

定性分析实验讲义

分析化学教研组编

华东化工学院

1958年8月

陽离子分析

第一組 陽离子

 I. 个别試驗..... 1

 II. 第一組陽离子混合液的分析..... 3

第二組 陽离子

 I. 一般特性試驗..... 5

 II. 第二組陽离子混合液的分析..... 7

第三組 陽离子

 I. 一般特性試驗.....10

 II. 个别試驗.....11

 III. 第三組陽离子混合液的分析.....15

第四組 I 族陽离子

 I. 一般特性試驗.....20

 II. 个别試驗.....20

 III. 第四組 I 族陽离子混合液的分析.....22

第四組 II 族陽离子

 I. 一般特性試驗.....23

 II. 个别試驗.....24

第五組 陽离子

 I. 一般特性試驗.....26

 II. 个别試驗.....27

 III. 第四組 II 族陽离子与第五組陽离子的沉淀及分离.....29

 IV. 第四組 II 族陽离子的分析.....31

 V. 第五組陽离子的分析.....32

陰离子分析

第一組 陰离子

 I. 一般特性試驗.....33

 II. 个别試驗.....33

第二組 陰离子

 I. 一般特性試驗.....36

 II. 个别試驗.....36

第三組 陰离子

 I. 个别試驗.....38

数种陰离子同时存在时的分析

陰离子 $\text{PO}_4^{=}$, $\text{AsO}_4^{=}$ 及 $\text{AsO}_3^{=}$ 混合溶液的分析.....

39

陰离子 $\text{S}^{=}$, $\text{SO}_3^{=}$ 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ 混合液的分析步驟.....

40

陰离子 Cl^{-} , Br^{-} 及 I^{-} 混合液的分析步驟.....

41

陰离子混合溶液分析步驟.....

43

固体試料的处理

I. 試料为非金屬固体.....

45

II. 試料为合金.....

49

第一組 陽 離 子

本組陽離子包括 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} 四种, 因為它們的化合物大都易溶于水, 故又稱易溶組陽離子。

I. 个 別 試 驗

鈉 離 子 Na^+

試驗 1. 置 Na^+ 試液一滴于离心試管中, 加醋酸鈾鹽鋅試劑* 6 滴, 搖動并放置片刻。

觀察現象:

反應式: $\text{Na}^+ + \text{ZnAc}_2 + 3 \text{UO}_2\text{Ac}_2 + \text{HAc} + 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

注 醋酸鈾鹽鋅試劑為醋酸 (HAc), 醋酸鈾鹽 (UO_2Ac_2) 及醋酸鋅 (ZnAc_2) 之混合溶液。

試驗 2. 焰色檢驗法: 將鉑絲蘸濃鹽酸在煤氣燈的無色焰(氧化焰)中灼燒, 如此重復數次直至火焰不現顏色為止, 表示鉑絲已潔淨, 然後將鉑絲蘸取 Na^+ 試液在無色焰上灼燒, 仔細觀察火焰之顏色*。

注 鈉離子焰色試驗很灵敏, 極微量之 Na^+ 即能使火焰現黃色故如火焰黃色不显著, 則 Na^+ 含量極微, 分析時可不予考慮。

鉀 離 子 K^+

試驗 1. 焰色檢驗法: 用潔淨鉑絲蘸取 K^+ 試液, 在煤氣燈無色焰中灼燒之。

觀察火焰之顏色*。

注 如有 Na^+ 混雜時, 可隔鈷玻璃片觀察火焰, 因鈷玻璃能將鈉離子的黃色光吸收而讓 K^+ 的紫色光通過, 如此即可加以識別。

試驗 2. 置 K^+ 試液 1 滴于离心試管中, 加 6 NHAc 1 微滴*² 及高鈷亞硝酸鈉試劑 1—2 滴。

觀察現象:

反應式: $\text{K}^+ + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightleftharpoons$

注 1. 鉍鹽亦能產生相似之黃色沉淀, 故作此試驗時不能有 NH_4^+ 存在。

注 2. 一微滴約為 $\frac{1}{50}$ 毫升, 用毛細滴管加入; 一滴約為 $\frac{1}{20}$ 毫升, 用滴管加入。

銨 離 子 NH_4^+

試驗 1. 置 NH_4^+ 試液 1 滴于离心試管中, 加 6 NHAc 1 微滴及高鈷亞硝酸鈉試劑 1—2 滴。

觀察現象:

反應式: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons$

試驗 2. 取表面玻璃一塊, 加入 NH_4^+ 試液 3 滴, 加 6 $\text{N} \cdot \text{NaOH}$ 至溶液呈強鹼性*¹, 另取表面玻璃一塊, 在其中間貼一張潤濕的紅色石蕊紙, 將這塊表面玻璃扣在第一塊表面玻璃上*², 靜置片刻, 觀察紅色石蕊試紙是否漸漸變藍。

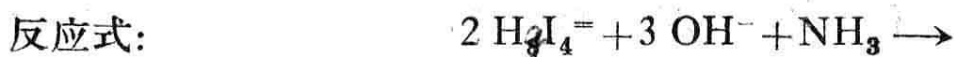
觀察現象:

注1. 試液已否呈強鹼性，可用攪棒蘸取溶液，然後接觸紅色石蕊紙以試驗之。

注2. 將二塊表面玻璃扣在一起做成一個“氣室”，用來檢驗氣體產物很是方便。

試驗3. 取表面玻璃一塊，加入 NH_4^+ 試液 3 滴，加 6N. NaOH 至溶液呈強鹼性，另取表面玻璃一塊，在其中間貼一張以奈斯勒試劑*¹ 潤濕的濾紙條，將這塊表面玻璃扣在第一塊表面玻璃上如試驗2所述，靜置片刻，觀察濾紙條是否變色。*²

觀察現象：



注1. 奈斯勒試劑是 K_2HgI_4 及 KOH 的混合溶液。

注2. 此反應很靈敏，雖然氨含量極微，亦可使濾紙變為棕黃色。

鎂 離 子 Mg^{++}

試驗1. (1) 置 Mg^{++} 試液 3 滴於離心試管中，加入 6N NH_4OH 3 滴，即有白色膠狀沉淀 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成，繼續加入過量 NH_4OH ，沉淀並不溶解。

(2) 置 Mg^{++} 試液 3 滴於離心試管中，加入 3N NH_4Cl 2 滴*再加 6N NH_4OH 3 滴。

觀察現象：

注 $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ，由於大量 NH_4^+ 存在，平衡左移，使 NH_4OH 電離減少，溶液中 $[\text{OH}^-]$ 減低， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀即不生成，這種因相同離子之存在使平衡發生改變的稱為同離子效應。

試驗2. (1) 置 Mg^{++} 試液 3 滴於試管中，加 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑 3 滴，於水浴中溫熱或靜置數分鐘。

觀察現象：



(2) 置 Mg^{++} 試液 3 滴於試管中，加入 3N NH_4Cl 2 滴*再加 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3 滴。

觀察現象：

注 $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCO}_3^-$ ，大量之 NH_4^+ 存在，使平衡右移， $[\text{CO}_3^{2-}]$ 降低，於是沉淀不發生：

試驗3. 置 Mg^{++} 試液 2 滴於離心試管中，以 6N NH_4OH 使之鹼化，此時將有白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成，滴加 3N NH_4Cl ，並攪拌至沉淀剛溶解為止*¹，於是再加磷酸氫二鈉試劑 (Na_2HPO_4) 1 滴，攪拌，並放置片刻*²。

觀察現象：



注1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 因加入 NH_4Cl 而溶解是由於同離子效應。

注2. MgNH_4PO_4 沉淀在溶液內易成過飽和狀態，故沉淀之析出較慢，攪拌可使沉淀析出。

試驗4. 置 Mg^{++} 試液 1 滴於瓷反應板上，加鹼性鎂試劑*¹ 1 滴。

觀察現象：

注意：如果試液含酸過多，則溶液呈黃色，須再滴 6N NaOH 1--2 滴，使成鹼性，才有藍色沉淀產生，如 $[\text{Mg}^{++}]$ 很低，則溶液僅由紅紫色變藍。

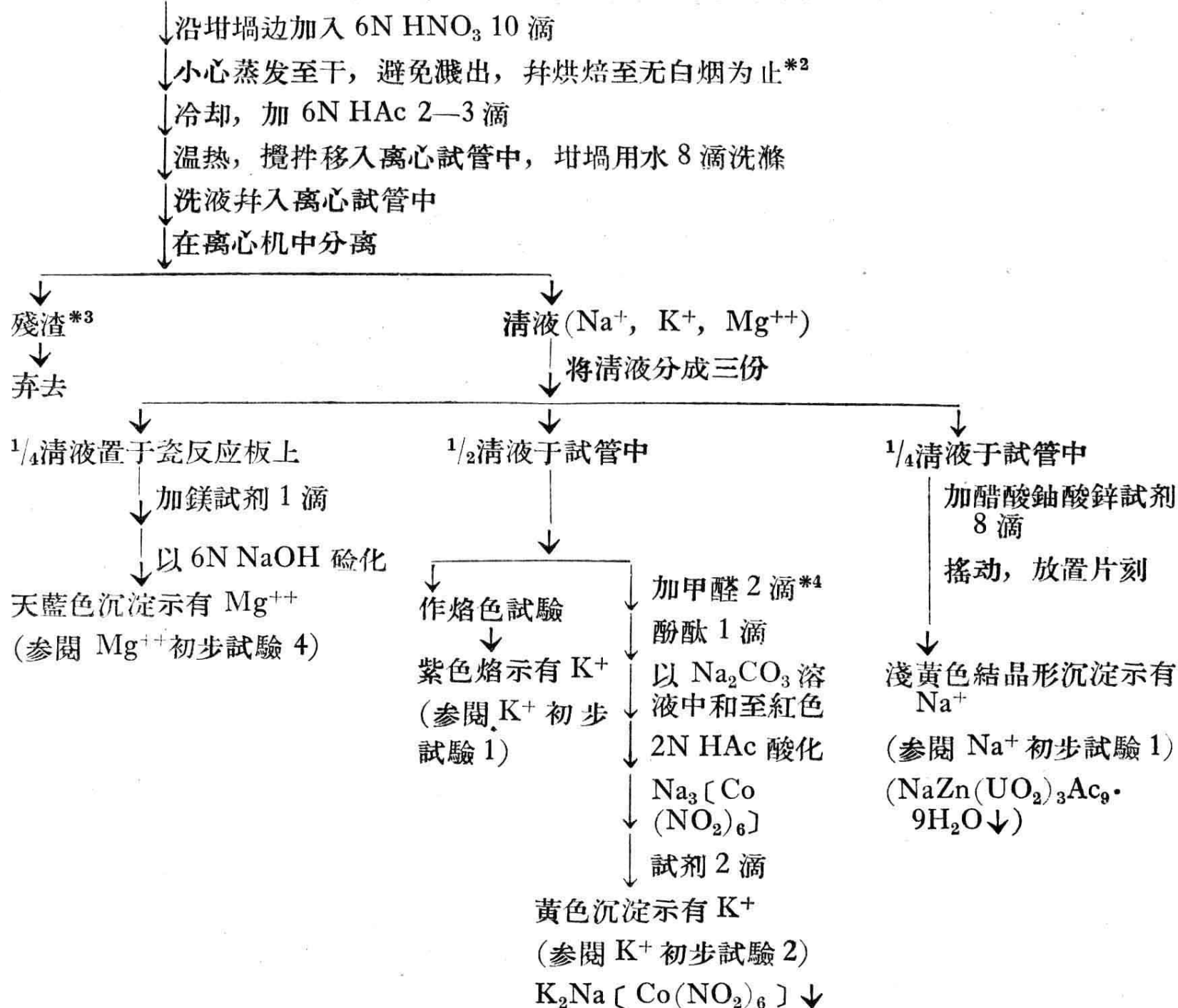
注 鎂試劑是一種有機染料，含 Mg^{++} 之溶液中加入 $NaOH$ 呈鹼性時，即生 $Mg(OH)_2$ 膠狀沉淀，此膠狀沉淀吸附鎂試劑而現藍色，在酸性溶液中鎂試劑現黃色，鹼性液中現紫紅色。

II. 第一組 陽離子混合液的分析

1. 銨的檢驗：取原試液（或第一組混合溶液）5 滴，依銨離子初步試驗 3，作銨之檢驗。

2. 鎂，鉀，鈉的檢驗：

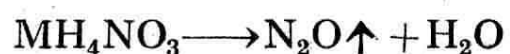
第二組陽離子分離後之溶液（或第一組混合試液 1 毫升*¹）



注 1. 第一組陽離子的鹽類一般易溶於水，因此如果發給的試料是固體，在大多數情況下可用水使之溶解，但也有某些鹽類難溶於水，可用稀酸（HAc 或 HCl）為溶劑。實驗時取固體試料 20mg，以毫升水溶解之，或以 2N 的稀酸 4—5 滴溶解，加水稀釋到 1 毫升而後進行分析。

注 2. 銨鹽必須小心除掉，有 NH_4^+ 存在時對於 K^+ 之鑑定有妨礙，因 NH_4^+ 與 K^+ 能產生極類似之沉淀，多量 NH_4^+ 之存在，將影響 Na^+ 之檢驗；對於 $Mg(OH)_2$ 之沉淀亦有妨礙， $Mg(OH)_2$ 沉淀如不生成，則鎂試驗劑的檢驗將不生效。

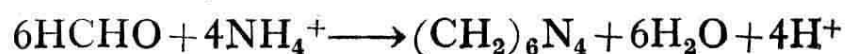
加入 HNO_2 使 NH_4^+ 成 NH_4NO_3 , 烘焙时 NH_4NO_3 較易分解。



烘焙时温度不宜过高 (不能燒到暗紅色), 因 KCl 及 NaCl 在高温时易揮发而失去; 坩埚四周亦須小心加热。

注 3. 二次烘焙后之殘渣, 有时不能完全溶解而有黑色物質, 系試剂中之有机杂质碳化所致。

注 4. 除去大量的 NH_4^+ 用上述蒸发方法, 剩余的少量 NH_4^+ 是利用 NH_4^+ 与甲醛生成六次甲基四胺的反应以除去:



第二組 陽 離 子

本組包括 Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} 三種離子, 由于本組組試劑為 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 故又稱碳酸銨組。

第二組陽離子鹽類在室溫時之溶解度(毫克/毫升水)如下表:

	碳酸鹽	鉻酸鹽	硫酸鹽	草酸鹽	亞鐵氰化物
Ca^{++}	0.013	4.00	2.00	0.0056	
Sr^{++}	0.011	1.20	0.11	0.046	
Ca^{++}	0.023	0.0083	0.0023	0.086	

I. 一般特性試驗

試驗 1. 本組離子的碳酸鹽:

取離心試管 3 個, 分別滴入 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 試液各 2 滴, 每管中各加 6N NH_4OH 1 滴, 此時應不生沉淀 (但 NH_4OH 試劑中如含有微量 $\text{CO}_3^{=}$ 時, 可能微現渾濁), 再各加 4N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 試劑 1 滴, 即有白色沉淀生成。置離心機中分離, 吸去清液, 沉淀上各加 6N HAc 2 滴觀察沉淀是否溶解。

觀察現象:



試驗 2. 本組離子的鉻酸鹽:

取離心試管 3 個。分別滴入 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 試液各 2 滴, 每管中各加 6N HAc 2 滴, NH_4Ac 2 滴, 攪拌後各加 K_2CrO_4 試劑 1 滴, 觀察沉淀是否生成:

觀察現象:



注 在 NH_4Ac 和 HAc 的混合溶液中, BaCrO_4 沉淀相當完全, SrCrO_4 , CaCrO_4 完全不沉淀:

試驗 3. 本組離子的硫酸鹽:

取離心試管 3 個, 分別滴入 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 試液各 3 滴, 各加 2N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 滴, 在水浴中加熱數分鐘, 並不絕攪拌:

觀察現象:

試驗 1. 本組離子的草酸鹽:

取離心試管 3 只, 分別滴入 Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} 試液各 3 滴, 各加 0.5N $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 1 滴, 觀察沉淀之生成。離心機分離, 吸去清液, 沉淀以熱水洗滌 2 次, 每次用水 4 滴,

棄去洗液，沉淀上加 6 N HAc 3—4 滴，沸水浴中加熱，並不絕攪拌之，觀察沉淀是否溶解。

觀察現象：

注 根據溶解度， CaC_2O_4 不溶于 HAc， SrC_2O_4 略溶， BaC_2O_4 可溶。

試驗 5. 本組離子的亞鐵氰化物：

取離心試管 3 只，分別滴入 Ba^{++} ， Sr^{++} ， Ca^{++} ，試液各 3 滴，各加 NH_4Cl 溶液 3 滴，15N NH_4OH 3 滴， $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 飽和溶液 8 滴，水浴中加熱片刻，觀察沉淀是否生成：

觀察現象：

反應式：
$$\text{Ca}^{++} + \text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \longrightarrow$$

試驗 6. 本組離子的硝酸鹽在有機溶劑中的溶解度：

取坩堝 3 只，分別滴入 Ba^{++} ， Sr^{++} ， Ca^{++} 試液各 10 滴，分別加入 6N HNO_3 3 滴，在小火上小心蒸發至干，並繼續烘焙片刻，使三種離子的硝酸鹽完全成無水狀態。冷卻，分別加入丙酮 10 滴，以干燥玻棒攪拌，觀察硝酸鹽殘渣是否溶解。

觀察現象：

注 無水 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 能溶于丙酮、酒精等溶劑， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，不溶；但去水必須完全，因 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 易溶于水， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 也能溶，去水烘焙的溫度可稍高，時間可稍久；但溫度不宜過高，否則硝酸鹽將分解成氧化物。

試驗 7. 焰色試驗：

碳酸銨組陽離子之檢定多賴焰色檢驗為輔助，故應熟習其試法及辨認火焰顏色。

1. 以潔淨鉑絲蘸取 Ba^{++} 試液在煤氣燈無色焰中灼燒之。觀察火焰之顏色：

將鉑絲浸入盛有濃鹽酸之反應板中，再取出灼燒之，焰色將再現，如此反復數次，至熟悉其顏色為止。最後將鉑絲潔淨至不再使火焰着色。

2. 照上述方法以 Sr^{++} 試液作試驗，觀察火焰之顏色：

3. 照上述方法以 Ca^{++} 試液作試驗，觀察火焰之顏色：

4. 再照上述方法以 Ba^{++} ， Sr^{++} ， Ca^{++} 混合液作試驗，使從混合物之焰色，辨認各離子之存在。

II. 第二組 陽离子混合液的分析

第三組陽离子分离后之溶液(包含第一二組陽离子)

(或取第二組之混合試液一毫升)*6

↓ 在坩堝中以小火小心蒸發至干

↓ 繼續小心加热烘焙至无白烟發生为止*1;

↓ 冷却, 加 6 N HCl 2 滴及水滴 6 滴, 温熱、攪拌, 使鹽类溶解;

↓ 移入离心試管中, 冷却、分离。

↓ 残渣棄去

↓ 清液(第一二組陽离子)

↓ 加 3 N NH_4Cl 6 滴

↓ 用 6 N NH_4OH 鹼化后再多加 1 滴*2

↓ 在水浴中温熱近沸, 加 4 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 6 滴, 攪动*3

↓ 放置 2 分鐘后, 离心机分离。

↓ 清液(第一組陽离子)

↓ 留作第一組陽离子分析之用。

↓ 沉淀 (BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3)

↓ 用热水洗滌二次, 每次用水 5 滴, 分离棄去洗滌液。

↓ 加 4 滴 2 N HNO_3 使之溶解, 將溶液轉移至坩堝中。

↓ 以小火蒸發至干, 小心烘焙, 使硝酸鹽全部成无水状态*4

↓ 冷却, 用干燥玻棒將殘渣攪成粉狀, 加丙酮 1 毫升, 攪拌。

↓ 用干燥吸管轉移溶液至干燥試管中, 用丙酮洗滌坩堝, 并將洗液并入, 离心机分离。

↓ 溶液 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

↓ 水浴中加热使丙酮蒸發

↓ 殘渣上加 5 滴水。

↓ 4 滴 NH_4Cl , 4 滴新鮮开瓶的 15 N NH_4OH , 8 滴 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 飽和溶液,

↓ 水浴中温熱并攪拌片刻

↓ 白色沉淀 $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 示有 Ca^{++}

↓ 沉淀 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

↓ 用丙酮洗滌一次, 分离除去洗液

↓ 加水 5 滴使之溶解, 如有沉淀不溶, 分离之

↓ 沉淀 (氧化物)

↓ 保留以供参考。

↓ 溶液 Sr^{++} , Ba^{++}

↓ 2 滴 3 N NH_4Ac , 2 滴 6 N HAc

↓ 水浴中加热, 趁热滴加 K_2CrO_4 使 Ba^{++} 沉淀完全*5

↓ 水浴中加热 2 分鐘, 并攪拌之; 离心机分离。

↓ 沉淀 BaCrO_4

↓ 用 2—3 滴水洗滌,

↓ 溶沉淀于少量 12 N HCl 中。

↓ 焰色試驗

↓ 綠色火焰示有 Ba^{++}

↓ 溶液 Sr^{++}

↓ 水浴中加热, 加 2 滴 2 N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

↓ 加热并攪拌片刻, 离心机分离。

↓ 沉淀 SrSO_4

↓ 加 3 N Na_2CO_3 3—4 滴。

↓ 加热煮沸, 分离棄去清液

↓ 沉淀上加 12 N HCl 2 滴

↓ 焰色試驗

↓ 猩紅色火焰示有 Sr^{++}

- 注 1. 这一部分操作目的在于除去大量的 NH_4^+ 盐，因系统分析时，第三组阳离子沉淀后之溶液中含有大量 NH_4^+ ，过量之 NH_4^+ 使 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水解，使溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 降低，使第二组碳酸盐沉淀不易完全， $(\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4\text{OH})$ ，故过量之 NH_4^+ 盐须蒸发以除去。如所用系第二组混合试液，则其中无 NH_4^+ 存在，此手续可以略去。烘焙除去铵盐时极易溅出，必须小心防止。
- 注 2. 加入适量之 NH_4OH ，以防止 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的水解，使 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 增加，第二组离子的沉淀可以完全。但 NH_4OH 的存在，将使 Mg^{++} 成氢氧化镁沉淀，故必须加入适量的 NH_4Cl ，以降低 $[\text{OH}^-]$ ，以防止 Mg^{++} 的沉淀。
- 注 3. 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 试剂后， BaCO_3 ， SrCO_3 ， CaCO_3 将沉淀出，此时溶液应加热并搅拌，其目的是①使沉淀凝集成粗粒状以便分离，② BaCO_3 ， SrCO_3 ， CaCO_3 有成过饱和状态的可能，搅拌可促使其沉淀，③热溶液中可防止 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCO}_3$ 沉淀，④可使 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 反应之平衡向左移，但如加热至沸腾，则 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 将分解。
- 注 4. 利用无水硝酸盐在丙酮中溶解度的不同，使 Ca^{++} 与 Ba^{++} ， Sr^{++} 分离；因此去水必须完全，加热可稍久，但加热温度不宜过高，否则硝酸盐将分解成氧化物。硝酸盐易吸水，故不宜久置于空气中。
- 在进行这一操作步骤时，需用干燥试管、吸管、搅棒，因此在实验开始时应预先将试管、吸管及搅棒，在石棉网上用小火烘干。
- 注 5. 沉淀作用已否完全可试验如下：置试管于离心机中摇动之，使 BaCrO_4 沉淀沉下，然后小心滴入 K_2CrO_4 ，仔细观察上面清液中是否又有混浊产生，如无混浊产生，表示沉淀已完全，不必再加 K_2CrO_4 。
- 注 6. 如试料系固体，可用水或稀酸 (6N HCl) 溶解，而后分析，如第一组混合液分析注 1 中所述。
- 如样品既不溶于水也不溶于稀酸，那可能是本组离子的硫酸盐，应使之转化为碳酸盐，然后溶解进行分析。
- 此时取样品 20mg，加 4N Na_2CO_3 溶液 10 滴，煮沸数分钟，分离弃去溶液，沉淀以 Na_2CO_3 溶液反复处理三、四次，最后所得沉淀溶于 HAc，加水稀释至一升，而后进行分析。

第三組 陽 離 子

本組包括 Ni^{++} ; Co^{++} ; Al^{+++} ; Cr^{+++} ; Zn^{++} ; Fe^{+++} (Fe^{++}); Mn^{++} 七種離子，在 NH_4OH 溶液內通入 H_2S 時， Al^{+++} , Cr^{+++} ，生成氫氧化物沉淀，其他離子則生成硫化物沉淀，因為本組之組試劑為 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (NH_4OH 溶液中通 H_2S 生 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$)，故又稱硫化銨組。

I. 一般特性試驗

試驗 1. 兩性作用試驗：——與 NaOH 的作用。

取離心試管 3 只，分別置入 Ni^{++} ; Co^{++} ; Al^{+++} ; Cr^{+++} ; Zn^{++} ; Fe^{+++} ; Fe^{++} 及 Mn^{++} 試液各三滴，各加 $0.5\text{ N} \cdot \text{NaOH}$ 1 微滴，搖動，觀察沉淀之生成*¹。再加 $6\text{ N} \cdot \text{NaOH}$ 2 滴，搖動，必要時于水浴中溫熱之*²。觀察沉淀是否溶解。再各加 6% H_2O_2 3 滴，并溫熱之，觀察所發生的變化。

_____ 等離子不溶于過量 NaOH 不顯兩性，

_____ 等離子溶于過量 NaOH 顯兩性。

注 1. Mn^{++} 及 Fe^{++} 與 NaOH 生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀，在空氣中立即氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

注 2. CrO_2^- 在熱溶液中易水解成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀。故加熱後 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀將不溶解。

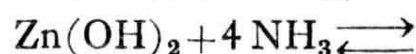
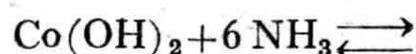
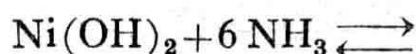
試驗 2. 生成絡離子的試驗——與 NH_4OH 之作用。

取離心試管 8 只，分別置入 Ni^{++} ; Co^{++} ; Al^{+++} ; Cr^{+++} ; Zn^{++} ; Fe^{+++} ; Fe^{++} Mn^{++} 試液各 3 滴，各加 $1\text{ N} \text{ NH}_4\text{OH}$ 1 滴，搖動之，觀察沉淀之生成；再加 $6\text{ N} \text{ NH}_4\text{OH}$ 2 滴及 $3\text{ N} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 2 滴，搖動之，觀察沉淀是否溶解。

_____ 等離子不溶于過量 NH_4OH 中，不生成絡離子，

_____ 等離子溶于過量 NH_4OH 中，生成絡離子。

反應式：



試驗 3. a. 硫化物的性質——與 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的作用；

取離心管 8 只，分別置 Ni^{++} ; Co^{++} ; Al^{+++} ; Cr^{+++} ; Fe^{+++} ; Fe^{++} ; Zn^{++} ，及 Mn^{++} 試液各 3 滴，各加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑 3 滴，(Al^{+++} ; Cr^{+++} ; 溶液中各加一滴)，搖動并置水浴中溫熱，离心机中分離，吸棄清液，用水洗滌沉淀，置离心机中分離，吸棄洗液，觀察沉淀之顏色。沉淀上各加 $2\text{ N} \cdot \text{HCl}$ 3 滴，攪拌之，觀察沉淀是否溶解。在不溶沉淀上再加入 $16\text{ N} \text{ HNO}_3$ 各 2 滴，觀察有何現象發生。

加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 試劑後 _____ 等離子成硫化物沉淀，

_____ 等離子成氫氧化物沉淀*¹； _____

等沉淀溶于稀鹽酸中*²， _____ 等沉淀不溶于稀鹽酸中。

注 1. 由于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 的水解， $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中含有 OH^- ，其濃度超過 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶度積，故 Al^{+++} , Cr^{+++} 成氫氧化物沉淀。

注 2. Fe_2S_3 溶于鹽酸时, 生成的 H_2S 使 Fe^{+++} 还原, 同时生成白色硫黄沉淀

$$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Fe}^{++} + \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{S}\uparrow$$

試驗 3. b. 硫化物之性質——与硫代乙酰胺的作用。

取离心試管 8 只, 分別放置 Ni^{++} , Co^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , Fe^{++} , Er^{++} , 及 Mn^{++} 試液各 5 滴, 各加 1N HCl 1 滴酸化, 并各加入 5% 硫代乙酰胺溶液 1 滴; 然后在各試管中分別加入 6N NH_4OH 以鹼化之, 置沸水浴中, 加热 3 分鐘, 观察有何現象發生。离心机中分离, 吸棄清液, 用水洗滌沉淀, 置离心机中分离, 吸棄洗液; 沉淀上各加 2N HCl 5 滴, 攪拌之, 观察沉淀是否溶解。在不溶沉淀上再加入 16N HNO_3 各 2 滴, 观察有何現象發生。

在鹼性溶液中加硫代乙酰胺加热时 _____ 等离子成硫化物沉淀, _____ 等离子成氢氧化物沉淀。

在加入稀鹽酸时 _____ 等沉淀溶解 _____ 等沉淀不溶解。

將試驗 1, 2, 3, 所得結果填入下列表格中, 并写出生成物的分子式及顏色。

第三組陽离子对于試剂之作用

試驗	試 剂		Ni^{++}	CO^{++}	Al^{+++}	Cr^{+++}	Zn^{++}	Fe^{+++}	Fe^{++}	Mn^{++}
1	NaOH	等量								
		过量								
	NaOH 及 H_2O_2	过量								
2	NH_4OH	等量								
		过量								
3	a. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$									
	b. 硫代乙酰胺									
	硫化物沉淀加 2N HCl									

II. 个 別 試 驗

鎳 离 子 Ni^{++}

試驗 1. 置 Ni^{++} 試液 1 滴于瓷反应板上加 6N NH_4OH 至微鹼性, 再加二乙醯二肟試剂 1 滴*1.2。

观察現象:

反应式:
$$2(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2 + \text{Ni}^{++} \rightleftharpoons$$

注 1. 在強酸溶液中沉淀难以产生，但氨过濃时則將生成 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$ 絡离子而影响試驗之灵敏度，故以微鹼性为最适宜。

注 2. Fe^{+++} , Fe^{++} , Mn^{++} 等存在时对这一反应有干扰。因此当这些离子可能存在时，应依試驗 2 进行。

試驗 2. 置試液一滴于表面玻璃上，加 3% H_2O_2 ，4 N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 3 N NH_4OH 各一滴。攪和后，以毛細吸管吸取其溶液，然后使管端紧压在預先用二乙酰二肟試剂潤湿并已烘干的濾紙上，讓溶液慢慢流出，在紙上展开。 Ni^{++} 存在时生成玫瑰紅色的环，量多时則整个斑点显玫瑰紅色。

試驗 3. 硼砂珠試法：取潔淨鉑絲一根，在煤气灯氧化焰中燒紅，乘热蘸取硼砂粉 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 少許，再置氧化焰中灼燒之，开始时，硼砂粉膨脹，嗣即溶化成透明无色之小珠，于是蘸 Ni^{++} 試液 1 小滴 (或粉狀試料少許)，置氧化焰中強热，使之熔融，生成偏硼酸鎳 $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ 或其复鹽 $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{BO}_2)_4$ 使硼砂珠呈棕色。如試液太稀，則顏色过淺，不易观察，可重复蘸取試液并灼燒之。

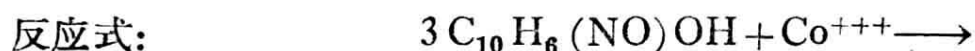


鈷 离 子 Co^{++}

試驗 1. 置 Co^{++} 試液 1 滴于試管中，加 6 N HAc 1 滴使呈酸性后加入 α 亞硝基 β 萘酚試剂 1 滴，水浴中溫热之。

观察現象：

注 α 亞硝基 β 萘酚將 Co^{++} 氧化成 Co^{+++} ，并与之結合成紅棕色沉淀。



試驗 2. 置 Co^{++} 試液 1 滴于瓷反应板上，加 KCNS 結晶数小粒及丙酮 2 滴。

观察現象：



注 如溶液中有 Fe^{+++} 存在时則將生成紅色之 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ，妨碍 Co^{++} 之檢驗，此时可加 NaF 粉少許，使生成极安定之无色 FeF_6^{3-} 絡离子，紅色褪去， Fe^{+++} 的妨碍可避免。

鋁 离 子 Al^{+++}

試驗 1. 置 Al^{+++} 試液 3 滴于試管中，加 3 N NH_4Ac 及鋁試剂各 2 滴，搖动，使之混和，靜置 2—3 分鐘后，加 6 N $\cdot \text{NH}_4\text{OH}$ 至呈微鹼性*¹，再加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ *² 3 滴，置水浴中微热之。

观察現象：

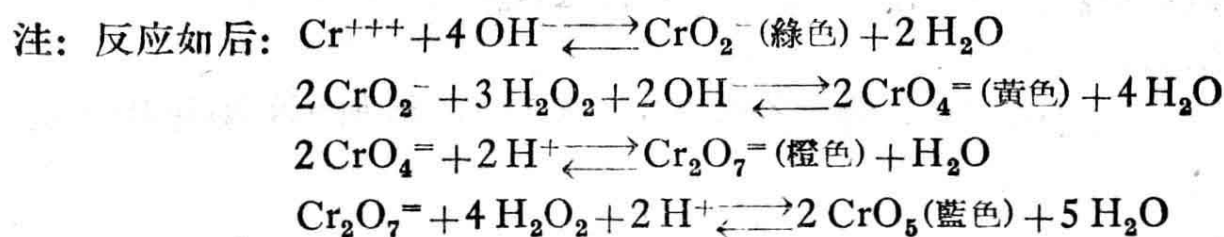
注 1. 鋁試剂系一种有机染料，在微鹼性溶液中，被 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 膠狀沉淀吸附而生成紅色沉淀色料。

注 2. Fe^{+++} , Cr^{+++} , Ca^{++} 也生成与鋁同样的紅色沉淀色料，但 Cr^{+++} 所生成的沉淀色料可被 NH_4OH 分解，而 Ca^{++} 所生成的沉淀色料被 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 分解， Fe^{+++} 离子則应先行除去。

鉻 离 子 Cr^{+++}

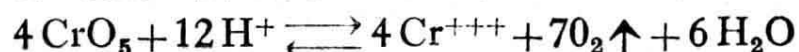
試驗 1. 置 Cr^{+++} 試液 4 滴于試管中加 6 N NaOH 3 滴，然后加 6 % H_2O_2 3—4 滴，置沸水浴中加热，此时溶液应現 $\text{CrO}_4^{=}$ 的黄色，冷却，加乙醚 8 滴及 H_2O_2 2 滴，以 6 N HNO_3 酸化，并輕搖之。

观察現象：



CrO_5 易溶于乙醚而使乙醚層呈深藍色。

CrO_5 不稳定，极易分解而褪色，其分解反应如下：



鋅 离 子 Zn^{++}

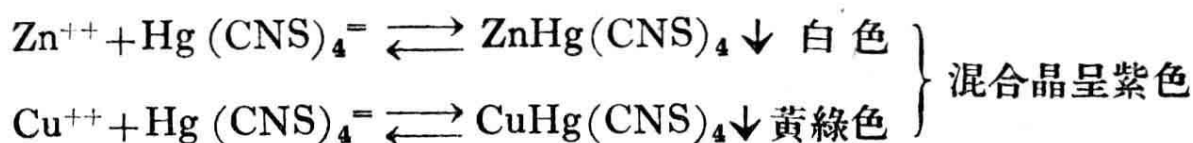
試驗 1. 置 Zn^{++} 試液 1 滴于瓷反应板上，以 6 N H_2SO_4 1 滴酸化*¹ 之，加 0.02 % CuSO_4 溶液 1 滴*²，于是再加硫氰酸汞鉍試剂 1 滴，以玻棒攪擦之。

观察現象：

注 1. 做这試驗时，溶液必須酸化，因在鹼性溶液中，硫氰酸汞鉍試剂將分解而生成 HgO 沉淀。

注 2. 硫酸銅太多时，得污綠色或黑色之沉淀，影响試驗。

注 3. 所生成之紫色晶形沉淀为 $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$ 及 $\text{CuHg}(\text{CNS})_4$ 之混合晶体。



Co^{++} 与此試剂生成 $\text{CoHg}(\text{CNS})_4$ 之藍色沉淀，故做这試驗时，不能有 Co^{++} 存在， Fe^{+++} 則能生成血紅色之 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ，可加入少許 NaF 粉以去除之。

鐵 离 子 Fe^{+++}

試驗 1. 置 Fe^{+++} 試液 1 滴于試管中，加水 5 滴，再加 KCNS 試剂 1 滴。

观察現象：



試驗 2. 置 Fe^{+++} 試液 1 滴于試管中，加 6 N $\cdot$ HCl 1 滴，再加 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試剂一滴：

观察現象：



注 所生沉淀即通常所称之普魯士藍。

如 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 与 Fe^{+++} 作用，則所得者为 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 之棕色溶液。

亞鐵離子 Fe^{++}

試驗 1. 置 Fe^{++} 試液 1 滴于反應板上，加 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 試劑 1 滴。

觀察現象：

反應式：
$$3\text{Fe}^{++} + 2\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightleftharpoons$$

注 所生藍色沉淀即通常所稱之滕氏藍。

如以 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 與 Fe^{++} 作用，則產生白色之 $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀，但在空氣中立即氧化成藍色之 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 沉淀。

試驗 2. 置 Fe^{++} 試液 1 滴于試管中，加二乙醯二肼試劑 1 滴，再加 6 N NH_4OH 1 滴使之鹼化。

觀察現象：

注 1. Fe^{++} 于 NH_4OH 溶液中與二乙醯二肼產生紅色可溶性之內絡化合物。

$$\text{Fe}^{++} + 2\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_8\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}^+ \text{ 血紅色}$$

注 2. Ni^{++} ; Co^{++} ; Cu^{++} ; 離子與此試驗發生干擾，故須先行除去。

錳離子 Mn^{++}

試驗 1. 置 Mn^{++} 試液 1 滴于離心試管中，加水 2 滴及 6 N HNO_3 5 滴，再加入固體 NaBiO_3 少許，攪拌，然後放入離心機中沉降之。觀察清液的顏色。

觀察現象：

反應式：
$$2\text{Mn}^{++} + 5\text{NaBiO}_3 + 14\text{H} \rightleftharpoons$$