實驗二十二　定性分析 Ⅲ：第三族陽離子

目的　　利用沉澱與分離法鑑定第三族陽離子。

原理　　第三族陽離子 Cr^{3+}、Al^{3+}、Fe^{3+}及 Ni^{2+}的分析，第一步先以氫氧化鈉，NaOH,及次氯酸鈉處理溶液，OCl^-離子會將 Cr^{3+}氧化成 CrO_4^{2-}而溶於溶液中：

$$2Cr^{3+}(aq)+ 3OCl^-(aq)+ 10OH^-(aq) \rightarrow 2CrO_4^{2-}(aq)+ 3Cl^-(aq) + 5H_2O(l) \quad (22.1)$$

同時，Al^{3+}可與過量 OH^-形成$[Al(OH)_4]^-$錯合離子：

$$Al^{3+}(aq) + 4\ OH^-(aq) \rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) \quad (22.2)$$

相反地，同族裡另兩個離子在相同的條件下會形成不溶氫氧化物沉澱：

$$Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow Ni(OH)_2(s) \quad (22.3)$$

黃綠色

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) \quad (22.4)$$

紅褐色

Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子，無法像 Al^{3+}與 OH^-形成錯合離子，也不似 Cr^{3+}具有穩定的高氧化狀態，因此無法繼續被 OCl^-氧化。

為了分離鋁與鉻，將含 CrO_4^{2-}及$[Al(OH)_4]^-$離子的溶液酸化，如此將可破壞$[Al(OH)_4]^-$錯合離子：

$$[Al(OH)_4]^-(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 4\ H_2O(l) \quad (22.5)$$

再於溶液中加入氨水溶液，將會有白色膠狀氫氧化鋁沉澱生成，此反應包括兩個步驟：

$$3\ NH_3(aq) + 3H_2O(l) \rightleftharpoons 3\ NH_4^+(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

$$\underline{Al^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s)}$$

$$Al^{3+}(aq) + 3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+(aq) \quad (22.6)$$

NH_4OH 稀溶液所含 OH^-濃度太低，因而反應(22.2)之$[Al(OH)_4]^-$錯合離子

不會形成。Al^{3+}的確定，可將 $Al(OH)_3$ 沉澱(溶液 pH 在 5 ~ 7.2 之間)用醋酸溶解，再加入鋁試劑($C_{22}H_{13}O_9^-$)反應，如有 $Al(C_{22}H_{13}O_9)_3$ 紅色沉澱，則代表有 $Al^{3+}(aq)$存在。

$$Al(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \quad (22.7)$$

$$Al^{3+}(aq) + 3\ C_{22}H_{13}O_9^-(aq) \rightarrow Al(C_{22}H_{13}O_9)_3(s) \quad (22.8)$$

Al^{3+}沉澱後剩下的 CrO_4^{2-}溶液，可藉加入 $BaCl_2$ 溶液形成 $BaCrO_4$ 黃色沉澱作進一步檢驗：

$$Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaCrO_4(aq) \quad (22.9)$$

黃色

將 $BaCrO_4$ 溶於酸中，再加入過氧化氫(H_2O_2)，此時溶液將因過氧化物的形成而變成深藍色，此過氧化物可能為 CrO_5，反應可表示如下：

$$2BaCrO_4(s) + 4H^+(aq) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow 2Ba^{2+}(aq) + 2CrO_5(aq) + 6H_2O(l) \quad (22.10)$$

藍色

將反應(22.3)及(22.4)所得 $Ni(OH)_2$ 及 $Fe(OH)_3$ 混合沉澱溶於硝酸，此為典型酸鹼中和反應：

$$Ni(OH)_2(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l) \quad (22.11)$$

$$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \quad (22.12)$$

然後再加入 NH_3 溶液，以分離 Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子，Ni^{2+}會形成淺藍色 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$錯合離子留於溶液中：

$$Ni^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) \quad (22.13)$$

而 Fe^{3+}，因無法與氨錯合，將再以 $Fe(OH)_3$ 沉澱析出：

$$3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 3\ NH_4^+(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+(aq) \quad (22.14)$$

紅褐色

溶液中 Ni^{2+}的確定可藉加入有機試劑丁二酮二肟(dimethylglyoxime, DMG, $CH_3—C(=NOH)—C(=NOH)—CH_3$) 此試劑可與 Ni^{2+}作用而生成玫瑰色之沉澱：

$$Ni^{2+}(aq) + 2\ C_4H_8N_2O_2(aq) \rightarrow \underset{\text{玫瑰色}}{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2(s)} + 2\ H^+(aq) \qquad (22.15)$$

Fe^{3+}的確定，則將 $Fe(OH)_3$ 沉澱用 HCl 溶解(反應(22.10))，再加入 KSCN 溶液，如有 Fe(III)，則會形成血紅色$[FeSCN]^{2+}$錯合離子：

$$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \qquad (22.16)$$

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow \underset{\text{血紅色}}{[FeSCN]^{2+}(aq)} \qquad (22.17)$$

器材　離心機，離心管，滴管，試管夾，試管架，量筒，玻棒，燒杯，錶玻璃，紅色石蕊試紙，藍色石蕊試紙，棉手套，標籤紙，恆溫水槽(設定高溫)

藥品　0.1 M $Fe(NO_3)_3$，0.1 M $Ni(NO_3)_2$，0.1 M $Al(NO_3)_3$，0.1 M $Cr(NO_3)_3$，6 M NH_4OH，6 M HCl，6 M NaOH，6 M HNO_3，1 M NaClO，6 M HOAc，1 M $BaCl_2$，0.1 % 鋁試劑($C_{22}H_{23}N_3O_9$)，3 % H_2O_2，1 % dimethylglyoxime reagent (DMG)，0.5 M KSCN，未知溶液

實驗步驟

＊預備工作　取等體積的 0.1 M $Fe(NO_3)_3$，0.1 M $Ni(NO_3)_2$，0.1 M $Al(NO_3)_3$ 及 0.1 M $Cr(NO_3)_3$ 充分混合(助教準備)，此為第三族陽離子的混合溶液。

1. Cr^{3+}的氧化與不溶氫氧化物的分離　(參考式(22.1) ~ (22.4))
   a. 於乾淨的離心管中加入 1 mL (約 20 滴)第三族陽離子的混合溶液，再加入 1 mL 6 M NaOH，沸水浴煮沸約 2 分鐘(不時攪拌溶液)。
   b. 停止加熱，慢慢加入 1 mL 1 M 次氯酸鈉(NaOCl)溶液，攪拌均勻，再沸水浴煮沸約 2 分鐘，加入 8 滴 6 M NH_4OH，繼續煮沸 2 分鐘，離心，Fe^{3+}及 Ni^{2+}將以氫氧化物沉澱析出，$Cr(CrO_4^{2-})$及$[Al(OH)_4]^-$離子則留於溶液中。

c. 將溶液倒入另一離心管內，留待步驟 2 使用。用 2 mL H_2O 及 10 滴 6 M NaOH 清洗沉澱，徹底攪拌，離心，倒棄離心液，並加 1 mL 6 M HNO_3 於沉澱中，留置試管至步驟 5 使用。

2. Al^{3+}及 Cr^{3+}之分離　(參考式(22.5)，(22.6))

將上步驟含 CrO_4^{2-}及$[Al(OH)_4]^-$溶液之離心管，逐滴加入 6 M 醋酸(HOAc)，直至攪拌後溶液對石蕊試紙呈酸性，再逐滴加入 6 M NH_4OH，直至溶液對石蕊試紙呈鹼性，再加 10 滴過量，攪拌溶液約 1 分鐘，使反應達平衡，如溶液中含有 Al^{3+}，則有白色透明膠狀沉澱物浮於澄清溶液(可能是黃色)上，離心，並將離心液倒入另一離心管，留待步驟 4 使用，用 1 mL H_2O 清洗沉澱，同時在沸水浴中加熱(約 30 秒)並攪拌，離心，倒掉離心液。

3. Al^{3+}的確定　(參考式(22.7)，(22.8))

上步驟所得之沉澱若為白色透明膠狀物，則可作為 Al^{3+}的初步確認，進一步的確認可將沉澱加入 2 滴 6 M 醋酸及 3 mL H_2O，攪拌，使沉澱溶解，加入 2 滴 0.1 % 鋁試劑(顏色為橘黃色)，攪拌，如溶液呈現紅色或產生紅色沉澱，則表示含有 Al^{3+}。

4. Cr^{3+}的確定　(參考式(22.9)，(22.10))

步驟 2 之離心管若為黃色，則可能含有 Cr^{3+}，加 6 滴 1 M $BaCl_2$ 於離心管內，攪拌，如有 Cr^{3+}存在，將有精細的 $BaCrO_4$ 黃色沉澱生成，將離心管在沸水浴中加熱數分鐘，離心，倒掉離心液，用 2 mL H_2O 清洗沉澱，再離心，並倒掉清洗液，加 5 滴 6 M HNO_3 於沉澱中，攪拌以溶解 $BaCrO_4$，加 1 mL H_2O，攪拌橘色溶液直至 $BaCrO_4$ 完全溶解，再加入 2 滴 3 % H_2O_2 溶液，如溶液變為深藍色(此深藍色溶液為 CrO_5，是過氧化物，不穩定，可能很快就消失)，即可確定溶液中含有 Cr^{3+}。

5. Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子之分離　(參考式(22.11) ~ (22.14))

將第一步所得沉澱之 HNO_3 溶液攪拌，以使沉澱溶解，如有必要，可將離心管在沸水浴中加熱，逐滴加入 6 M NH_4OH 直至溶液對石蕊試紙呈鹼性，此時 Fe^{3+}會再以 $Fe(OH)_3$ 褐色沉澱析出，再加 10 滴 6 M NH_4OH 並攪拌溶液，以使所有 Ni^{2+}形成$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$錯合離子(淺藍色溶液)，離心，並將離心液倒入另一離心管。

6. Ni^{2+}的確定　(參考式(22.15))

將上步驟含離心液之離心管加入 4 滴 1% DMG(丁二酮二肟)，如有玫瑰色沉澱出現，則可確定 Ni^{2+}離子存在。

7. Fe^{3+}的確定　(參考式(22.16)，(22.17))

將步驟 5 所得之沉澱加入 6 滴 6 M HCl 以溶解沉澱，加 2 mL H_2O，攪拌溶液，最後再加 2 滴 0.5 M KSCN，如溶液呈現血紅色，則可肯定含有 Fe^{3+}離子。

8. 未知溶液的分析

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

9. 實驗結束，將確定結果的試管依序排好，經助教檢查完後，將廢液倒入廢液桶。

10. 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。

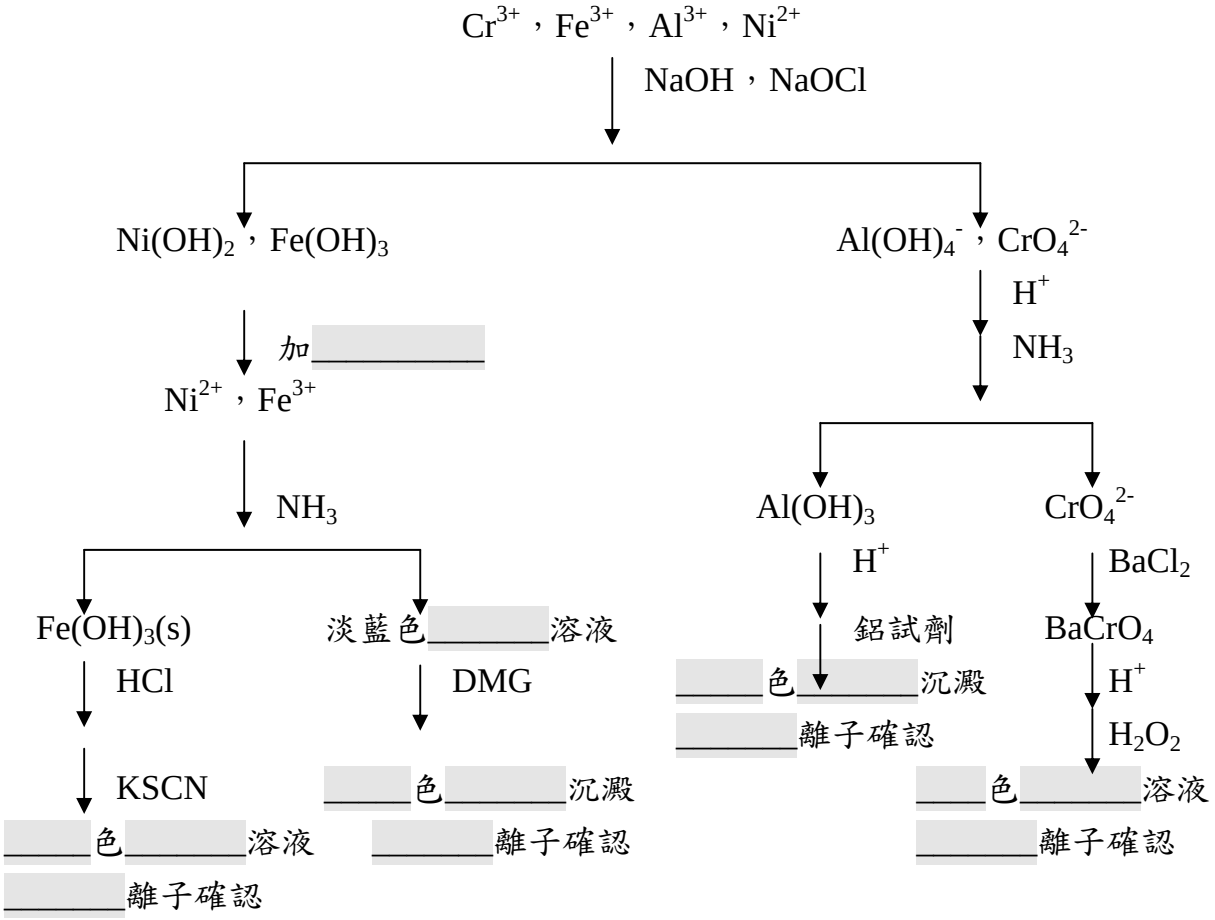
實驗二十二　定性分析 III：第三族陽離子

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. 完成第三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. 完成且平衡下列離子方程式：
   a. Cr^{3+}的確定反應

   b. Al^{3+}的確定反應

   c. Fe^{3+}的確定反應

   d. Ni^{2+}的確定反應

2. 有一可能含有任何第三族陽離子的溶液，當溶液為鹼性時加入 ClO^-後，溶液呈黃色，且生成有顏色的沉澱，而當溶液為酸性時，加入 NH_3 並沒有任何影響，如將有色沉澱溶於硝酸，再加入過量的 NH_3，溶液變為藍色，但無任何沉澱生成。而根據以上資料，溶液中有那些離子存在？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

實驗二十二　定性分析 Ⅲ：第三族陽離子

目的　　利用沉澱與分離法鑑定第三族陽離子。

原理　　第三族陽離子 Cr^{3+}、Al^{3+}、Fe^{3+}及 Ni^{2+}的分析，第一步先以氫氧化鈉，NaOH,及次氯酸鈉處理溶液，OCl^-離子會將 Cr^{3+}氧化成 CrO_4^{2-}而溶於溶液中：

$$2Cr^{3+}(aq)+ 3OCl^-(aq)+ 10OH^-(aq) \rightarrow 2CrO_4^{2-}(aq)+ 3Cl^-(aq) + 5H_2O(l) \quad (22.1)$$

同時，Al^{3+}可與過量 OH^-形成$[Al(OH)_4]^-$錯合離子：

$$Al^{3+}(aq) + 4\ OH^-(aq) \rightarrow [Al(OH)_4]^-(aq) \quad (22.2)$$

相反地，同族裡另兩個離子在相同的條件下會形成不溶氫氧化物沉澱：

$$Ni^{2+}(aq) + 2\ OH^-(aq) \rightarrow Ni(OH)_2(s) \quad (22.3)$$

黃綠色

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s) \quad (22.4)$$

紅褐色

Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子，無法像 Al^{3+}與 OH^-形成錯合離子，也不似 Cr^{3+}具有穩定的高氧化狀態，因此無法繼續被 OCl^-氧化。

為了分離鋁與鉻，將含 CrO_4^{2-}及$[Al(OH)_4]^-$離子的溶液酸化，如此將可破壞$[Al(OH)_4]^-$錯合離子：

$$[Al(OH)_4]^-(aq) + 4\ H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 4\ H_2O(l) \quad (22.5)$$

再於溶液中加入氨水溶液，將會有白色膠狀氫氧化鋁沉澱生成，此反應包括兩個步驟：

$$3\ NH_3(aq) + 3H_2O(l) \rightleftharpoons 3\ NH_4^+(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

$$\underline{Al^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s)}$$

$$Al^{3+}(aq) + 3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow Al(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+(aq) \quad (22.6)$$

NH_4OH 稀溶液所含 OH^-濃度太低，因而反應(22.2)之$[Al(OH)_4]^-$錯合離子

不會形成。Al^{3+}的確定，可將 $Al(OH)_3$ 沉澱(溶液 pH 在 5 ~ 7.2 之間)用醋酸溶解，再加入鋁試劑($C_{22}H_{13}O_9^-$)反應，如有 $Al(C_{22}H_{13}O_9)_3$ 紅色沉澱，則代表有 $Al^{3+}(aq)$存在。

$$Al(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Al^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \quad (22.7)$$

$$Al^{3+}(aq) + 3\ C_{22}H_{13}O_9^-(aq) \rightarrow Al(C_{22}H_{13}O_9)_3(s) \quad (22.8)$$

Al^{3+}沉澱後剩下的 CrO_4^{2-}溶液，可藉加入 $BaCl_2$ 溶液形成 $BaCrO_4$ 黃色沉澱作進一步檢驗：

$$Ba^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow BaCrO_4(aq) \quad (22.9)$$

黃色

將 $BaCrO_4$ 溶於酸中，再加入過氧化氫(H_2O_2)，此時溶液將因過氧化物的形成而變成深藍色，此過氧化物可能為 CrO_5，反應可表示如下：

$$2BaCrO_4(s) + 4H^+(aq) + 4H_2O_2(aq) \rightarrow 2Ba^{2+}(aq) + 2CrO_5(aq) + 6H_2O(l) \quad (22.10)$$

藍色

將反應(22.3)及(22.4)所得 $Ni(OH)_2$ 及 $Fe(OH)_3$ 混合沉澱溶於硝酸，此為典型酸鹼中和反應：

$$Ni(OH)_2(s) + 2\ H^+(aq) \rightarrow Ni^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l) \quad (22.11)$$

$$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \quad (22.12)$$

然後再加入 NH_3 溶液，以分離 Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子，Ni^{2+}會形成淺藍色 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$錯合離子留於溶液中：

$$Ni^{2+}(aq) + 6\ NH_3(aq) \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) \quad (22.13)$$

而 Fe^{3+}，因無法與氨錯合，將再以 $Fe(OH)_3$ 沉澱析出：

$$3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow 3\ NH_4^+(aq) + 3\ OH^-(aq)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$$

$$Fe^{3+}(aq) + 3\ NH_3(aq) + 3\ H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\ NH_4^+(aq) \quad (22.14)$$

紅褐色

溶液中 Ni^{2+}的確定可藉加入有機試劑丁二酮二肟(dimethylglyoxime, DMG, $CH_3—C(=NOH)—C(=NOH)—CH_3$) 此試劑可與 Ni^{2+}作用而生成玫瑰色之沉澱：

$$Ni^{2+}(aq) + 2\ C_4H_8N_2O_2(aq) \rightarrow \underset{\text{玫瑰色}}{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2(s)} + 2\ H^+(aq) \qquad (22.15)$$

Fe^{3+}的確定，則將 $Fe(OH)_3$ 沉澱用 HCl 溶解(反應(22.10))，再加入 KSCN 溶液，如有 Fe(III)，則會形成血紅色$[FeSCN]^{2+}$錯合離子：

$$Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 3\ H_2O(l) \qquad (22.16)$$

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightarrow \underset{\text{血紅色}}{[FeSCN]^{2+}(aq)} \qquad (22.17)$$

器材　離心機，離心管，滴管，試管夾，試管架，量筒，玻棒，燒杯，錶玻璃，紅色石蕊試紙，藍色石蕊試紙，棉手套，標籤紙，恆溫水槽(設定高溫)

藥品　0.1 M $Fe(NO_3)_3$，0.1 M $Ni(NO_3)_2$，0.1 M $Al(NO_3)_3$，0.1 M $Cr(NO_3)_3$，6 M NH_4OH，6 M HCl，6 M NaOH，6 M HNO_3，1 M NaClO，6 M HOAc，1 M $BaCl_2$，0.1 % 鋁試劑($C_{22}H_{23}N_3O_9$)，3 % H_2O_2，1 % dimethylglyoxime reagent (DMG)，0.5 M KSCN，未知溶液

實驗步驟

＊預備工作　取等體積的 0.1 M $Fe(NO_3)_3$，0.1 M $Ni(NO_3)_2$，0.1 M $Al(NO_3)_3$ 及 0.1 M $Cr(NO_3)_3$ 充分混合(助教準備)，此為第三族陽離子的混合溶液。

1. Cr^{3+}的氧化與不溶氫氧化物的分離　(參考式(22.1) ~ (22.4))
   a. 於乾淨的離心管中加入 1 mL (約 20 滴)第三族陽離子的混合溶液，再加入 1 mL 6 M NaOH，沸水浴煮沸約 2 分鐘(不時攪拌溶液)。
   b. 停止加熱，慢慢加入 1 mL 1 M 次氯酸鈉(NaOCl)溶液，攪拌均勻，再沸水浴煮沸約 2 分鐘，加入 8 滴 6 M NH_4OH，繼續煮沸 2 分鐘，離心，Fe^{3+}及 Ni^{2+}將以氫氧化物沉澱析出，$Cr(CrO_4^{2-})$及$[Al(OH)_4]^-$離子則留於溶液中。

c. 將溶液倒入另一離心管內，留待步驟 2 使用。用 2 mL H_2O 及 10 滴 6 M NaOH 清洗沉澱，徹底攪拌，離心，倒棄離心液，並加 1 mL 6 M HNO_3 於沉澱中，留置試管至步驟 5 使用。

2. Al^{3+}及 Cr^{3+}之分離　(參考式(22.5)，(22.6))

將上步驟含 CrO_4^{2-}及$[Al(OH)_4]^-$溶液之離心管，逐滴加入 6 M 醋酸(HOAc)，直至攪拌後溶液對石蕊試紙呈酸性，再逐滴加入 6 M NH_4OH，直至溶液對石蕊試紙呈鹼性，再加 10 滴過量，攪拌溶液約 1 分鐘，使反應達平衡，如溶液中含有 Al^{3+}，則有白色透明膠狀沉澱物浮於澄清溶液(可能是黃色)上，離心，並將離心液倒入另一離心管，留待步驟 4 使用，用 1 mL H_2O 清洗沉澱，同時在沸水浴中加熱(約 30 秒)並攪拌，離心，倒掉離心液。

3. Al^{3+}的確定　(參考式(22.7)，(22.8))

上步驟所得之沉澱若為白色透明膠狀物，則可作為 Al^{3+}的初步確認，進一步的確認可將沉澱加入 2 滴 6 M 醋酸及 3 mL H_2O，攪拌，使沉澱溶解，加入 2 滴 0.1 % 鋁試劑(顏色為橘黃色)，攪拌，如溶液呈現紅色或產生紅色沉澱，則表示含有 Al^{3+}。

4. Cr^{3+}的確定　(參考式(22.9)，(22.10))

步驟 2 之離心管若為黃色，則可能含有 Cr^{3+}，加 6 滴 1 M $BaCl_2$ 於離心管內，攪拌，如有 Cr^{3+}存在，將有精細的 $BaCrO_4$ 黃色沉澱生成，將離心管在沸水浴中加熱數分鐘，離心，倒掉離心液，用 2 mL H_2O 清洗沉澱，再離心，並倒掉清洗液，加 5 滴 6 M HNO_3 於沉澱中，攪拌以溶解 $BaCrO_4$，加 1 mL H_2O，攪拌橘色溶液直至 $BaCrO_4$ 完全溶解，再加入 2 滴 3 % H_2O_2 溶液，如溶液變為深藍色(此深藍色溶液為 CrO_5，是過氧化物，不穩定，可能很快就消失)，即可確定溶液中含有 Cr^{3+}。

5. Ni^{2+}及 Fe^{3+}離子之分離　(參考式(22.11) ~ (22.14))

將第一步所得沉澱之 HNO_3 溶液攪拌，以使沉澱溶解，如有必要，可將離心管在沸水浴中加熱，逐滴加入 6 M NH_4OH 直至溶液對石蕊試紙呈鹼性，此時 Fe^{3+}會再以 $Fe(OH)_3$ 褐色沉澱析出，再加 10 滴 6 M NH_4OH 並攪拌溶液，以使所有 Ni^{2+}形成$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$錯合離子(淺藍色溶液)，離心，並將離心液倒入另一離心管。

6. Ni^{2+}的確定　(參考式(22.15))

將上步驟含離心液之離心管加入 4 滴 1% DMG(丁二酮二肟)，如有玫瑰色沉澱出現，則可確定 Ni^{2+}離子存在。

7. Fe^{3+}的確定　(參考式(22.16)，(22.17))

將步驟 5 所得之沉澱加入 6 滴 6 M HCl 以溶解沉澱，加 2 mL H_2O，攪拌溶液，最後再加 2 滴 0.5 M KSCN，如溶液呈現血紅色，則可肯定含有 Fe^{3+}離子。

8. 未知溶液的分析

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

9. 實驗結束，將確定結果的試管依序排好，經助教檢查完後，將廢液倒入廢液桶。

10. 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。

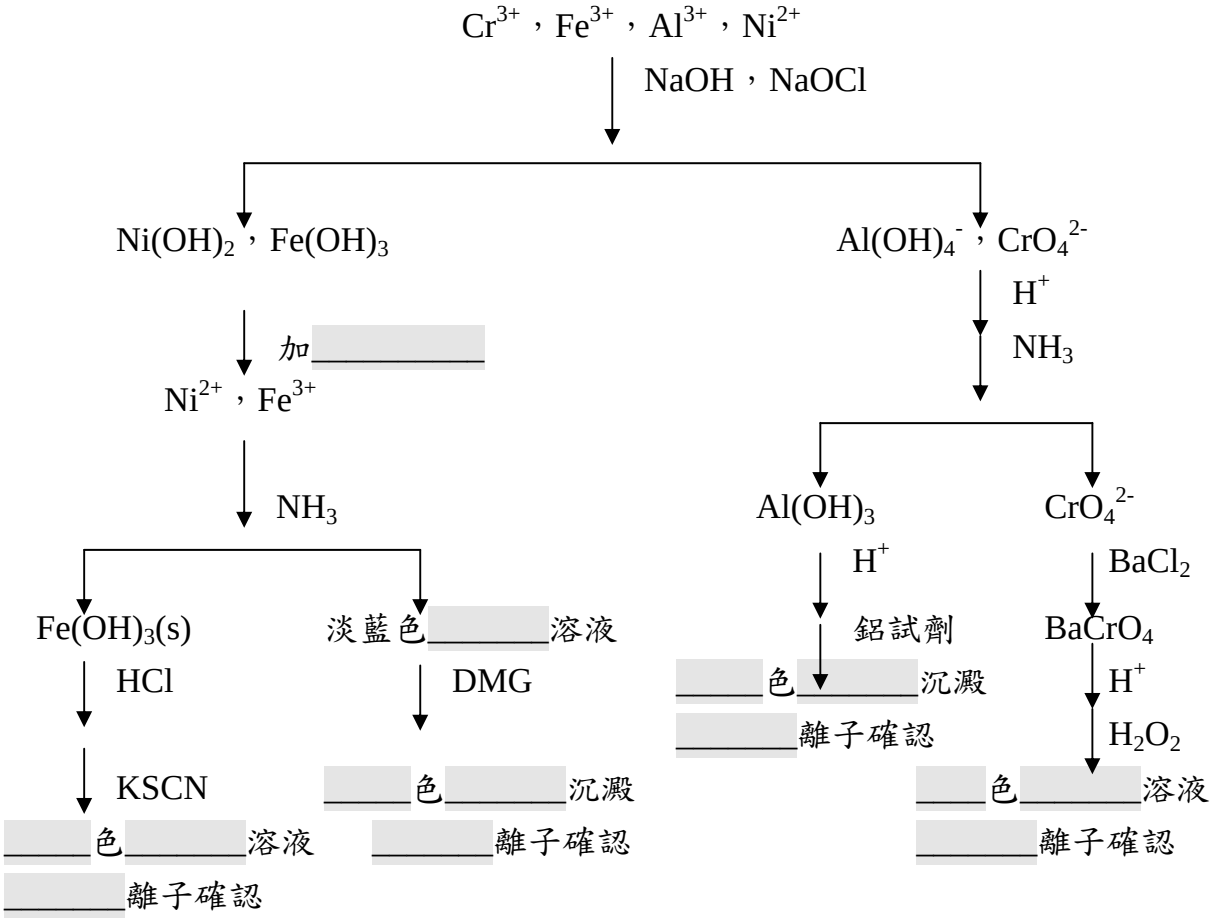
實驗二十二　定性分析 III：第三族陽離子

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. 完成第三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. 完成且平衡下列離子方程式：
   a. Cr^{3+}的確定反應

   b. Al^{3+}的確定反應

   c. Fe^{3+}的確定反應

   d. Ni^{2+}的確定反應

2. 有一可能含有任何第三族陽離子的溶液，當溶液為鹼性時加入 ClO^-後，溶液呈黃色，且生成有顏色的沉澱，而當溶液為酸性時，加入 NH_3 並沒有任何影響，如將有色沉澱溶於硝酸，再加入過量的 NH_3，溶液變為藍色，但無任何沉澱生成。而根據以上資料，溶液中有那些離子存在？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		

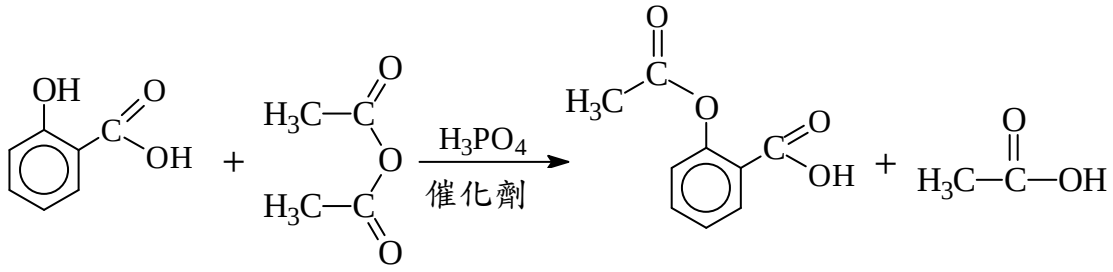
討論

實驗二十三　阿司匹靈及冬青油的合成

目的　　介紹有機合成和一些有關有機化學的實驗技巧。

原理　　A. 阿司匹靈（Aspirin）：

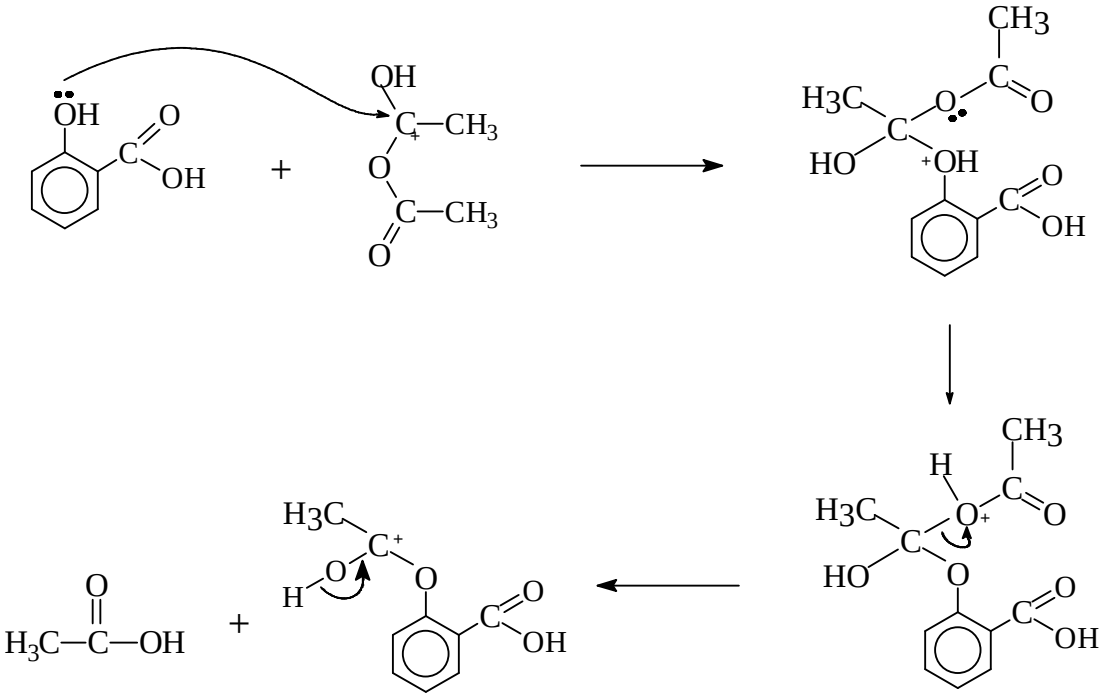
大家所熟知的生理有效止痛劑阿司匹靈(乙醯柳酸或稱乙醯水楊酸)的合成，可藉柳酸（或稱水楊酸）與乙酸酐反應而得。



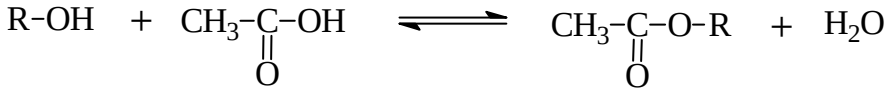
柳酸　　乙酸酐　　阿司匹靈　　乙酸

(當作醇類)　(當作酸類的衍生物)　(乙醯柳酸)

反應機構：



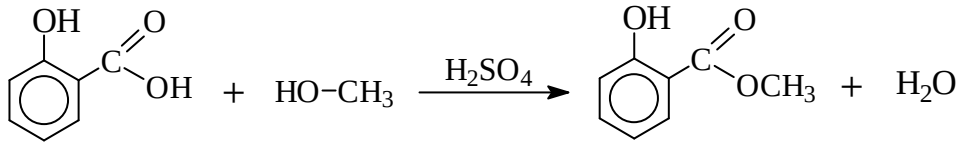
阿司匹靈屬於酯類，故亦可由柳酸與乙酸作用製得。



阿司匹靈是一種固體(熔點 135°C 左右)，可用再結晶法純化。

B. 冬青油（Wintergreen oil）：

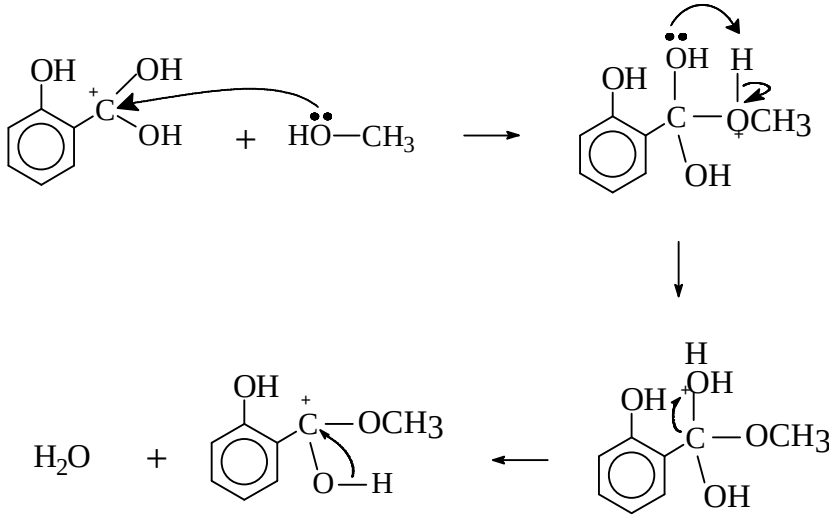
冬青油（柳酸甲酯）為柳酸的另一種酯類；冬青油的合成，可藉柳酸與甲醇反應可得柳酸甲酯（冬青油）。請注意：反應物柳酸具有雙官能基，既為酚也為酸。



柳酸　　甲醇　　冬青油　　水

(當作酸類的衍生物) (當作醇類)　　(柳酸甲酯)

反應機構：



特別技巧

1. 再結晶

再結晶技巧為純化固體最好的方法。選用最小量的合適溶劑，在接近溶劑沸點的溫度下，溶解含不溶雜質的粗產物。趁熱過濾去除雜質，濾液最好能夠慢慢冷卻，可得較純物質的結晶。高溫為飽和溶液，低溫可析出固體結晶。冷卻後，如仍無結晶產生，可用刮勺或玻璃棒在燒杯內部或錐形瓶內表面上緊近溶液處，輕輕刮，誘導結晶析出。

選擇合適的溶劑對提高再結晶效率是一重要因素。一個好的溶劑應具有下列四種特性：

a. 溶劑的溫度係數，須適合溶質與雜質，即要純化的固體，要很容易溶於熱溶劑，但難溶於冷溶劑。

b. 所使用的溶劑必須使雜質在高溫時不溶，以便過濾，或者在低溫時有高溶解度，以免與純化物同時沉澱。

c. 溶劑的沸點不要太高，當純化結晶時，能使溶劑易於蒸發。

d. 溶劑不會與純化物質發生化學反應。

2. 熔點

純固體具有狹窄、明確的熔點，是重要的物理性質。使用簡便的儀器及極小量的純固體可正確的測得熔點。

記錄熔點範圍 A~B℃，其中 A℃為開始熔化的溫度，B℃為全部熔化的溫度。如產物具狹窄的熔點範圍【(B-A)℃=0.5~1.0℃】，即告知我們不必再繼續純化下去。若熔點範圍超過此範圍，則需更進一步純化，含雜質越多，則熔點範圍有越大的差距。

測化合物的熔點範圍，理論上須將試樣緩慢加熱，使每分鐘上升約 1~2℃，如此卻很費時間，最方便的方法是準備兩個測熔點的試樣，第一個試樣可快速加熱每分鐘上升 5~10℃，先測得近似的熔點範圍。然後設法將熔點測定計的溫度，下降至首測的熔點約低 10℃，此時插入第二個含試樣的毛細管，緩慢加熱，即可測出正確的熔點範圍。

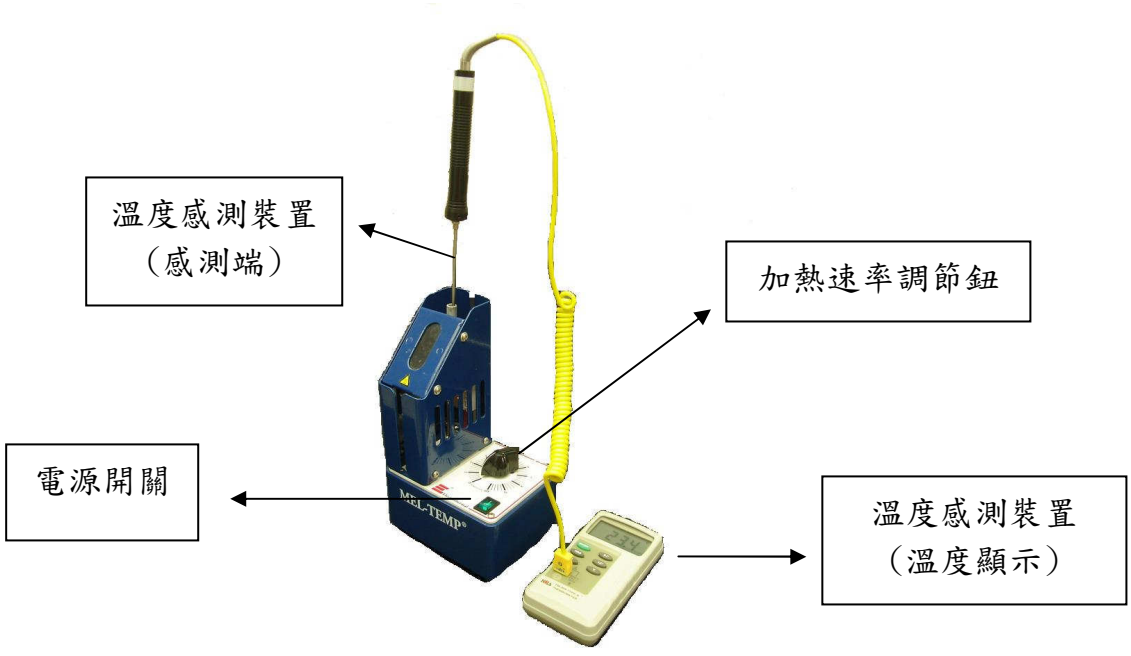


圖 23.1 熔點測定計裝置圖

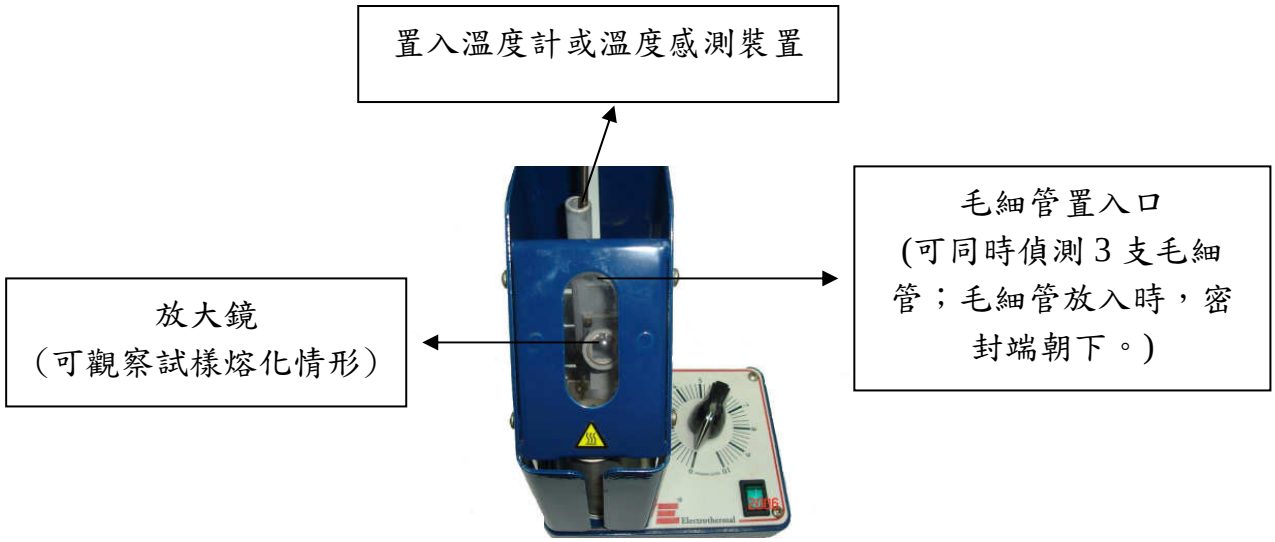


圖 23.2 熔點測定計俯視圖

器材　　燒杯，過濾瓶，布氏（Büchner）白瓷漏斗，抽氣過濾裝置，熔點測定計(含溫度感測裝置)，濾紙，刮勺，玻棒，錶玻璃，毛細管(一端封口)，保鮮膜，恆溫水槽(70℃)，冰浴

藥品　　柳酸，乙酸酐，濃硫酸，濃磷酸（85%），甲醇

實驗步驟

A. 阿司匹靈（儘可能在通風櫃設備下做此實驗）

1. 取 0.5 g 柳酸於 100 mL 燒杯，然後加入 1.5 mL 乙酸酐（以乾燥的量筒取並用保鮮膜蓋住）及 2 滴 85%濃磷酸。攪拌使混合均勻。
2. 在沸水浴內加熱 5 分鐘，並時常攪拌，從水浴中取出，趁熱很小心的加入 7.5 mL 的蒸餾水，繼續加熱、攪拌，直至澄清溶液出現。
3. 再從沸水浴中取出，靜置至室溫（請注意不可直接置入冰浴），然後在冰浴中冷卻、靜置、直至結晶完全。
4. 使用抽氣過濾裝置過濾結晶，並用 5 mL 冰蒸餾水沖洗結晶，此為粗產物。

5. 阿司匹靈的再結晶步驟如下：
   (a)將粗產物刮回原 100 mL 燒杯內，在沸水浴中加熱，慢慢滴入最小量的熱蒸餾水使阿司匹靈的粗產物完全溶解。
   (b)從沸水浴中取出，在室溫下靜置使其慢慢冷卻下來(不可直接用冰浴)，直至純阿司匹靈再度結晶產生。
   (c)利用抽氣過濾過濾產物（濾紙須事先稱重並作記號），用 5 mL 冰蒸餾水洗滌結晶，繼續抽氣使產物乾燥。
   (d)將產物連同濾紙置於乾淨的錶玻璃上，置於烘箱（100℃）烘乾後，取出冷卻至室溫，再稱重，計算產率。
6. 用熔點測定計測出產物阿司匹靈的熔點範圍（A~B℃）並記錄下來。

B. 冬青油

1. 取 0.5 g 柳酸及 2.5 mL 甲醇，置於試管內，加 2 滴濃硫酸溶液。
2. 在 70℃的恆溫水槽或水浴鍋中加熱 2~3 分鐘，以手搧聞試管口，注意氣味的變化，記錄下來。
3. 將阿司匹靈的結晶及冬青油的產物一併交助教檢查，檢查完畢之後，將阿司匹靈的結晶刮入回收瓶回收，濾紙丟棄，冬青油則倒入廢液桶。

實驗二十三　阿司匹靈及冬青油的合成

實驗前問題

學系　　學號　　姓名　　組別　　日期

1. 寫出(1)柳酸 (2)阿司匹靈的結構式並計算其分子量。

(1) 柳酸	(2) 阿司匹靈
結構式：	結構式：
計算分子量：	計算分子量：

2.由 0.638 克柳酸製備阿司匹靈，其最大可能的產量為若干克？

實驗二十三　阿司匹靈及冬青油的合成

實驗報告

學系　　學號　　姓名　　組別　　日期

結果（網底的空格為觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

A. 合成阿司匹靈

柳酸(Salicylic Acid)重	g
濾紙重	g
濾紙+阿司匹靈重	g
阿司匹靈(Aspirin)重	g
阿司匹靈(Aspirin)理論產量 $(= \frac{\text{柳酸重}}{\text{柳酸的分子量(138)}} \times \text{阿斯匹靈的分子量(180)})$	計算過程： g
阿司匹靈實際產率	計算過程： %
熔點範圍	℃

B. 合成冬青油

記錄味道：

討論