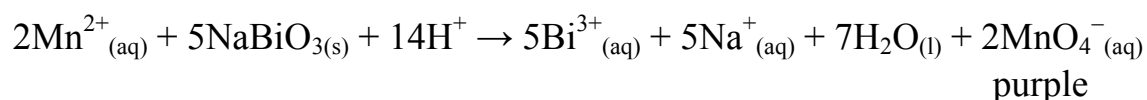
1. Fe^{3+} 的確定

Fe^{3+} 與硫氰根離子 (thiocyanate, SCN^{-}) 形成紅色 (red) 錯離子。



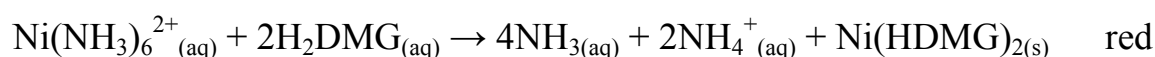
2. Mn^{2+} 的確定

Mn^{2+} 以硝酸 ($\text{HNO}_{3(\text{aq})}$) 酸化後，在加入鉍酸鈉 (sodium bismuthate, NaBiO_3) 粉末少許，鉍酸鈉還原成 Bi^{3+} ， Mn^{2+} 則氧化成 $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})$ ，呈現明顯的紫色溶液。



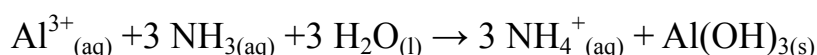
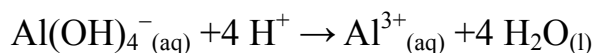
3. Ni^{2+} 的確定

Ni^{2+} 溶液中加入氨水以 pH 試紙確定呈鹼性時，形成 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}_{(\text{aq})}$ ，再加入二甲基乙二醛肟 (dimethyl glyoxime)，以 H_2DMG 表示，產生鮮紅色的 $\text{Ni}(\text{HDMG})_2$ 沉澱。



4. Al^{3+} 的確定

溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 經硝酸酸化後，釋出 Al^{3+} ，再與氨水形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉澱，但此沉澱物為膠體透明狀，不易清楚看到。因此，加入硝酸將沉澱溶解，再加入鋁試劑(aluminon reagent)，逐滴加入氨水至溶液剛好成鹼性，得到紅色的懸浮物，確定 Al^{3+} 存在。



E. 第四族陽離子 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 的分離特性

鋇、鋇、鈣均屬於週期表上鹼土金屬元素，它們有相同的電子組態，因此性質亦極接近。此族的分析沉澱試劑為 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液與 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 形成的緩衝溶液，使生成 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 沉澱，與其他族陽離子分離。

1. 第五族陽離子 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 的定性分析

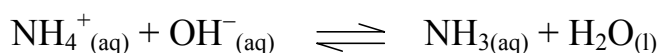
鎂、鉀、鈉、銨四種離子屬於易溶性之陽離子，無法依照第一到第四族的分析法，利用各種沉澱試劑使其產生特定鹽類的沉澱物，而與其他族的陽離子分離，再做個別確定。尤其是 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 的一般化合物均是可溶性，因此分析時著重於確定各離子的存在，而不做基本各自分離。

2. 本實驗第四、第五族陽離子 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 的確定

本實驗將綜合第四、第五族陽離子且採較簡易快速的確定過程，再輔以焰色反應(flame test)以利定性判斷。

(1) NH_4^+ 的確定

含銨溶液加入 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 產生 $\text{NH}_3(\text{aq})$ ，以錶玻璃作為蓋子，並在其內面附著一張廣用試紙，當加熱溶液時，氨蒸氣逸出，使錶玻璃上的廣用試紙變為藍色。

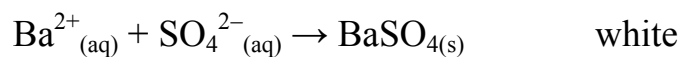
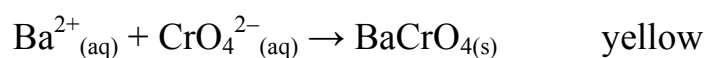


(2) Na⁺的確定

幾乎所有的鈉鹽都是可溶性的，因此鈉的檢驗採用火焰試驗，可以看到黃色的火焰代表 Na⁺ 的存在。

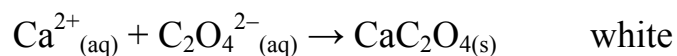
(3) Ba²⁺的分離與確定

鉍離子在微酸下 (CH₃COOH_(aq)) 與鉻酸根離子形成黃色的鉻酸鉍沉澱，與溶在溶液中的鈣離子分離，一部分溶液再以 HCl_(aq) 溶解，加入 H₂SO_{4(aq)} 形成白色 BaSO_{4(s)}，一部分溶液進行火焰測試，呈現綠色。



(4) Ca²⁺的確定

含 Ca²⁺ 的溶液加入 NH_{3(aq)} 後，再加 K₂C₂O_{4(aq)}，形成白色的 CaC₂O_{4(s)} 沉澱。離心後，將沉澱物以 HCl_(aq) 溶解，進行火焰測試，呈現橘色。



三、藥品(藥品皆已配製，直接取藥即可)

1. 硝酸鋁(Aluminum nitrate, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
2. 硝酸鐵(Ferric nitrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
3. 硝酸亞錳(Manganese(II) nitrate, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
4. 硝酸鎳(Nickle(II) nitrate, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
5. 硝酸鋇(Barium nitrate, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
6. 硝酸鈣(Calcium nitrate, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M
7. 氯化銨(Ammonium chloride, $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M , 2 M。
8. 碘化鈉(Sodium iodide, $\text{NaI}_{(\text{aq})}$) : 0.1 M。
9. 鹽酸(Hydrochloric acid, $\text{HCl}_{(\text{aq})}$) : 6 M。
10. 硝酸(Nitric acid, $\text{HNO}_3_{(\text{aq})}$) : 3 M , 6 M。
11. 硫酸(Sulfuric acid, $\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq})}$) : 6 M。
12. 醋酸(Acetic acid, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) : 6 M。
13. 氨水(Ammonia aqua, $\text{NH}_3_{(\text{aq})}$) : 6 M。
14. 氫氧化鈉(Sodium hydroxide, $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) : 6 M。
15. 硫化銨(Ammonium sulfide, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{l})}$)。
16. 硫氰化鉀(Potassium thiocyanate, $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$) : 0.2 M。
17. 二甲基乙二醛肟(Dimethyl glyoxime, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$) : 1 %。
18. 醋酸銨(Ammonium acetate, $\text{CH}_3\text{COONH}_4_{(\text{aq})}$) : 1 M。
19. 草酸鉀(Potassium oxalate, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(\text{aq})}$) : 1 M。
20. 鉻酸鉀(Potassium chromate, $\text{K}_2\text{CrO}_4_{(\text{aq})}$) : 1 M。
21. 鋁試劑(Aluminum reagent) : 0.1 %。
22. 鉍酸鈉 (Sodium bismuthate, $\text{NaBiO}_3_{(\text{s})}$)。

四、器材

A. 抽屜拿出：

1. 燒杯：250 mL
2. 錶玻璃
3. 試管架

B. 助教發配，實驗後歸還：

1. 蒸發皿
2. 計時器

C. 公用器材：

1. 離心管
2. 廣用試紙
3. 瓦斯
4. 本生燈

五、步驟

Group 3 之操作步驟

1. 取 group 3 (Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+})各 10 滴，放入離心管□中。
2. 加入 5 滴 2 M NH_4Cl 、5 滴 6 M NH_3 、20 滴去離子水、10 滴 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 。
3. 充分搖晃後將離心管熱水浴 10 分鐘，偶爾攪拌。
*若產生過多泡沫，將離心管移開。
4. 充分搖晃後，趁熱離心。
*再加 1 滴 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，若上層澄清液仍有沉澱生成，則再搖晃，再離心，重覆此動作至無沉澱生成為止。

分離沈澱物與離心液

① (沈澱 3-1)

1. 觀察並記錄沉澱物之顏色。
2. 進行清洗沈澱物步驟：(本步驟之離心液皆丟棄至酸液桶)
(1)加入(10 滴熱去離子水和 10 滴 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)→攪拌→離心。
(2)加入(10 滴熱去離子水和 10 滴 1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)→攪拌→離心。
3. 加入 35 滴 6 M HCl 和 20 滴 6 M HNO_3 ，觀察並記錄溶液的顏色。
4. 熱水浴至原先的沈澱物大部分都溶解→離心。

(離心液 3-1)

☆樣品為已知物
→丟至鹼液桶。

分離沈澱物與離心液

① (沈澱 3-2)

觀察沈澱物顏色並記錄之。

② (離心液 3-2)

1. 觀察離心液顏色並記錄之。
2. 加入 6 M NaOH ，直到沈澱物不再生成為止→離心。

分離沈澱物與離心液

② (沈澱物 3-3)

1. 觀察沈澱物顏色並記錄之。
2. 加入 20 滴去離子水和 10 滴 6 M H_2SO_4 ，均勻攪拌。
3. 熱水浴使沈澱物完全溶解，同時一邊攪拌。
4. 加入 12 滴去離子水。
5. 再將溶液均分成三份。

⑤ (離心液 3-3)

1. 觀察離心液之顏色並記錄。
2. 留下離心液約 1 mL，其餘的丟棄至重金屬廢液桶。
3. 加入 6 M HNO_3 ，同時測量 pH 值→直到溶液呈酸性。
4. 加入 6 M NH_3 ，同時測量 pH 值→直到溶液呈鹼性。
5. 搖晃均勻，等待 1 分鐘後產生懸浮物。
6. 離心→去除大部分離心液，丟至鹼液桶。
7. 進行清洗沈澱物步驟：(本步驟之離心液皆丟棄至鹼液桶)
(1)加入 20 滴熱去離子水→攪拌→離心。
(2)加入 20 滴熱去離子水→攪拌→離心。
8. 加入 7 滴 3 M HNO_3 ，將沈澱溶解，或使溶液呈酸性。
9. 加入 1 滴鋁試劑。
10. 加入 6 M NH_3 →直到溶液呈中性。
11. 觀察溶液顏色(懸浮物)並記錄之。

② (測試 3-3-1)

1. 加入 2 滴 0.2 M KSCN 。
2. 觀察溶液顏色並記錄之。

③ (測試 3-3-2)

1. 加入與測試液等量之去離子水。
2. 加入 4 滴 6 M HNO_3 。
3. 加入微量 NaBiO_3 固體。
4. 離心。
5. 觀察溶液顏色並記錄之。

④ (測試 3-3-3)

1. 加入 6 M NH_3 ，直到溶液呈鹼性。
2. 離心。
3. 加入 4 滴 1%DMG。
4. 靜置 3 分鐘。
5. 觀察溶液顏色並記錄之。

Group 4、5 之操作步驟

(測試 D-1)

1. 取 4 種離子各 10 滴(Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+)，置於蒸發皿中。
2. 加入 2 mL 6 M NaOH。
3. 將廣用試紙置於錶玻璃，以去離子水沾溼廣用試紙，以利附著於錶玻璃上。
4. 將錶玻璃蓋在蒸發皿上(廣用試紙濕黏於錶玻璃內側)。
5. 加熱 3 分鐘(不可使溶液沸騰)。
6. 如試紙變藍色，表示含有 NH_4^+ 。

6 (測試 D-2)

1. 取 4 種離子各 7 滴(Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+)，一起置於離心管 6 中。
2. 加入 8 滴 6 M CH_3COOH 和 1 滴 1 M K_2CrO_4 。
3. 均勻搖晃→離心。

分離沈澱物與離心液

6 (沈澱 4-1)

1. 觀察沈澱物顏色並記錄之。
2. 用 6 M HCl 溶解沈澱物。
3. 將溶液分成二份。

8 (離心液 4-1)

1. 加入 5 滴 6 M NH_3 。
2. 加入 7 滴 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。
3. 均勻搖晃→離心。

分離沈澱物與離心液

6 (測試 4-2-1)

1. 加入 6 M H_2SO_4 10 滴。
2. 觀察沈澱物顏色並記錄之。

7 (測試 4-2-2)

火焰測試：綠色
表示含有 Ba^{2+} 。

8 (沈澱 4-2)

1. 觀察沈澱物顏色並記錄之。
2. 加入 6 M HCl，使沈澱物溶解。

(離心液 4-2)

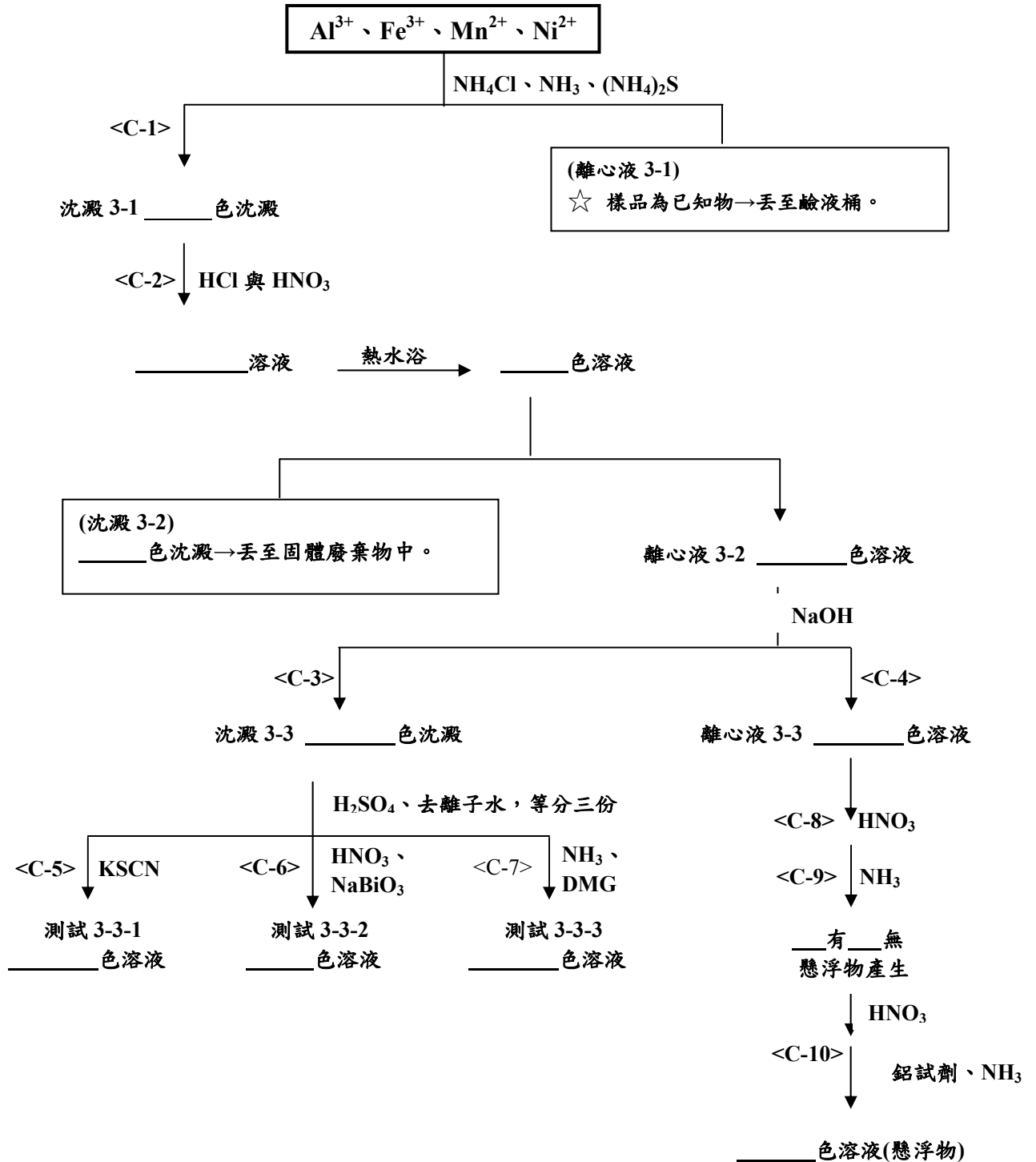
棄置於鹼液桶。

8 (測試 4-2-3)

火焰測試：橘色
表示含有 Ca^{2+} 。

六、數據與結果

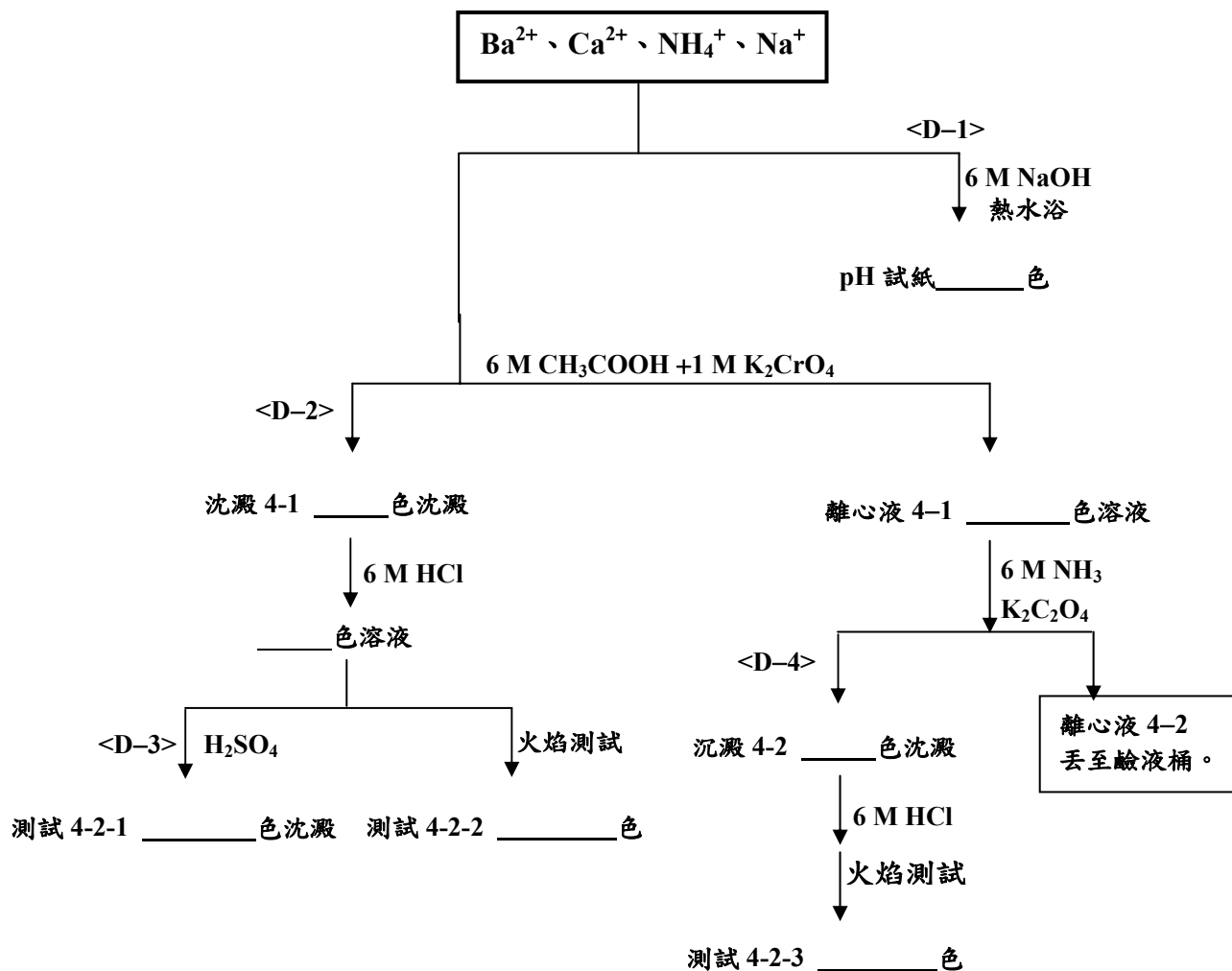
1. 第三族陽離子分析記錄



2. 第三族陽離子分離之化學式及反應式

<C-1>	反應方程式 (標明狀態及沈澱顏色)	Al ³⁺				
		Fe ³⁺				
		Ni ²⁺				
		Mn ²⁺				
<C-2>	王水配方	_____ M HCl + _____ M HNO ₃ = 體積比 ___ : ___ → 顏色 : _____ 色				
		Al ³⁺				
	反應方程式	Fe ³⁺				
		Ni ²⁺				
		Mn ²⁺				
<C-3>	沈澱物化學式及顏色	① _____	② _____	③ _____		
	反應方程式					
<C-4>	溶液中之離子	①Fe ²⁺	②Ni ²⁺	③Al ³⁺	④Mn ²⁺	→ Ans. : _____
<C-5>	反應方程式					
<C-6>	反應方程式					
<C-7>	反應方程式					
<C-8>	酸化的目的?					
	反應方程式					
<C-9>	懸浮物化學式					
	反應方程式					
<C-10>	顯色劑與呈色					

3. 陽離子 Group 4、5 分析記錄



4. 陽離子 Group 4、5 分析之化學式及反應式

<D-1>	反應方程式	
<D-2>	沈澱物化學式及顏色	
<D-2>	反應方程式	
<D-3>	沈澱物化學式及顏色	
<D-3>	反應方程式	
<D-4>	沈澱物化學式及顏色	
<D-4>	反應方程式	

七、問題與討論

1. 本實驗加入第三族分離沉澱試劑後形成的沉澱物及其 K_{sp} 值為何？
2. 與陽離子第二族比較，第三族陽離子為何使用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 與 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 當作沉澱劑？
3. 說明在弱酸溶液中， Ba^{2+} 與 Ca^{2+} 何以能加入 $\text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})}$ 造成分離？(查出 BaCrO_4 與 CaCrO_4 之 K_{sp} 說明之)

4. 說明鋁試劑的英文名稱、結構與在本實驗中之作用。

八、實驗心得與討論：

誤差討論：

心得：