

大學叢書

無機化學實習

下 冊

里盛翻而特著
孟 心 如 譯

商務印書館發行

大學叢書



大學叢書委員會

委 員

丁燮林君	王世杰君	王雲五君
任鴻雋君	朱經農君	朱家驊君
李四光君	李建勛君	李書華君
李書田君	李聖五君	李權時君
余青松君	何炳松君	辛樹幟君
吳澤霖君	吳經熊君	周 仁君
周昌壽君	秉 志君	竺可楨君
胡 適君	胡庶華君	姜立夫君
翁之龍君	翁文灝君	馬君武君
馬寅初君	孫貴定君	徐誦明君
唐 鈺君	郭任遠君	陶孟和君
陳裕光君	曹惠羣君	張伯苓君
梅貽琦君	程天放君	程演生君
馮友蘭君	傅斯年君	傅運森君
鄒 魯君	鄭貞文君	鄭振鐸君
劉秉麟君	劉湛恩君	黎照寰君
蔡元培君	蔣夢麟君	歐元懷君
顏任光君	顏福慶君	羅家倫君
	顧頡剛君	

大學叢書
無機化學實習

下 冊

里盛翻而特著
孟心如譯

商務印書館發行

第九章

硫化氫酸

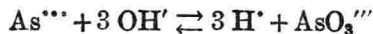
屬於硫化氫酸之金屬有 Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, As, Sb 及 Sn.
是項金屬物之具

1 及 2 價性陰向游子者有 Hg 及 Cu,

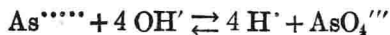
2 價性陰向游子者有 Pb 及 Cd,

3 價性陰向游子者有 Bi.

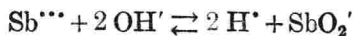
As 及 Sb 皆具 3 及 5 價性, Sn 具 2 及 4 價性. 此三種元素既能生陰向游子, 然與氧素化合又能生陽向游子, 在酸性液中成陰向游子, 在鹼性液中成陽向游子. 故在水溶液中計具次列之平衡式:



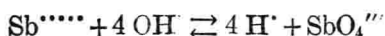
(亞砷酸 Arsenous acid 之陽向游子)



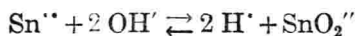
(砷酸 Arsenic acid 之陽向游子)



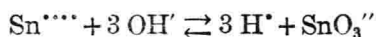
(偏亞銻酸 Meta-antimonous acid 之陽向游子)



(錒酸 Antimonic acid 之陽向游子)



(亞錒酸 Stannous acid 之陽向游子)



(錒酸 Stannic acid 之陽向游子)

H_2S 股中大多數金屬之氯化物及硫酸鹽及全部金屬之硝酸鹽皆具易溶解性；具難溶性者僅有硫酸鉛及氯化鉛；具不溶性者祇有 1 價汞之氯化物(甘汞 Calomel)。硫化氫股諸金屬之氫氧化物、碳酸鹽及硫化物均具不溶性。

因此在分析程序中當以稀鹽酸處理時，能使 1 價汞悉量的，鉛大部份分泌沉澱。將是類沉澱濾去，集獲之液以硫化氫通導乃使剩餘之鉛，2 價汞及本股中其他金屬悉化為硫化物分泌。至屬於硫化銨股諸金屬，因有強酸類 HCl 之存在，將弱酸類如氫硫酸之離解度強行壓低，因此溶液中 S^{--} 之濃度異常弱小，遠不能達到 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 股中諸硫化物，其溶解性本已較易於 H_2S 股諸硫化物者之溶解積，故並不發生分泌作用。一部份硫化物在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中能溶解化為原硫化鹽 (Sulpho-salt) (觀後 II)。由是乃可將硫化氫股分為兩支部

I. 金屬，其硫化物不溶於 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 者；

銅族： Hg, Pb, Bi, Cd, 及 Cu.

II. 金屬，其硫化物能溶於 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 者；

砷族: As, Sb 及 Sn.

I. 具不溶於硫化銨性硫化物之諸金屬族: 銅族

汞——Hg——200.6 (水銀)

存在. HgS 辰砂 (Cinnabar); 在自然界中絕少呈滴狀自然汞之存在.

鹽類. HgCl 甘汞 (Calomel), HgCl₂ 昇汞 (Sublimate).

汞計能成:

一. 亞汞鹽類 (Mercurous salt); Hg 在此種鹽類中具 1 價性. 鹽類皆具雙倍分子量例如 Hg₂Cl₂, Hg₂(NO₃)₂, 多呈白色; 在溶液中具無色 Hg⁺.

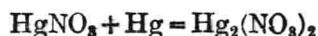
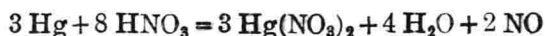
在求簡便起見故以下所書各項亞鹽類之符號仍皆寫成單分子式.

二. 汞鹽類 (Mercuric salt); Hg 在此項鹽類中具 2 價性. 頗易還原為亞汞鹽類, 多呈白色; 在溶液中具 Hg⁺⁺.

金屬汞之溶解性. 汞在電壓列中(觀前第八章鋅節)位於氫素之後, 故不生氫素逸離現象, 不溶於稀酸類, 而祇能溶於具氧化作用之酸類中. 試以汞一滴經溫熱溶於濃 H₂SO₄ 則生 SO₂ 逸離:



受 HNO₃ 之處理溶解更易, 各按處理時所取硝酸或汞之超過量乃生硝酸汞或硝酸亞汞:



在試管中貯以一小滴 Hg 及濃硝酸，溫熱之勿使完全溶解。於是將一部份溶液與未溶解汞傾離，所得溶液可按後述種種方法以測 Hg⁺ 及 Hg⁺⁺ 之反應。

金屬汞之清潔法 汞具易溶解他種金屬性，是項溶液名曰汞齊 (Amalgame) (或名汞合金)。在氣體分析及電化學工作中所用之汞必須於應用之前先將是項雜質悉行除離。粗雜混之汞，得用光滑之紙，製一漏斗形濾紙，尾尖用針刺一小孔執行濾過處理。汞中所含混雜質悉皆附着於紙，呈外表純潔狀之汞則自刺孔洩出。更進一步之清潔法宜用空氣氧素執行氧化處理。以空氣鼓經汞素，則凡諸溶存於汞中之賤金屬悉行氧化為氧化物，汞則並不發生變化。

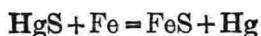
取一約長 1m 具 1—2 cm 穿徑之玻管，兩端各栓一穿有一孔之軟木塞。每孔內各插一約長 10 cm 之小玻管，其一與一吸引唧筒相連接。另一管則接有橡皮管一小段夾一螺旋簧夾，得藉此將管旋閉。大玻管直立式夾於架台，有簧夾之一端置於下方，使管內汞素受強烈之吸引不致帶連吸入唧筒，宜於唧筒與大玻管之間，另附設一吸濾瓶。再則在管下承一大玻筒俾於吸引停止時，藉以蓄集洩落之汞。裝置完畢將簧夾旋閉，上端木塞拔去，以水銀灌入管中。至是復將木塞栓上，開

動吸引唧筒併將簧夾旋棧,使得一平和之空氣流通過水銀,經 24 小時之吸理,一切雜質悉化為灰色物體浮集於汞面,得經濾過(同上)使與汞素相離,是項灰色渣滓用 KCN 溶液處理,則諸雜質悉皆溶解,遺剩之汞得再按上述手續繼續處理。

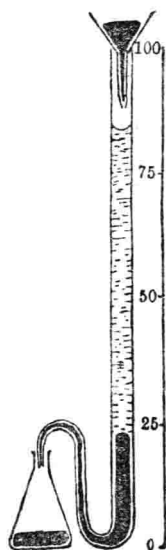
另有一種清潔法,係使水銀與硝酸生密切之接觸,由是一部份化為 HgNO_3 ; 硝酸之本體發生 NO, 與所成 Hg^+ 游子均生氧化作用使汞中雜含之金屬化為氧化物。

按法取一玻製漏斗,其柄管尾端用橡皮管套接一短小引成極細管孔之玻管,以水銀貯入漏斗則能自行逼成細線狀洩出。此漏斗插於一尾端窄細引屈成 U 形之長玻管頂部(觀第二十五圖),長玻管之 U 形尾部中先蓄以淨純之水銀其上貯以 3nHNO_3 , 粗水銀自漏斗逼成細線狀注入長玻管,經過 HNO_3 液層即自生清潔反應,至其既達管底,漸積漸多,至超過 U 形灣度,乃自行擠洩入旁設之乾燥貯器中。

金屬汞之製法。 金屬汞得由辰砂製造之,其法係取辰砂與鐵相和灼熱,乃生次列之複分解反應:



而得金屬汞,經蒸溜乃與 FeS 相分離。



第二十五圖

取 HgS 與計算應需量鐵屑相和，貯於一硬質玻璃製成之曲頸甌中。受器則用一曾經秤準重量之試管。於是經小心的灼熱將 Hg 驅出，溜集於試管中。最後更將曲頸甌壁結凝之汞亦悉行逼溜於試管，然後再秤定其製產量。

汞之預審試驗。

(一) 焰色試驗 無反應。

(二) 熔珠試驗 無反應。

(三) 吹管試驗及蘇打炭桿試驗 因各種汞化合物悉具揮發性故無反應。

(四) 灼管試驗 按法取約 0.1g 受試物貯於一小灼管中在本生焰上徐徐灼熱。

各種汞化合物受灼均昇華於灼管壁部；未加蘇打所生昇華：

白色者為氯化物；

灰色者為各種氧化物；

黑色者為硫化物；

黃色者為碘化物受玻箸之擦磨變呈紅色。

如將受試物與約三倍量蘇打相和在灼管中灼理之，則無論由何種汞化合物悉皆得一灰色金屬鏡。

(五) 膜衣試驗 將本生燈之煤氣及空氣輸送量較正至最高不得過 4cm 之無光焰。在焰尖上約離 1cm 處置一具 $10\text{--}15\text{cm}$ 穿徑，內外兩面悉皆上釉之磁皿，中貯以半容量冷

水用作膜衣附結器。

執行膜衣試驗,取數 mg 受試物質沾附於一約具半段火柴長度及最高不得過 $\frac{1}{4}$ 火柴厚度之濕石棉纖維尖上,以此石棉尖伸入本生焰最高焰尖,受灼則所生氧化物悉揮發凝成膜衣結附於磁皿底部。或則又可用氧化鎂桿以代石棉纖維,然仍須於桿尖固束一石棉簇,藉以沾附受試物。

易還原性金屬於受處理時,如將本生燈之空氣輸入校至雖呈光亮,而並不發生煤煙之焰,則又能使其直接還原為金屬膜衣附集於皿底。然是項金屬膜衣在分析術中,遠不及氧化物膜衣之重要,緣如執行金屬還原及顯微測驗,以應用吹管試驗法益為妥優也。

含氧之汞化合物無論應用氧化物膜衣或金屬膜衣處理法,均得一灰色,由精細汞粒凝集之膜衣。試以此磨擦於薄濾紙條,即能滾結成較大之汞珠得用目力察見矣。

金屬膜衣或氧化物膜衣得按次述方法使其轉化為碘化物膜衣。在一鉑絲環上固繫少數石棉纖維,以之浸入碘素之酒精溶液,在膜衣下灼燃之,則於膜衣上附着少許水狀受碘素作用呈棕色之氫碘酸 (Hydroiodic acid)。最佳更宜以燈焰於稍稍隔遠之處灼熱磁皿裏面,即能將超量之游離碘素灼逸離除。

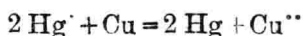
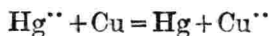
汞之碘化物膜衣呈黃至紅色,蓋實具 HgI_2 1.) 之兩種變

1.) 觀後 Hg^{++} 反應(四)。

態體也。

將是項附有碘化物膜衣之磁皿底坐於一貯有 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之燒杯上，則碘化物又變為硫化物膜衣。Hg 之硫化物膜衣呈黑色 (HgS)。

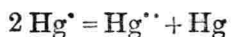
(六) 銅片測證法 少量已溶解之汞化合物得用銅片測證之：



取一約具 1sqcm 之銅片，用 NH_3 或 HNO_3 擦淨，浸入一具弱酸性之汞鹽溶液中，經數小時之浸理，受熱更能促速至數分鐘，則於銅片上發生汞齊作用，附結一灰色膜衣，用布擦磨即生一光亮之金屬鏡。將是項片置於接物玻片上，加以一小粒碘素，覆以錶面玻璃，則先變為黃色，次變為紅色 HgI_2 ，得於顯微鏡下察視之。

Hg^+ 之反應 例如： HgNO_3

Hg^+ 游子往往能分解為 Hg^{++} 及 Hg ：



此種性質，於 HgNO_3 溶液與 H_2S 、 NH_3 及 KI 處理時即可測見（觀次述各條情形）。

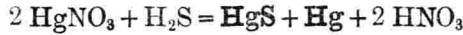
再於多種其他元素，亦能測見其具有是種性質，其中級氧化物體具較不穩定性，至易生互卸氧化級作用而化為一較高及一較低之氧化級物。是項現象往後於相當處將更詳

細述及：

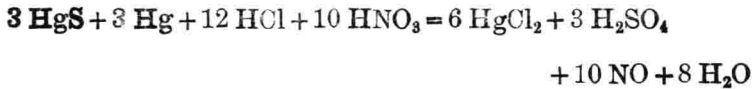


再於陽向游子方面，往後亦可見其有具同樣之反應者。

(一) 硫化汞 生黑色沉澱，不溶於濃 HCl 及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ，能溶於王水 (Aqua regia) 1.) 及硫化鈉：

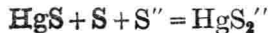
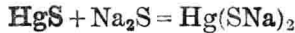


HgS 及 Hg 能溶於王水：

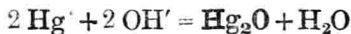
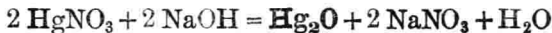


試用逐步反應解釋之！

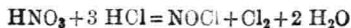
HgS 及 Hg 能溶於超量黃色 Na_2S 化爲原硫化鹽 2.) 而不溶於 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 中。



(二) 苛性鈉液 生黑色沉澱，不溶於超量沉澱劑能溶於酸類。



1.) 王水係由 1 容份濃 HNO_3 及 3 容份濃 HCl 組成之混合酸，以其能生初生之氯及亞硝酰氯 (Nitrosyl Chloride) 故具極強之氧化作用：



2.) 詳情觀後 (II) 原硫化鹽。

(三) 氨 生黑色沉澱,不溶於超量沉澱劑,與稀 HCl 相和
 煮理則生汞素¹⁾分泌作用。



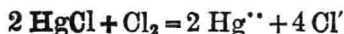
所生沉澱實係一種鹼性汞氨化合物(白色)與汞之混合物也。

最佳之 Hg^+ 及 Hg^{++} 區別反應。

(四) 鹽酸 生白色 HgCl 沉澱,不溶於稀酸類,能溶於熱
 王水,溶解於水度 1:3000000. HgCl 又名甘汞,至其西文名 Calomel
 原來之意義則為美麗黑色之義 ($\chi\alpha\lambda\acute{o}\nu \mu\epsilon\lambda\alpha\varsigma$), 蓋如以
 NH_3 注和能變呈黑色故也。是項黑色之產生係由其解化為
 汞及氨基氯化汞 (Mercuricamido-chloride) 所致:



Hg^+ 之最敏銳反應! 甘汞和王水煮理則生溶解,氧化為
 昇汞 (Sublimate):

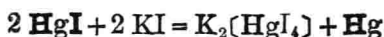


此物在水溶液中仍具極弱之離解性,故其導電性至為微弱。
 貯於硬質試管中加和濃 H_2SO_4 灼理,並不發生氯化氫氣逸
 離,而有 HgCl_2 和同硫酸蒸逸,仍凝集於試管壁之較冷處。

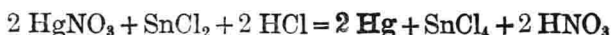
(五) 碘化鉀 生綠色 HgI 沉澱,遇超量之沉澱劑則變

1.) 按諸 Maxwell 氏理論,凡諸分佈極精細之金屬皆具吸收宇宙以太波 (Cosmic ether wave) (光及電) 作用宜呈黑色,是項分泌極精細之金屬汞故即遵守此種理論確呈黑色。

呈黑色 (Hg):

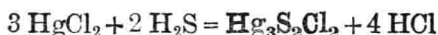


(六) 氯化亞錫 生灰色沉澱, 不溶於稀酸類:



Hg⁺⁺ 之反應 例如 HgCl₂ 或 Hg(NO₃)₂

(一) 硫化氫 生白色漸自棕色變至黑色之沉澱. 能溶於王水及硫化鈉.



Cl-Hg-S-Hg-S-Hg-Cl 係呈白色, 遇 H₂S 變為黑色:

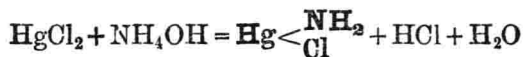


至於王水及 Na₂S 對於 HgS 之作用觀 Hg⁺ 反應.

(二) 苛性鈉液 生黃色 HgO 沉澱, 能溶於酸類.

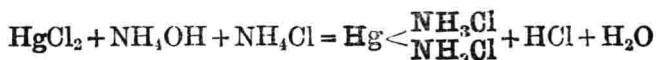
當以 Hg⁺⁺ 與 SO₄^{''} 在中性溶液中相處理, 則生淡黃色鹼性硫酸鹽 (HgSO₄·2HgO) 沉澱.

(三) 氨 生白色沉澱:



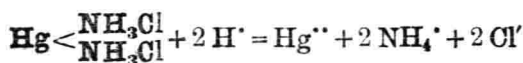
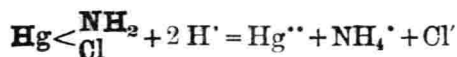
是項沉澱又名“不熔性白色沉澱 (Infusible white precipitate.)”

當有鉅量氯化銨存在時則又生另一種白色沉澱:

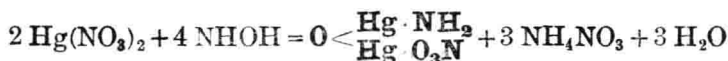


所得沉澱名曰“能熔性白色沉澱 (Fusible white precipitate)”

此兩種沉澱均能溶於酸類

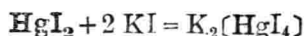


試取亞汞之含氧酸類鹽執行是項反應，則能生一種由 Milon 氏鹽基 $\text{O} \left\langle \frac{\text{Hg} \cdot \text{NH}_2}{\text{Hg} \cdot \text{OH}} \right\rangle$ 衍生所成之黃白色沉澱例如：

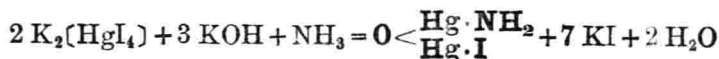


(四) 碘化鉀 生紅色 HgI_2 沉澱，能溶於超量沉澱劑中。 HgI_2 計具兩種變態，當尋常溫度有一種黃色不穩定之變形體及一紅色穩定變形體。受昇華處理先生黃色體，漸自變成紅色體。經擦磨能促速是項變化之速度。

HgI_2 所以能溶解於超量沉澱劑者，以其化為具溶解性錯鹽所致：

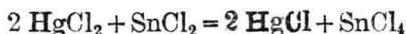


$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 與 KOH 之混合物即為著名之 Nessler 氏試劑，用以測證至微量之 NH_3 ，乃生黃色沉澱：



(五) 氰化鉀 在不過強之溶液中與 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 並不發生沉澱作用。氰化汞 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 實為唯一之水溶解性重金屬氰化物。在水溶液中僅具極弱之離解度。因此由於是種溶液例如經 Ag' 並不發生 AgCN ，再由 OH' 亦不發生 HgO 沉澱。

(六) 氯化亞錫 先生白色,次變灰色之沉澱,不溶於稀酸類:



Hg^{++} 之最敏銳反應!

HgCl 受超量 SnCl_2 之作用則能繼續還原為金屬 Hg , 觀前 Hg^{\cdot} 反應.

鉛——Pb——207.2

存在: PbS 方鉛礦 (Galena); PbCO_3 白鉛礦 (Cerussite); PbSO_4 硫酸鉛礦 (Anglesite).

化合物: PbSO_4 鉛礬 (Lead vitriol); $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 鉛糖 (Sugar of lead); $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 鉛醋 (Vinegar of lead); PbCrO_4 鉻黃 (Chrome yellow); 鉛白 (White lead) 則係鹼性碳酸鹽 (例如 $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$).

氧化物: Pb_2O 一氧化二鉛 (Lead suboxide) 黑色

PbO 密陀僧 (Litharge), 黃色,

Pb_3O_4 鉛丹 (Minium), 紅色,

Pb_2O_3 三氧化二鉛 (Lead sesquioxide), 黃色.

PbO_2 二氧化鉛 (Lead dioxide), 棕黑色.

鉛丹可視為正鉛酸 (Ortho plumbic acid) H_4PbO_4 之二價鉛鹽,

